



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

NÁVRH KALORIMETRU URČENÉHO K CHARAKTERIZACI VLASTNOSTÍ KOMERČNÍCH AKUMULÁTORŮ

DESIGN OF A CALORIMETER TO CHARACTERIZE THE PROPERTIES OF COMMERCIAL BATTERIES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Veronika Gavalierová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

BRNO 2023

Diplomová práce

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

Ústav elektrotechnologie

Studentka: Bc. Veronika Gavalierová

ID: 211225

Ročník: 2

Akademický rok: 2022/23

NÁZEV TÉMATU:

Návrh kalorimetru určeného k charakterizaci vlastností komerčních akumulátorů

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Nastudujte historii a současný vývoj Li-ion akumulátorů a jejich vlastností především s přihlédnutím k teplotním charakteristikám. V teoretické části práce popište princip funkce kalorimetrického měření a možnosti jeho využití v oblasti Li-ion akumulátorů pro stanovování měrných tepelných konstant. V praktické části navrhnete řešení kalorimetru a ověřte jeho funkci pomocí materiálů se známými vlastnostmi. Následně vytvořený kalorimetr použijte k charakterizaci vybraných Li-ion akumulátorů s různým materiálovým složením.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 6.2.2023

Termín odevzdání: 23.5.2023

Vedoucí práce: doc. Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

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

UPOZORNĚNÍ:

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

Abstrakt

Táto diplomová práca je zameraná na štúdium tepelnej kapacity Li-ion článkov, ako celku. V teoretickej časti je obsiahnutá základná problematika danej technológie, základné pojmy a poznatky. Ďalšia kapitola, a to praktická časť sa venuje praktickému meraniu špecifickej tepelnej kapacity batérií, pomocou kalorimetru. Boli skúmané rôzne druhy batérií a taktiež sa zhotovil a popísal väčší kalorimeter. Tento objemnejší kalorimeter sa používal na väčšie pouch batérie.

Kľúčové slová

Akumulátor, Li-ion akumulátor, Batérie, Degradácia, Kalorimeter, Tepelná kapacita

Abstract

This work is focused on the study of the heat capacity of Li-ion cells. The theoretical part contains the basic issues of the technology, basic concepts, and knowledge. The next chapter, the practical part, is devoted to the practical measurement of the specific heat capacity of batteries, using a calorimeter. Various types of batteries were investigated, and a larger calorimeter was also constructed and described. This bulkier calorimeter was used for a larger pouch cell.

Keywords

Accumulator, Li-ion accumulator, Batteries, Degradation, Calorimeter, Heat capacity

Bibliografická citácia:

GAVALIEROVÁ, Veronika. *Návrh kalorimetru určeného k charakterizaci vlastností komerčních akumulátorů* [online]. Brno, 2023 [cit. 2023-04-26]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/152517>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Tomáš Kazda.

Prehlásenie

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

Ako autorka uvedenej záverečnej práce ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tejto záverečnej práce som neporušila autorské práva tretích osôb, obzvlášť som nezasiahla nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobnostných a som si plne vedomá následkov porušenia ustanovení § 11 a nasledujúcich autorského zákona č. 121/2000 Sb., vrátane možných trestnoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovení časti druhej, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brne dňa: 22.05.2023

.....

podpis autora

Pod'akovanie

Ďakujem vedúcemu semestrálnej práce, doc. Ing. Tomášovi Kazdovi, Ph.D. za jeho ochotu a ľudský prístup k celej problematike môjho zadania. Taktiež Ing. Martinovi Mačákovi Ph.D. za konzultácie a odbornú pomoc.

V Brne dňa: 22.05.2023

.....

podpis autora

Obsah

ZOZNAM OBRÁZKOV	9
ZOZNAM GRAFOV	10
ZOZNAM TABULIEK	12
ÚVOD	13
1. ELEKTROCHEMICKÉ ČLÁNKY	14
1.1 PALIVOVÉ ČLÁNKY	14
1.2 PRIMÁRNE ČLÁNKY – BATÉRIE	14
1.3 SEKUNDÁRNE ČLÁNKY – AKUMULÁTORY	14
1.4 HISTÓRIA AKUMULÁTOROV	14
2. LI-ION AKUMULÁTOR	16
2.1 TYPY KONŠTRUKCII LI-ION BATÉRII	16
2.1.1 <i>Cylindrické</i>	16
2.1.2 <i>Prizmatické</i>	17
2.1.3 <i>Gombíkové</i>	18
2.1.4 <i>Pouch</i>	19
2.2 MATERIÁLY ANÓDY A KATÓDY	20
2.3 MATERIÁLY PRE ANÓDU	20
2.4 MATERIÁLY PRE KATÓDU	21
2.4.1 <i>NCA (LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂)</i>	21
2.4.1 <i>LFP (LiFePO₄)</i>	22
2.4.1 <i>LCO (LiCoO₂)</i>	22
2.4.1 <i>NMC (LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂)</i>	23
2.4.1 <i>LMO (LiMn₂O₄)</i>	24
3. KALORIMETRIA	25
3.1 PRENOS TEPLA	25
3.2 TEPELNÁ KAPACITA A MERNÁ TEPELNÁ KAPACITA	26
3.3 ŠPECIFICKÁ TEPELNÁ KAPACITA	27
3.3.1 <i>Spôsob zisťovania špecifickej tepelnej kapacity pri akumulátoroch</i>	27
3.4 KALORIMETRICKÁ ROVNICA	28
3.5 KALORIMETER	29
3.5.1 <i>História</i>	29
3.5.2 <i>Rozdelenie</i>	30
4. PRAKTICKÁ ČASŤ	31
4.1 PRÍPRAVY MERANÍ A MERIACEHO PRACOVISKA	31
4.2 POČIATOČNÉ MERANIA	34
4.3 MERANIE ZNÁMYCH MATERIÁLOV	36
4.4 VÝPOČET	41
4.4.1 <i>Meranie a výpočty oleja Edwards – minerálny olej (termoska)</i>	42
4.4.2 <i>Meranie a výpočty použitého oleja Orlen – 5W-40 syntetický olej (veľký kalorimeter)</i>	45
4.5 MERANIE CYLINDRICKÝCH BATÉRIÍ	48
4.6 MERANIE POUCH BATÉRIÍ	53

5. VÝSLEDKY MERANÍ.....	57
6. ZÁVER.....	59
7. LITERATÚRA.....	60
ZOZNAM SYMBOLOV A SKRATIEK	66
ZOZNAM PRÍLOH.....	67

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obrázok č. 1 - Voltov článok, stĺpec strieborných a zinkových kotúčov preložených vlhkou plstou [6] .	15
Obrázok č. 2 – Konštrukcia cylindrickej Li-ion batérie [11].....	17
Obrázok č. 3 – Prizmická konštrukcia Li-ion batérie [12]	18
Obrázok č. 4 - Gombíkové batérie poskytujú malú veľkosť, väčšinou sú primárne na samostatné použitie. [10]	18
Obrázok č. 5 - Štruktúra lítium-iónovej batérie vreckového(pouch) typu [13].....	19
Obrázok č. 6 – Znázornenie vreckového (laminovaného) článku po nežiadúcom zvýšení vnútorného tlaku [14]	20
Obrázok č. 7 - a) Schematické znázornenie vrstvenej štruktúry a výslednej prítomnosti bazálnych a okrajových rovín; c) Vzorová mikrofotografia SEM označujúca základné a okrajové roviny grafitovej častice. [16]	21
Obrázok č. 8 - Titaničný litný oxid ($Li_4Ti_5O_{12}$), štruktúra typu spinel. [21]	21
Obrázok č. 9 – Sférické častice katódového materiálu NCA slúžiaci na výrobu katódy v lítium iónových batériách [23].....	22
Obrázok č. 10 - Kryštalová štruktúra $LiFePO_4$ (Lithium-železo-fosfát) [24]	22
Obrázok č. 11 - Lítňo-kobaltičitý oxid LCO($LiCoO_2$) [25].....	23
Obrázok č. 12 - (a)Snímok z elektrónového mikroskopu materiálu $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2 \rightarrow LiFePO_4$ (NMC–LFP) v mierke 70:30 veľké čiastočky NMC sú obklopené LFP o veľkosti v rádoch nm (b)detailnejší záber. [26]	23
Obrázok č. 13 - Kryštalická štruktúra spinelu(kubická sústava) $LiMn_2O_4$ (Lithium-mangán-oxid) [27].	24
Obrázok č. 14 – Názorná ukážka troch hlavných spôsobov prenosu tepla	25
Obrázok č. 15 – Termoska predstavujúca bazálny kalorimeter [40].....	29
Obrázok č. 16 – Kalorimeter typu Calvet C80 [42].....	30
Obrázok č. 17 – Ukážka pracoviska pre batériové články 18650, ohrev oleja, termoska.....	31
Obrázok č. 18 – Vyplnenie medzeri medzi jednotlivými nádobami pištoľovou penou Ceresit WhiteTeq	32
Obrázok č. 19 – Vtavo nezaschnutá čerstvo nastriekaná PUR pena, vpravo výsledok na ďalší deň	33
Obrázok č. 20 – Zhotovený objemnejší kalorimeter s termočlánkami typu K.....	33
Obrázok č. 21 – Meranie viskozity laboratórnym viskozimetrom AND Vibro viscosimeter SV-10	34
Obrázok č. 22 – Použité batérie pri meraní ich špecifickej tepelnej kapacity	48
Obrázok č. 23 – Batérie pouch (Grepow) zoskupené a upevnené do jedného bloku	53
Obrázok č. 24 – Pouch batérie s pripevnenými senzormi.	54

ZOZNAM GRAFOV

Graf č. 1 – Zmeny viskozity v závislosti na teplote (olej Edwards - minerálny)	35
Graf č. 2 - Zmeny viskozity v závislosti na teplote (olej 5W-40 Orlen - Syntetický).....	35
Graf č. 3 – Krivka chladnutia bronzu (RG7), kde zelená krivka predstavuje senzor na povrchu materiálu, svetlo modrá teplotu okolia, potom zvyšné krivky predstavujú ostatné snímače rôzne rozložené v oleji.	37
Graf č. 4 – Výsledný graf hodnôt Cp bronzu, oranžová krivka predstavuje známu hodnotu Cp, jednotlivé body predstavujú zistené Cp z meraní. (300 ml oleja)	37
Graf č. 5 - Krivka chladnutia hliníku (6060), kde fialová krivka predstavuje senzor na povrchu materiálu, svetlo modrá teplotu okolia, potom zvyšné krivky reprezentujú ostatné snímače rôzne rozložené v oleji	38
Graf č. 6 – Vynesené výsledky Cp hliníku, oranžová krivka predstavuje známu hodnotu Cp, jednotlivé body predstavujú zistené Cp z meraní. (300 ml oleja)	38
Graf č. 7 - Krivka chladnutia teflónu (PTFE), kde fialová krivka predstavuje senzor na povrchu materiálu, svetlo modrá teplotu okolia, potom zvyšné krivky reprezentujú ostatné snímače rôzne rozložené v oleji	39
Graf č. 8 - Vynesené výsledky Cp teflón, oranžová krivka predstavuje maximálnu hodnotu Cp a modrá zas tú minimálnu, jednotlivé body predstavujú zistené Cp z meraní. (300 ml oleja)	39
Graf č. 9 – Znárodnenie chladnutia oleja v dlhšom časovom okne, svetlomodrá krivka predstavuje teplotu okolia, ostatné potom pokles teploty oleja (Edwards – minerálny)	42
Graf č. 10 – Zobrazenie závislosti tepelnej kapacity použitého oleja (Edwards – minerálny) na zmene teploty	42
Graf č. 11 – Závislosť tepelných strát na teplote (v oleji).....	43
Graf č. 12 – Extrahovaná časť z merania	43
Graf č. 13 – Tepelná závislosť konštanty K_2 (straty)	44
Graf č. 14 - Krivka chladnutia oleju v dlhšom časovom okne, tmavomodrá krivka predstavuje teplotu okolia, ostatné potom pokles teploty oleju (Orlen – 5W-40 syntetický olej)	45
Graf č. 15 - Zobrazenie závislosti tepelnej kapacity použitého oleja (Orlen 5W-40 – syntetický) na zmene teploty	45
Graf č. 16 - Závislosť tepelných strát na teplote (v oleji)	46
Graf č. 17 – Extrahovaná časť z merania chladnutia oleja, Orlen 5W-40 – syntetický.....	46
Graf č. 18 - Tepelná závislosť konštanty K_2 , 5W-40 - syntetický.....	47
Graf č. 19 - Krivka chladnutia batérie (ICR18650-26J Samsung), kde fialová krivka predstavuje senzor na povrchu batérie, svetlo modrá teplotu okolia, potom zvyšné krivky reprezentujú ostatné snímače rôzne rozložené v oleji	49
Graf č. 20 - Namerané hodnoty tepelnej kapacity (Cp) v desiatich meraniach pre cylindrickú batériu Samsung INR18650-29E.....	50
Graf č. 21 - Namerané hodnoty tepelnej kapacity (Cp) v desiatich meraniach pre cylindrickú batériu NCR18650B (MH12210)	51

<i>Graf č. 22 - Namerané hodnoty tepelnej kapacity (C_p) v desiatich meraniach pre cylindrickú batériu Motoma LFP 18650</i>	51
<i>Graf č. 23 - Namerané hodnoty tepelnej kapacity (C_p) v desiatich meraniach pre cylindrickú batériu Samsung INR18650-35E</i>	52
<i>Graf č. 24 - Namerané hodnoty tepelnej kapacity (C_p) v desiatich meraniach pre cylindrickú batériu Samsung ICR18650-26J</i>	52
<i>Graf č. 25 - Namerané hodnoty tepelnej kapacity (C_p) v desiatich meraniach pre cylindrickú batériu Huahui Energy HTC</i>	53
<i>Graf č. 26 - Meranie prebiehajúce vo veľkom kalorimetri, (fialová je senzor pripevnený na batérii), modrá pozdĺž osy x predstavuje okolitú teplotu, ostatné predstavujú teplotu oleja</i>	55
<i>Graf č. 27 – Meranie prebiehajúce vo veľkom kalorimetri, (fialová, tmavomodrá, žltá a oranžová sú senzory pripevnené na batériách), tmavomodrá pozdĺž osy x predstavuje okolitú teplotu, ostatné 3 predstavujú teplotu oleja</i>	55
<i>Graf č. 28 - Namerané hodnoty tepelnej kapacity (C_p) v piatich meraniach pre pouch batériu Grepow</i>	56

ZOZNAM TABULIEK

<i>Tabuľka č. 1 – Hmotnosti, (batéria*)</i>	<i>36</i>
<i>Tabuľka č. 2 – Typy použitých cylindrických batérii s ich parametrami</i>	<i>48</i>
<i>Tabuľka č. 3 – Porovnanie nameraných hodnôt a získaných z literatúry* [44] [45] [46]</i>	<i>57</i>
<i>Tabuľka č. 4 - Porovnanie nameraných hodnôt a získaných z literatúry.....</i>	<i>58</i>

ÚVOD

Dnešná spoločnosť smeruje k obnoviteľným zdrojom, aby sme boli schopní chovať sa k prírode šetrnejšie a viac v symbióze. Energiu, ktorú vytvoríme musíme uschovávať na nutne dlhú dobu, dokiaľ ju nechceme využiť.

Toto sa v prípade elektrickej energie zabezpečuje aj napríklad pomocou batérií. Z týchto dôvodov je potrebné batérie, resp. články poznať a posúvať znalosti a ich vývoj vpred. Rozvoj článkov so sebou nesie ale i mnohé výzvy a teda mnohé možnosti ich skúmania. Tepelná kapacita batérií nás zaujíma najmä z hľadiska návrhu termálnych vlastností a výslednej bezpečnosti. V tejto práci podrobne rozvedieme teoretickú časť o článkoch a kalorimetrii a následne jej praktickú aplikáciu.

Na počiatku práce sa venujeme elektrochemickým článkom a následne v druhej kapitole rôznym typom konštrukcií batérií a materiálov z ktorých sú vyhotovené. Bližšie pojednáme o kalorimetrii, kalorimetroch a špecifickej tepelnej kapacite v tretej kapitole tejto práce.

Posledná kapitola pojednáva o praktickom prevedení základných meraní. Meranie vlastností minerálneho oleja, ktorý sa používa pri niektorých ďalších meraniach so samotným kalorimetrom. Tento kalorimeter sa navrhol a skonštruoval v rámci tejto práce. Meranie vlastností syntetického oleja, ktorý nahradil ten minerálny pre lepšie vlastnosti a to najmä stálosť vlastnej tepelnej kapacity pri zmene teploty. Dotkneme sa taktiež meraní kovových valčekov a valčeku teflónu, ktoré nám poslúžia na kalibráciu a na overenie správnosti našich ďalších meraní s cylindrickými batériami typu 18650. Ku konci kapitoly sa venujeme najrozšírenejším materiálovým typom batérií a ich tepelnej kapacite. Merania prebehli aj na väčších typoch batérií a to pouch od firmy Grepow.

1. ELEKTROCHEMICKÉ ČLÁNKY

Tie sa delia na tri skupiny. Prvou významnou skupinou sú primárne články čo sú batérie, druhou skupinou sú sekundárne články nazývané tiež akumulátory. Posledná skupina sú palivové články. Tieto skupiny si následne rozvedieme v podkapitolách 1.1-1.3.

1.1 Palivové články

Princíp palivových článkov sa zakladá na prevode chemickej energie elektroaktívnych materiálov (palivo a oxidovadlo) priamo na elektrický prúd. Ukrývajú sa za tým aktívne materiály privádzané na elektródy, kde reagujú, pričom sa elektródy nezúčastnia chemickej reakcie. Tieto články môžu byť v prevádzke teoreticky neobmedzenú dobu dokiaľ je privádzané ďalšie palivo. Ich životnosť však nie je v reálnom svete nekonečná a jej dĺžku udáva životnosť elektródy a iontomeničových membrán. Funkcia elektród v elektrochemickej reakcii týchto systémov je iba katalytická, čo je hlavný rozdiel oproti primárnym a sekundárnym článkom. [1]

1.2 Primárne články – Batérie

Taktiež nazývané batérie, sú to články, ktoré majú obmedzené množstvo reaktantov. Čo znamená, že po ich spotrebovaní, teda vybití článku, sú už opätovne nepoužiteľné. [2]

Tieto batérie sú celosvetovo najrozšírenejšie. Využitie nájdú v širokom spektre aplikácií ako napríklad v hračkách, rádiách, CD prehrávačoch a digitálnych fotoaparátach. Zhotovujú sa v mnohých variantoch, pričom najčastejšie sa jedná o chlorid zinočnatý a alkalická batéria. Tieto poskytujú počiatkové napätie 1,55 až 1,7 V, ktoré klesá po použití približne na hodnotu 0,8 V. V prípade lítiových primárnych článkov môžu presahovať napätie 3V [3]

1.3 Sekundárne články – Akumulátory

Tieto akumulátory sa vyznačujú nabíjateľnosťou článku na rozdiel od primárnych článkov. Sú to batérie, ktoré pozostávajú z reverzibilných reakcií článkov, ktoré im umožňujú dobíjať alebo reverzibilne ukladať a opätovne vydávať náboj. [4]

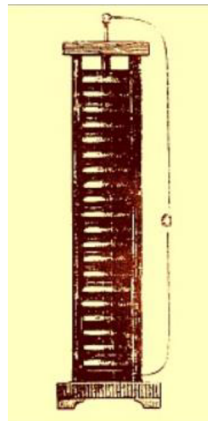
1.4 História akumulátorov

Z archeologických vykopávok sú známe takzvané Bagdadske fľaše pochádzajúce zo starovekej Mezopotámie okolo roku 140 až 225 pred našim letopočtom. Po rekonštrukcii dodávali napätie približne 2 V. [5]

O mnoho rokov neskôr si manželka talianskeho prírodovedca a lekár Luigiho Galvaniho všimla, že pri pitve žaby po dotyku skalpelu so žabacími stehienkami vznikla

kontrakcia svalstva. Tento jav Galvaniho zaujal a predpokladal, že je spôsobený akousi živočíšnou elektrinou.

V historických míľnikoch sa objavil ďalší talian a to fyzik Alessandro Volta. Ten zistil, že javy, ktoré pozoroval Galvani spôsobuje dotyk dvoch rôznych kovov oddelených vlhkou látkou. V Galvaniho prípade to boli už spomínané žabacie stehienka počas svojich pokusov ako „elektrolyt“, ktorý oddeľoval dva rôzne kovy. Volta použil tieto poznatky na zhotovenie prvej batérie vo forme stĺpu vid' obrázok č.1, zostaveného z dvoch rôznych kovov a to konkrétne meď (Cu) a zinok (Zn), tieto kovy oddelil tkaninou napustenou elektrolytom. Na Galvaniho počesť nazval A. Volta svoj článok, ktorý dodnes používame a to galvanický článok.



Obrázok č. 1 - Voltov článok, stĺpec strieborných a zinkových kotúčov preložených vlhkou plstou [6]

Elektrochemické procesy olovených elektród v kyseline sírovej ako prvý pozoroval Wilhelm Jozeph Sinstedden, ale až francúzsky fyzik Raymond Louis Gaston Planté sa v roku 1859 stal tvorcom prvého oloveného akumulátora. Jedna z najtrvácnejších batérií z pohľadu komerčného využitia od doby objavenia, ktorá bola súčasne aj prvým akumulátorom. Dodnes je technológiou používanou na štartovanie väčšiny automobilov so spaľovacím motorom po tom čo prešla úpravou v roku 1868. [5] [7]

Prvé významnejšie zdokonalenie realizovali v roku 1885 profesori Banskej a lesníckej akadémie v Banskej Štiavnici, Štefan Farbaky a Štefan Schenck. Ich akumulátory okrem iného osvetľovali cisársky palác, Viedenskú operu a dostali sa až do USA. [5]

2. LI-ION AKUMULÁTOR

Potreba ľudstva využívať prenosné napájania naďalej podporuje výskum a vývoj pokročilých batériových systémov. Keď sa vezme do úvahy táto potreba, často dodatočný energetický obsah a výhoda prenosnosti to všetko ďaleko prevažuje nad ekonomickou stránkou tejto problematiky.

Toto platilo o technológiách lítiových batérií za posledných tridsať rokov a o systémoch Li-ion batérií, ktoré sa vyvinuli z počiatku vývoja lítiových batérií. Potreba prenosného napájania sa zvýšila kvôli miniaturizácii elektronických zariadení, kde v niektorých prípadoch predstavuje batériový systém až polovicu hmotnosti a objemu napájaného zariadenia.

Lítio-iónová batéria je v súčasnej dobe používaná na mnohé aplikácie vďaka svojim vlastnostiam ako rýchlosť nabíjania, vybíjania a kapacity. Avšak so zvyšujúcou sa hustotou energie lítio-iónových batérií, sa zvyšuje i teplo generované pri jej prevádzke. Tento jav môže mať nepriaznivé účinky na ich životnosť ale i bezpečnosť pri používaní. [8] [9]

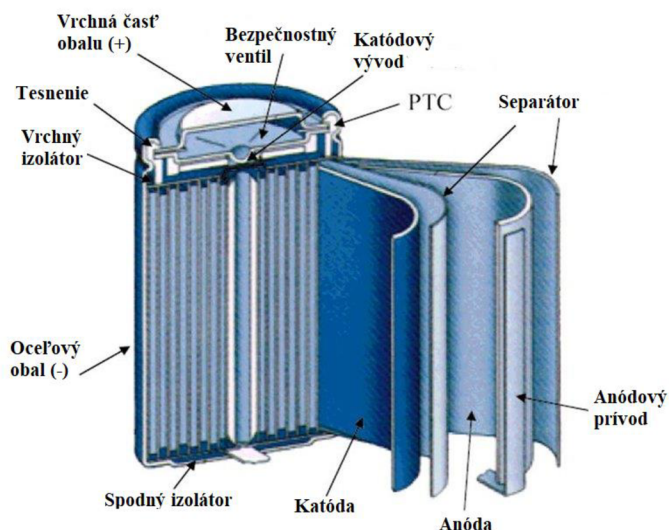
2.1 Typy konštrukcii Li-ion batérii

Pri realizácii a výrobe sa používa niekoľko rôznych prevedení Li-ion akumulátorov. Ich rozdelenie je teda nasledovné: cylindrické, prizmatické, gombíkové a pouch prevedenie.

2.1.1 Cylindrické

Batéria, ktorá má cylindrický teda valcovitý tvar jedným z najbežnejšie používaných štýlov vyhotovenia pre primárne a sekundárne batérie. Výhodou je ľahká výroba a dobrá mechanická stabilita a odolnosť. Valec odoláva vysokým vnútorným tlakom bez toho, aby sa zdeformoval. [10]

Mnoho valcových článkov na báze lítia a niklu obsahuje poistku pracujúcu na princípe pozitívneho tepelného koeficientu (PTC). Pri vystavení nadmernému prúdu sa normálne vodivý polymér zahrieva a stáva sa odporovým, zastavuje tok prúdu a pôsobí ako ochrana proti skratu. Po zabránení skratu sa pomocou PTC ochladí a vráti sa do vodivého stavu. [10]



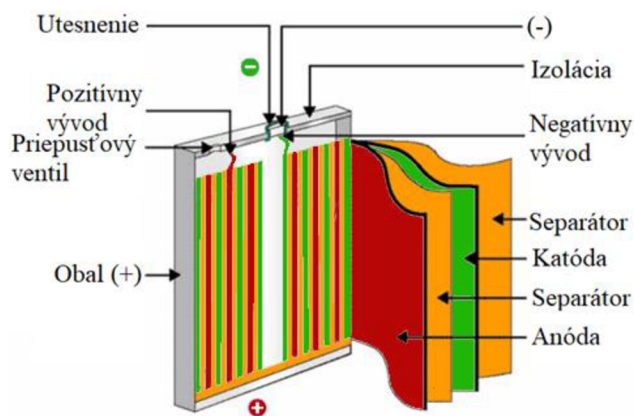
Obrázok č. 2 – Konštrukcia cylindrickej Li-ion batérie [11]

Okrem tepelnej ochrany majú tieto cylindrické články i mechanizmus na zníženie tlaku vo vnútri batérie. Najjednoduchšia konštrukcia využíva membránové tesnenie, ktoré praskne pod vysokým tlakom. Po pretrhnutí membrány môže dôjsť k úniku pár a teda k následnému vyschnutiu. Uprednostňovaným variantom sú opätovne uzatvárateľné tieto vetracie otvory s pružinovým ventilom. [10]

2.1.2 Prizmatické

Článok, ktorý bol predstavený na začiatku 90. rokov, uspokojuje dopyt po tenších variantoch. Má tvar plochého hranolu. Využívajú sa predovšetkým v mobilných telefónoch, tabletoch a notebookoch s nízkym profilom v rozmedzí od 800 mAh do 4000 mAh. Neexistuje univerzálny rozmer, teda každý výrobca si navrhuje vlastný. [10]

Prizmatické články je možné vyhotoviť aj vo veľkých rozmeroch. Články sú zabalené v zváraných hliníkových krytoch, alebo aj v plastových a poskytujú kapacitu presahujúcu 100 Ah. Primárne sa používajú na elektrické pohonné jednotky v hybridných a elektrických vozidlách. [10]



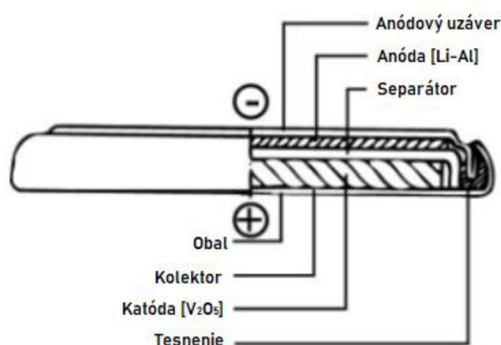
Obrázok č. 3 – Prizmická konštrukcia Li-ion batérie [12]

Prizmický článok batérie vyžaduje na dosiahnutie tlaku pevný obal. Môže sa stať, že nastane nafúknutie resp. vydutie v dôsledku nahromadenia plynov. Je to normálny efekt a preto je potrebné brať do úvahy expanziu, kde 5 mm hrubý článok môže zväčšiť svoju hrúbku až na 8 mm po 500 cykloch. [10]

2.1.3 Gombíkové

Konštrukcia gombíkových batérií sa príliš nepoužíva na sekundárne články, ale temer výhradne pre primárne články. Gombíková batéria, známa tiež ako mincová batéria sa používala najmä v 80. rokoch minulého storočia pre svoj kompaktný dizajn. Používala sa najmä teda v prenosných elektronických zariadeniach. Vyššie napätie sa dosiahlo radením článkov do série. Tieto batérie používali bezdrôtové telefóny či lekárske prístroje. [10]

Najznámejšie použitie je jednoznačne na matičnej doske, ktoré sa využíva doteraz na napájanie BIOSu. Ďalej v náramkových hodinkách .

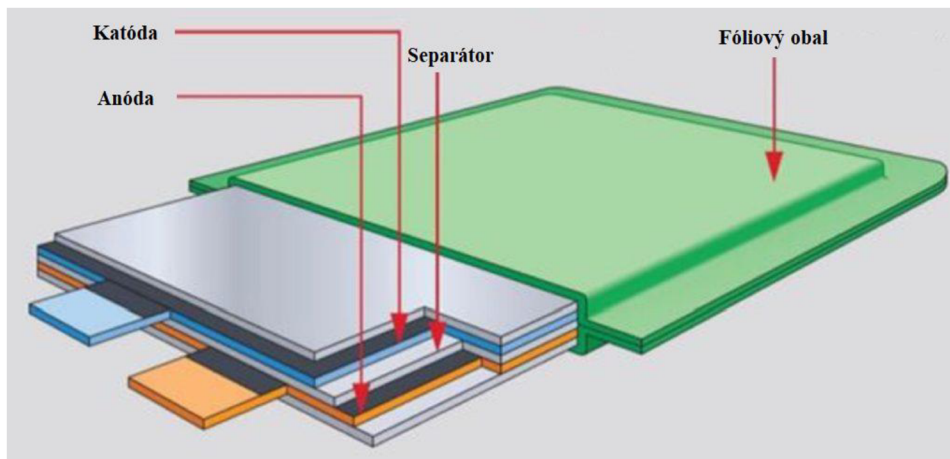


Obrázok č. 4 - Gombíkové batérie poskytujú malú veľkosť, väčšinou sú primárne na samostatné použitie. [10]

V prípade sekundárnych článkov, ktoré využívajú tento tvar nemajú bezpečnostný prieduch a je možné ich nabíjať pomerne pomaly a to za čas 10 až 16 hodín. Čo je pochopiteľne nežiadúce a pretože novšie dizajny požadujú schopnosť rýchleho nabíjania tak sa použitie tohto tvaru vytráca z bežného používania. [10]

2.1.4 Pouch

Už z prekladu názvu vyplýva ako tento článok vyzerá. Taštička resp. vrecko je prekladom pomenovania pouch a jeho konštrukcia je a štruktúra je na obrázku č.4. Ľahké a nákladovo prijateľné vyhotovenie, ale vystavenie vlhkosti a vysokej teplote môže skrátiť životnosť. Pridanie tlaku v malom zásobníku predlžuje životnosť tým, že zabraňuje delaminácii. Pri niektorých použitíach tohto článku je potrebné brať do úvahy zväčšenie 8%–10% počas 500 cyklov. Veľké články fungujú najlepšie pri ľahkom zaťažení a miernych dobách nabíjania. Vreckový batériový článok rastie na popularite a slúži podobným aplikáciám ako už skôr spomínaný prizmatický článok.



Obrázok č. 5 - Štruktúra lítium-iónovej batérie vreckového(pouch) typu [13]

Pouch teda najefektívnejšie využíva priestor a dosahuje 90%-95% účinnosť balenia, čo je najvyššia hodnota medzi batériami. Eliminácia robustného kovového krytu znižuje váhu, ale článok potrebuje podporu a mierne zväčšený priestor vyhradený pre umiestnenie batérie, kvôli zväčšovaniu objemu. Vrecká sa používajú v spotrebiteľských, vojenských a automobilových aplikáciách. [10]

V dôsledku hromadenia plynov vo vnútri článku bez možnosti úniku, môže dôjsť k prudkému celkovému zväčšeniu vid'. obrázok č.5. Pri dizajne článkov s veľkým rozmerom vaku dochádza k menšiemu zväčšeniu. Plyny obsahujú hlavne CO₂ (oxid uhličitý) a CO (oxid uhoľnatý). [10]



Obrázok č. 6 – Znárodnenie vreckového (laminovaného) článku po nežiadúcom zvýšení vnútorného tlaku [14]

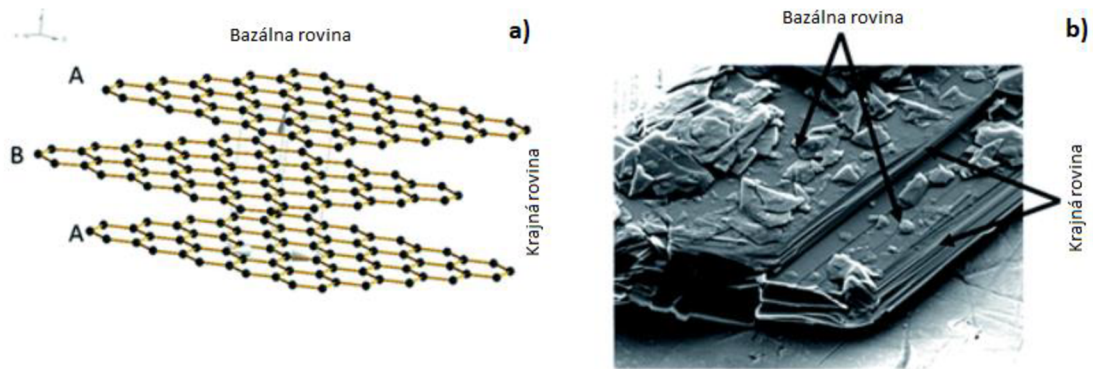
2.2 Materiály anódy a katódy

Na fyzické držanie elektródy pohromade sa pridáva spojivo. V týchto prípadoch elektrochemická reakcia môže nastať iba v tých bodoch, kde sa môže stretnúť aktívny materiál a elektrolyt. Väčšina elektród má teda komplexne pórovitú štruktúru kompozitu. Elektrolyt používaný v Li-ion akumulátoroch obsahuje lítne soli ako sú napríklad LiPF_6 (lithium hexafluorofosfát) alebo LiBOB (lithium bis(oxalato)borát) rozpustené najčastejšie v rozpúšťadlách na báze karbonátov akými sú EC (ethylen karbonát) či DMC (dimethyl karbonát) [15]

2.3 Materiály pre anódu

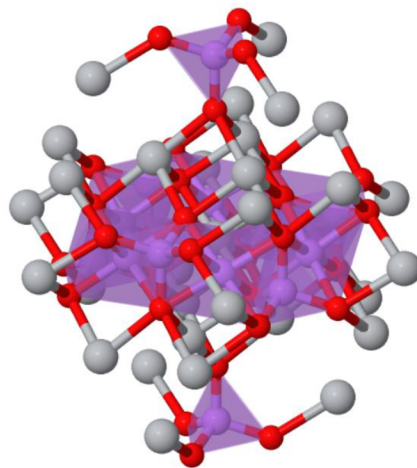
Najčastejšie materiály pre anódu sa udávajú Li_xC_6 – Grafit a $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – Lítium titan oxid (LTO). Pri prvom materiály sa tvoria interkalačné zlúčeniny lítia s grafitom. Vrstva SEI (Solid Electrolyte Interface) alebo medzivrstva pevného elektrolytu je súčasťou lítium-iónových batérií: Vzniká v prvých elektrochemických reakciách iónov lítia so zápornou elektródou, kde reaguje časť iónov s elektrolytom a následne sa vytvorí pasivačná iónovo vodivá vrstva na rozhraní elektróda-elektrolyt. Pri teplotách od 70 °C do 100 °C dochádza k rozkladu tejto vrstvy (nastáva exotermická reakcia). [16] [17]

Grafit sa v tejto aplikácii využíva jednak syntetický, ale i prírodný. Má nízky potenciál delithiácie 0,1 V vs. Li/Li^+ a vysokej (teoretickej) gravimetrickej kapacity a to 372 mAh/g. [16]



Obrázok č. 7 - a) Schematické znázornenie vrstvej štruktúry a výslednej prítomnosti bazálnych a okrajových rovín; c) Vzorová mikrofotografia SEM označujúca základné a okrajové roviny grafitovej častice. [16]

V prípade druhého materiálu používaného pre anódu sa lítiové ióny privádzajú na oktaedrické miesta. Titaničitán lítny má veľmi vysokú stabilitu kapacity vďaka jeho štruktúre pre predstavu si udrží 99% kapacity aj po 100 cykloch. Pri komerčných článkoch sa však predpokladá životnosť presahujúca 10000 cyklov. Napätie je ~1,55 V vs. Li/Li⁺ pričom gravimetrická hustota energie pri komerčnom článku je 50–80 Wh/kg. Teoretická kapacita LTO je 175 mAh/g. [18] [19] [20]



Obrázok č. 8 - Titaničný lítny oxid (Li₄Ti₅O₁₂), štruktúra typu spinel. [21]

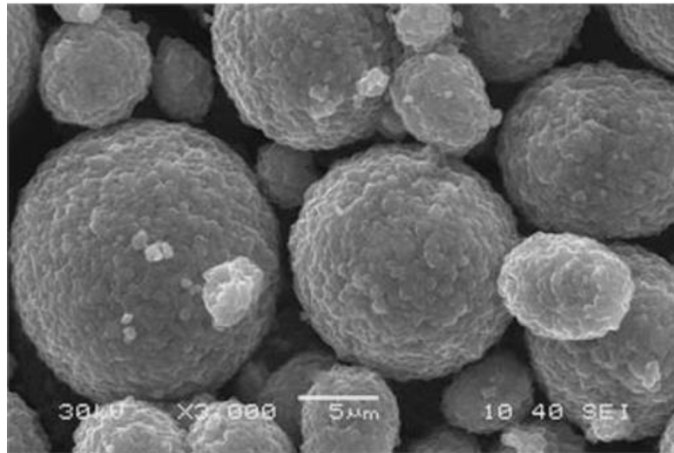
2.4 Materiály pre katódu

V prípade katódových materiálov sa používa niekoľko typov štruktúr, ktoré budú popísané v nasledujúcich riadkoch tejto podkapitoly.

2.4.1 NCA (LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂)

Jedným z často používaných je NCA (LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂), pričom jeho nominálna hodnota napätia je 3,6 V pričom typické použitie sa pohybuje v rozmedzí od 3 V na článok až po 4,2 V na článok. Má dlhú kalendárnu životnosť a taktiež vysokú kapacitu 200 mAh/g. Uvádza sa však, že kapacita môže klesať pri zvýšenej teplote okolo 40 °C až 70 °C v

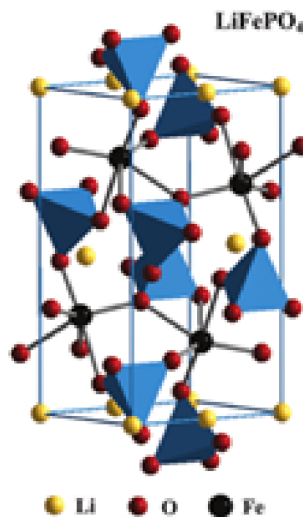
dôsledku rastu rozhrania tuhých elektrolytov (tzv. pevná elektrolytová interfáza) a rastu mikrotrhliniek na hraniciach zŕn materiálu. [22]



Obrázok č. 9 – Sférické častice katódového materiálu NCA slúžiaci na výrobu katódy v lítium iónových batériách [23]

2.4.1 LFP (LiFePO₄)

Z ďalších používaných materiálov je LiFePO₄. Výhodou je najmä dostupnosť materiálov z ktorých sa vyrába, ale i jeho štruktúrna stabilita. Hlavné slabiny tejto katódy je jej relatívne nízky potenciál je voči lítiu 3,45 V, i keď sa často uvádza len 3,4 V. Teoretická kapacita je 170 mAh/g. Nominálna hodnota napätia je 3,3 V pri komerčnom článku je bežné rozpätie použitia je od 2,5 do 3,65 V na článok. [22] [19]

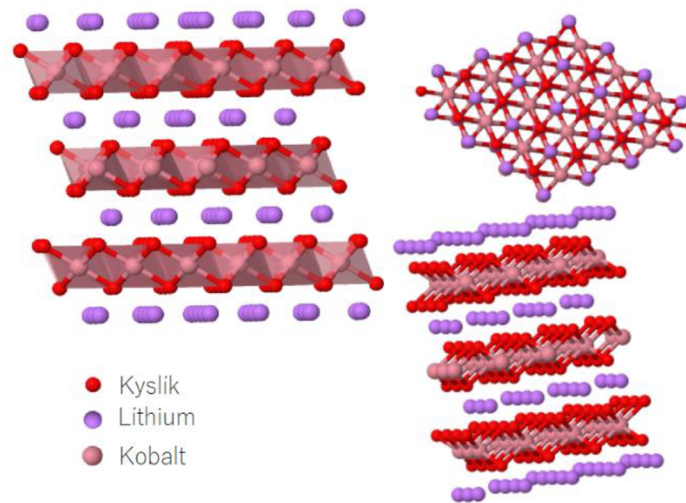


Obrázok č. 10 - Kryštálová štruktúra LiFePO₄(Lithium-železo-fosfát) [24]

2.4.1 LCO (LiCoO₂)

LCO (LiCoO₂) je veľmi atraktívny materiál práve vďaka svojej relatívne vysokej teoretickej kapacite 274 mAh/g, vysokej teoretickej objemovej kapacite 1363 mAh/cm³,

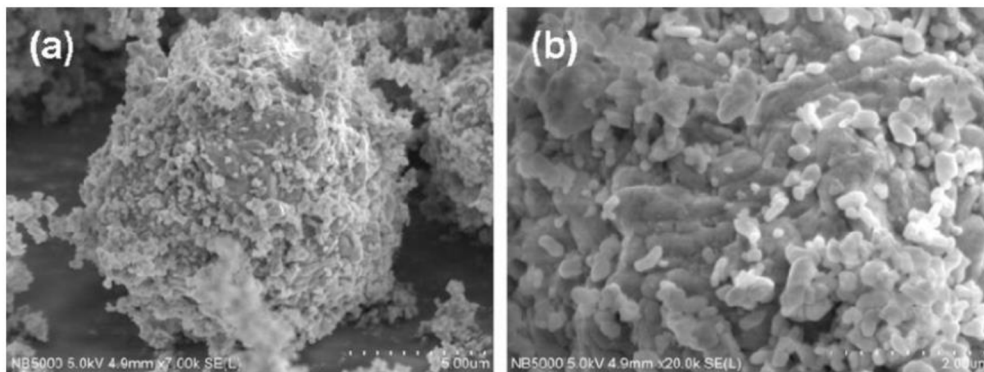
nízkemu samovybíjaniu, vysokému vybíjaciemu napätiu 3,88 V vs. Li/Li⁺. Nevýhodou LCO je pomerne krátka životnosť a nízka tepelná stabilita. Táto zvýšená tepelná nestabilita sa týka exotermického uvoľňovania kyslíka pri zahrievaní katódy oxidu lítneho nad určitú teplotu. Toto má za následok reakciu, pri ktorej môže článok dokonca aj vzplanúť. [22] [19]



Obrázok č. 11 - Lítčno-kobaltický oxid LCO(LiCoO₂) [25]

2.4.1 NMC (LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂)

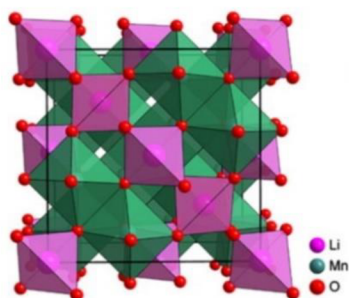
Najčastejšie používaným katódovým materiálom je v súčasnosti NMC (LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂), ktorý vychádza z LCO a určitá časť Co je nahradená Ni a Mn. Teoretická kapacita tohto materiálu sa uvádza 274 mAh/g, dosiahnuteľná kapacita je ale podstatne nižšia pohybujúc sa nad 150 mAh/g. Kapacita narastá s klesajúcim množstvom použitého Co a rastúcim množstvom Ni. Má však dobrú stabilitu cyklu aj pri teplotách okolo 50 °C. Nominálna hodnota napätia pre materiál NMC je 3,7 V pričom bežné napäťové použitie sa pohybuje od 3 V až po 4,2 V na článok. [19] [22]



Obrázok č. 12 - (a) Snímok z elektrónového mikroskopu materiálu LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂→LiFePO₄ (NMC-LFP) v mierke 70:30 veľké čiastočky NMC sú obklopené LFP o veľkosti v rádoch nm (b) detailnejší záber. [26]

2.4.1 LMO (LiMn₂O₄)

LMO (LiMn₂O₄) jeho štruktúra je v tvare spinelu a tá zlepšuje samotný tok iónov v katóde. Táto vlastnosť zaručuje takto zhotovenej elektróde nižší vnútorný odpor. Takýto tvar vnútornej štruktúry má za následok aj dobré tepelné vlastnosti resp. tepelnú stabilitu čo má za následok aj zvýšenú bezpečnosť. Teoretická kapacita LMO sa pohybuje na hodnote 148 mAh/g. Nominálna hodnota napätia 4 V, pričom väčšinou pracuje na rozhraní od 3 V až po 4,2 V na článok. [19] [22]



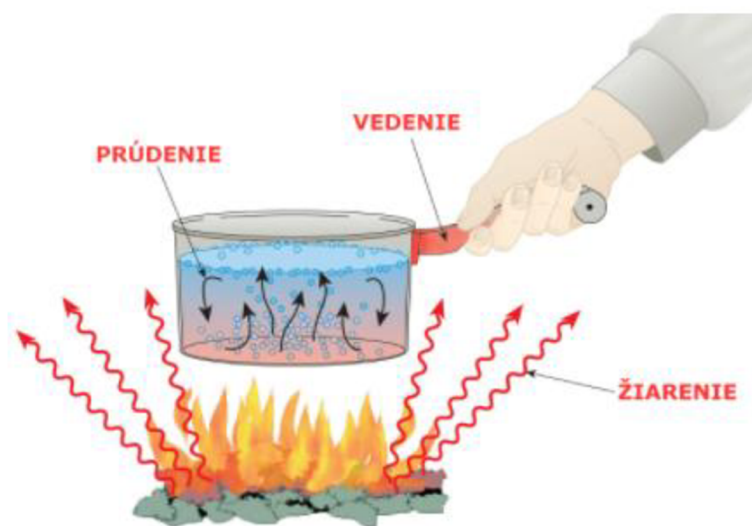
Obrázok č. 13 - Kryštalická štruktúra spinelu (kubická sústava) LiMn₂O₄ (Lithium-mangán-oxid) [27]

3. KALORIMETRIA

Kalorimeter je zariadenie používané na meranie tepelného toku, chemickej reakcie alebo fyzikálnej zmeny. Proces merania tohto tepla sa nazýva kalorimetria. Základný kalorimeter pozostáva z tepelne odizolovanej kovovej nádoby s vodou nad telesom produkujúcim teplo, v ktorej sa teplomerom meria zmena teploty vody. Existuje však mnoho typov zložitejších kalorimetrov. [28]

3.1 Prenos tepla

Vedenie je prenos energie resp. tepla po materiáli. Molekuly teplejšieho materiálu kmitajú rýchlejšie, teda majú vyššiu energiu a rozhýbavajú susedné pomalšie kmitajúce teda im odovzdávajú svoju energiu. Deje sa to tak dlho, pokiaľ sa energia všetkých častíc nevyrovná, kedy nastáva rovnovážny stav. Poznáme rôzne dobré vodiče tepla, pričom kovy patria medzi látky, ktoré sa vyznačujú dobrou tepelnou vodivosťou. Menovite z kovov to je striebro, meď, hliník, mosadz. [29] [30]



Obrázok č. 14 – Názorná ukážka troch hlavných spôsobov prenosu tepla

Prúdenie zastupuje prenos tepla v tekutine alebo v plynách. Princíp spočíva v zmene hustoty jednotlivých látok, táto zmena nastáva pri zmene ich teploty. Pri nútenom prúdení na hustote nezávisí. Keďže majú na rôznych miestach rôznu teplotu a teda i hustotu, dôjde k prirodzenému prúdeniu čo má za následok svojvoľné miešanie a tým sa teploty vyrovnávajú. Takýto jav možno pozorovať bežne v každodennom živote. Napríklad pri príprave jedla, s hrncom vody, ktorú ohrievame. Hustejšia (chladnejšia) voda padá ku dnu hrnca, kde dostane tepelnú energiu a opäť sa stáva redšia. Následne ju nahradí opäť hustejšia voda z povrchu a tak nastáva cirkulácia (prúdenie) kvapaliny. Podobne sa ohrieva vzduch v okolí radiátora, čím vzniká cirkulácia vzduchu v miestnosti. [29]

Prestup tepla sálaním (žiarením) je markantne odlišné od skôr spomínaných spôsobov. Pri sálaní sa teplo šíri vo forme elektromagnetického žiarenia. Aby takáto forma prenosu energie fungovala, nepotrebuje žiaden mediátor teda je možné ho preniesť aj cez vákuum. I naše zmysly takéto sálavé teplo môžu zachytiť. Síce ju nemožno pozorovať voľným okom, avšak naše nervové zakončenia a pokožka ju vnímajú. Najlepšie si tento fakt uvedomíme počas chladnejších mesiacov v roku kedy na nás zasvieti slnko a teplo, ktoré nám dodá cítime okamžite. [29]

3.2 Tepelná kapacita a merná tepelná kapacita

Tepelnú kapacitu C , pre všeobecné podmienky definujeme vzťahom (3.1).

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (3.1)$$

, kde Q je teplo telesu dodané alebo odobrané, a T je teplota

Hodnota tepelnej kapacity závisí od toho, či sa teplo pridáva pri konštantnom objeme, konštantnom tlaku. Namiesto definovania celého súboru molárnych tepelných kapacít sa zamerajme na C_V , tepelnú kapacitu pri konštantnom objeme a C_P čo je kapacita pri konštantnom tlaku. [31]

Vzťah udávajúci kapacitu pri konštantnom tlaku je udaný nasledovne:

$$C_p = \left(\frac{\delta U}{dT}\right)_V + \left[\left(\frac{\delta U}{dV}\right)_T + p\right] * \left(\frac{\delta V}{dT}\right)_p \quad (3.2)$$

, kde U je vnútorná energia, V je objem, p tlak a teplotu T .

Tepelná kapacita telesa závisí na jeho hmotnosti, chemickom zložení, vnútornej stavbe a na podmienkach, za akých teleso teplo prijíma. [32]

Teplo dodané telesu môžeme vyjadriť pomocou prvého termodynamického zákona:

$$\delta Q = dU + p dV = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV\right] + p dV \quad (3.3)$$

, kde Q teplo, U je vnútorná energia, V je objem, p tlak a teplota T .

Tepelná kapacita C je úmerná hmotnosti m telesa, a preto sa zavádza merná tepelná kapacita (3.4) látky, z ktorej je uvažované teleso. Označuje sa malé c a jej jednotkou je $[J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}]$. [32]

Merná tepelná kapacita pevných látok leží medzi $10^2 J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ až $10^3 J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$. V prípade kvapalín sú v priemere o jeden rád vyššie a dosahujú najvyššie hodnoty u vody ($4,182 kJ \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ pri $20^\circ C$). Plyny majú pri izbovej teplote a za stáleho tlaku, mernú tepl. kapacitu rádovo $10^2 J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ až $10^3 J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$. [32]

$$c = \frac{1}{m} * \frac{\partial Q}{\partial T} \quad (3.4)$$

, kde m je hmotnosť, Q teplo a T teplota.

3.3 Špecifická tepelná kapacita

Špecifická tepelná kapacita batérie je základným parametrom pre termálny návrh litno-iónových batérií avšak výrobcovia ju vo všeobecnosti neuvádzajú. Nerovnomerné rozloženie teploty batérie vedie k nekonzantnosti vnútorného odporu, kapacity atď., čím sa zníži výstupné napätie a zmení sa kapacita batérie čo je nežiadúce. Hlavné dôvody nežiaducich účinkov zmeny vnútorného odporu spočívajú najmä v skrátaní životnosti batérie, jej bezpečnej prevádzky (riziko poruchy) a funkčnosti.

Špecifická tepelná kapacita vlastne vyjadruje množstvo tepla, ktoré musíme telesu dodať aby došlo k zvýšeniu jeho teploty o 1 °C. [33]

Na určenie špecifickej tepelnej kapacity sa môžu použiť zariadenia ako sú napríklad azda najznámejšie kalorimetre, ktoré sú pri kúpe nového zariadenia do laboratória naozaj nákladné. Zatiaľ čo naša metóda vyžaduje iba jednoduché zariadenie, ktoré je jednoduché zhotoviť a najmä za nízkych nákladov.

3.3.1 Spôsob zisťovania špecifickej tepelnej kapacity pri akumulátoroch

Niektoré články udávajú, spôsob zisťovania mernej tepelnej kapacity každého komponentu vo vnútri batérie a potom použili vážený súčet každej zložky na výpočet výslednej hodnoty špecifickej tepelnej kapacity batérie. Táto metodika je však nepresná a nepoužiteľná pre prax, nakoľko si vyžaduje dekonštrukciu batérového článku a chemickú detekciu materiálov. [34]

Vhodnejšie sa javia iné možnosti zisťovania špecifickej tepelnej kapacity batérie. Napríklad výsledky mernej tepelnej kapacity z prietokových akceleračných kalorimetrov sa pri meraní vzoriek skutočne blížili zisteným hodnotám z certifikovaných laboratórných kalorimetrov. Hmotnostne vážený priemer je možné vypočítať ako celkovú špecifickú tepelnú kapacitu batérie podľa hustoty, objemu a špecifickej tepelnej kapacity každého materiálu batérie:

$$\rho C_p = \frac{\sum_i \rho_i c_i v_i}{\sum_i v_i} \quad (2.1)$$

kde ρ , ρ_i je hustota článku a materiálov, C_p , c_i je merná tepelná kapacita, v_i je objem zložiek.

Tento spôsob však vyžaduje presné hodnoty hmotnosti a špecifickej tepelnej kapacity pre všetky zložky v článku. Zvyčajne to znamená deštruktívne rozobrať batériu. [35]

Metóda rovníc tepelnej bilancie vlastne vyjadruje rýchlosť nárastu teploty v procese vybíjania lítno-iónových batérií bola určená rýchlosťou generovania tepla samotnou batériou a rýchlosťou sárania (rozptylu) a prúdenia tepla do vzduchu. Bola stanovená rovnica tepelnej bilancie vid'. (2.2). Kde, R_0 označuje vnútorný odpor batérie, i_B označuje vybíjací prúd, Q_{strata} označuje straty do okolia; h je koeficient prestupu tepla, s označuje povrch batérie. Tento model však používa model vnútorného odporu na výpočet výhrevného výkonu batérie a ignoruje reverzibilný tepelný výkon generovaný polarizačným efektom atď., takže dochádza k chybám. [36]

$$\begin{cases} mC_p \frac{\partial T}{\partial t} = R_0 i_B - Q_{strata} \\ Q_{strata} = h * s * (T - T_{amp}) \end{cases} \quad (2.2)$$

Stručne povedané, existujú dve hlavné kategórie metód na určenie špecifickej tepelnej kapacity batérie. Jedna z nich je závislá na použití ďalšieho zariadenia ako napríklad kalorimeter. Druhým je vývoj tepelného modelu schopný kompenzovať tepelné straty.

Popíšme si izotermický kalorimeter s prúdením horúceho vzduchu okolo vreckovej (pouch) batérie a to 14 Ah LFP, ktorá je vlastne umiestnená medzi dva izotermické tepelné zdroje v podstate ako sendvič. Zvyšok sústavy je izolovaný. Medzi článkom a výmenníkmi tepla sú umiestnené vysoko citlivé termočlánky, ktoré majú za úlohu zmerať teplo absorbované skúmaným článkom. Prostredníctvom tejto metódy je možné celkom presne zmerať tepelnú kapacitu. Komerčne predávané certifikované laboratórne kalorimetre sú však extrémne drahé, zvyčajne stojí viac ako 110 000,00 €. [37] [38]

3.4 Kalorimetrická rovnica

Nech tepelne izolovaná nádoba s kvapalinou pojme teleso o hmotnosti m_1 , ktorého počiatočná teplota je t_1 a tepelná kapacita c_1 . Aj samotná kvapalina má nejakú hmotnosť, tá sa určuje z pravidla z 1 ml a označme si ju m_2 . Má taktiež svoju teplotu t_2 i mernú tepelnú kapacitu c_2 . [39]

Pri tepelnej výmene by nemalo dochádzať k zmene skupenstva ani jedného materiálu podieľajúceho sa na výmene tepla. Nádoba by mala byť taktiež chemicky odolná a taktiež dostatočne tepelne odolná.

Výmena tepla v kalorimetri bude prebiehať dovtedy kým sa energie resp. teploty telies nevyrovnajú, teda nastane rovnovážny stav. Zákon zachovania energie udáva, že úbytok vnútornej energie telesa je rovnaký ako prírastok vnútornej energie kvapaliny. Z čoho vyplýva, že celková vnútorná energia v tepelne izolovanej sústave (kalorimeter) je stála. [39]

Teda teplo Q_1 sa bude rovnať teplu Q_2 , kde $Q_1=m_1\cdot c_1\cdot(t_1-t)$ je teplo, ktoré odovzdá teleso a $Q_2=m_2\cdot c_2\cdot(t-t_2)$ je teplo, ktoré prijme kvapalina v danej tepelne izolovanej sústave. Platí tzv. kalorimetrická rovnica, kde sa obe teploty dajú do rovnosti teda, $m_1\cdot c_1\cdot(t_1-t) = m_2\cdot c_2\cdot(t-t_2)$, ktorá sa môže v závislosti na podmienkach a konkrétnych prípadoch líšiť. [39]

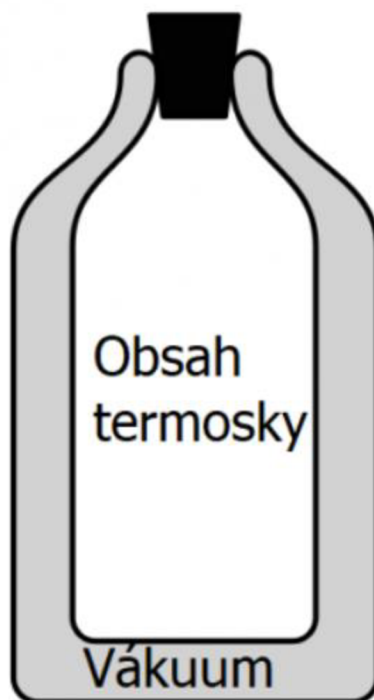
Zhrnutie znie nasledovne: Teplo odovzdané jedným telesom (samozrejme tým teplejším) druhému, je rovnaké ako teplo, ktoré druhé teleso (to chladnejšie) prijme.

Meranie už spomínanej tepelnej kapacity sa číni za pomoci tepelne izolovaného prístroja, teda kalorimetru. V nádobe sú umiestnené tepelné senzory (najčastejšie typu - K) a v ideálnom prípade aj prípravok na miešanie kvapaliny dnu v kalorimetri. [39]

3.5 Kalorimeter

3.5.1 História

Prvé kalorimetre boli postavené na základe konceptu latentného tepla Josepha Blacka, ktorý bol predstavený v roku 1761. Využíval sa v ňom ľad. Antoine Lavoisier zaviedol termín kalorimeter v roku 1780 na označenie prístroja, ktorý používal na meranie tepla z dýchania morčiat, ktoré sa používalo na roztápanie snehu. V roku 1782 Lavoisier a Pierre-Simon Laplace experimentovali s ľadovými kalorimetrami, v ktorých sa teplo potrebné na roztopenie ľadu dalo použiť na meranie tepla z chemických reakcií. [28]



Obrázok č. 15 – Termoska predstavujúca bazálny kalorimeter [40]

3.5.2 Rozdelenie

Adiabatický kalorimeter - vždy sa stratí určité množstvo tepla pohltene nádobou. Na výpočet sa použije korekčný faktor na kompenzáciu týchto tepelných strát. Tento typ kalorimetra sa používa na štúdium nekontrolovateľných termických reakcií. [28]

$$P = C_p * m * \frac{dT}{dt} \quad (3.4)$$

kde P je vyhrievací výkon, m je hmotnosť, T predstavuje teplotu batérie; t je čas.

Zvyčajne sa pri tejto metóde používa izolácia s vysokým vákuom na elimináciu prestupu tepla von (najmä sálaním) z daného meraného systému. Táto metóda je za bežných podmienok nákladná kvôli použitému kalorimetru je však pomerne jednoduchá vzhľadom na následné spracovanie výsledkov. [41]

Reakčný kalorimeter - chemická reakcia prebieha v izolovanej uzavretej nádobe. Meria sa tok tepla v závislosti od času. Používa sa na reakcie, ktoré majú prebiehať pri konštantnej teplote alebo na nájdenie maximálneho tepla uvoľneného reakciou. [28]

Bombový kalorimeter - kalorimeter s konštantným objemom, skonštruovaný tak, aby odolal tlaku vytváranému reakciou, keď sa ohrieva vzduch v nádobe má tendenciu expandovať. Zmena teploty vody sa používa na výpočet spaľovacieho tepla. [28]

Kalorimeter typu Calvet - tento typ kalorimetra sa spolieha na trojrozmerný snímač prietoku, ktorý je vyrobený z prstencov termočlánkov v sérii. Tento typ kalorimetra umožňuje väčšiu veľkosť vzorky a veľkosť reakčnej nádoby bez nutnosti horšej presnosti merania. Príkladom kalorimetra typu Calvet je kalorimeter C80 (viď. obrázok č. 16). [28]



Obrázok č. 16 – Kalorimeter typu Calvet C80 [42]

Konštantný tlakový kalorimeter - meria zmenu entalpie v roztoku za podmienok konštantného atmosférického tlaku. Bežným príkladom tohto typu zariadenia je kalorimeter vyhotovený zo šálku na kávu. [28]

4. PRAKTICKÁ ČASŤ

4.1 Prípravy meraní a meriaceho pracoviska

Pre toto meranie sa na Fakulte elektrotechniky a komunikačných technológií VUT v Brne pripravilo pracovisko so stabilnými okolitými podmienkami (viď. Obrázok č.17). Regulované boli klimatizačnou jednotkou.

V prípade článkov cylindrických 18650 sa na ohrev oleja použila magnetická miešačka od firmy Heidolph, konkrétne typ HeiStandard. Zakúpila sa termoska od nemeckého výrobcu Alfi, model City rose s objemom 0,5 l. Data logger na zaznamenávanie jednotlivých teplôt z termočlánkov bol použitý od firmy pico Technology a to TC-08 Data Logger. Ten sa pripojil do PC, ktorý sa taktiež zaradil do vybavenia pracoviska. Termočlánky na snímanie okolitej teploty, teploty meranej vzorky a teploty oleja sa použili typu K. Tieto články sa pri nastavovaní kalibrovali pomocou vody, privedenej k varu.



Obrázok č. 17 – Ukážka pracoviska pre batériové články 18650, ohrev oleja, termoska

Následne prebiehalo meranie pouch batérií kedy sa na ohrev oleja použili tentokrát dve magnetické miešačky od rovnakého výrobcu, konkrétne typ HeiStandard. Použitie viacerých prístrojov na miešanie oleja bolo z dôvodu potreby ohrevu väčšieho množstva oleja a to 1200 ml. Prebehol test iného ohrevu, a to za pomoci stabilizovaného zdroja a odporového drôtu. To sa ukázalo byť neúčinné, pretože sa olej vrstvil v rôznych teplotách a bez miešania sa nedokázal homogénne ohriať ani za použitia prúdu o veľkosti 12 A.

Na zákazku sa objednala plechovka o objeme päť litrov a z komerčne predávaného nápoja sa použila plechovka o objeme dva litre. Tá sa musela ešte upraviť a odstrániť jej vrchnú zalisovanú časť aby vznikla vhodná nádoba.

Medzi tieto nádoby bola použitá nízko expanzná CERESIT pištoľová pena WhiteTeq. Je to biela polymérna pena na báze purifikovaných a koncentrovaných zložiek. Je vhodné ju nanášať v etapách a počkať zhruba 5 min. medzi každou ďalšou aplikáciou. Potrebne to je z dôvodu aby pena správne expandovala a mala čas než zreaguje so vzduchom. Výsledok je možné vidieť na nasledujúcom obrázku.



Obrázok č. 18 – Vyplnenie medzeri medzi jednotlivými nádobami pištoľovou penou Ceresit WhiteTeq

Klasická „žltá“ PUR pena sa ukázala ako nevhodná (vid' obrázok č. 19) pre túto aplikáciu. Vytvrdla len na povrchu a celý ostatný objem priestoru medzi plechovkami ostal prázdny. Tiež sa ukázalo, že je na túto aplikáciu až príliš expanzná. Je potrebné zdôrazniť potrebu nejakým spôsobom zaťažiť vnútornú nádobu alebo ju prichytiť. Pri použití PUR peny sa umiestnili do vnútornej nádoby kovové závažia. V druhom prípade sa nádoba zalepila aby do nej nevnikla pena a ukotvila sa o stenu vonkajšej nádoby. Pokusmi sa taktiež zistilo, že na odstránenie už zatvrdnutej PUR peny je vhodné použiť acetón, avšak je potrebné aby v ňom bola ponorená.



Obrázok č. 19 – Vľavo nezaschnutá čerstvo nastriekaná PUR pena, vpravo výsledok na ďalší deň

Na odizolovanie vrchnej časti sa použil moderný materiál využívaný v stavebníctve a to Kooltherm K5, ktorý nahrádza svojimi vlastnosťami polystyrén o dvojnásobnej hrúbke.

Deklarovaný súčiniteľ tepelnej vodivosti (λ) pre tento materiál je $\lambda = 0,020 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, pričom pre expandovaný polystyrén je táto hodnota $\lambda = 0,034 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. [43]

Vrchný diel možno vidieť na nasledujúcom obrázku č. 20. Bolo potrebné z veľkého bloku tohto materiálu vyrezať vhodný tvar a taktiež vyhlíbiť doň priehlbnu aby to zasadlo na pripravenú nádobu. Takýto presah zlepšuje izolačné vlastnosti. Data logger na zaznamenávanie jednotlivých teplôt z termočlánkov bol použitý od firmy pico Technology, TC-08 Data Logger a osem termočlánkov typu-K.



Obrázok č. 20 – Zhotovený objemnejší kalorimeter s termočlánkami typu K

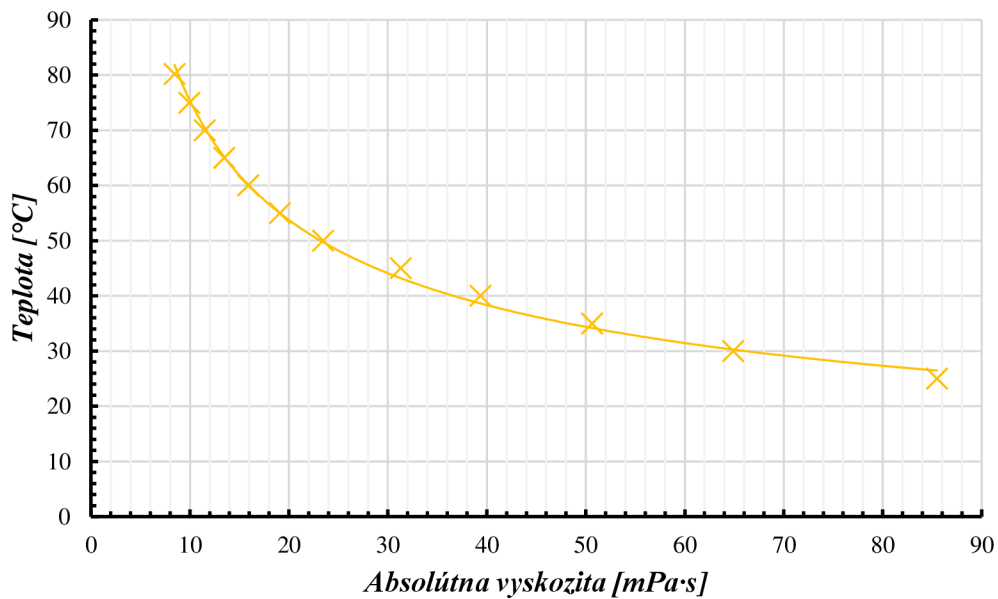
4.2 Počiatkové merania

Pre meranie v menšom bolo potrebné zistiť fyzikálne vlastnosti použitého média a to minerálny olej Ultragrade performance vacuum oil od firmy Edwards pre kalorimeter na meranie článkov 18650. Hmotnosť jedného mililitra oleja bola na presne skalibrovanej váhe zaznamenaná 0,887 g pri teplote 22,5 °C. Meranie objemu prebehlo pomocou pyknometru. Tento olej sa následne nahrial na teplotu 80,2 °C a v sklenenej nádobe sa umiestnil do viskozimetru. Potom sa pristúpilo k zisťovaniu viskozity na ktorú bolo potrebné vedieť hodnotu špecifickej kvapalnej hmotnosti.



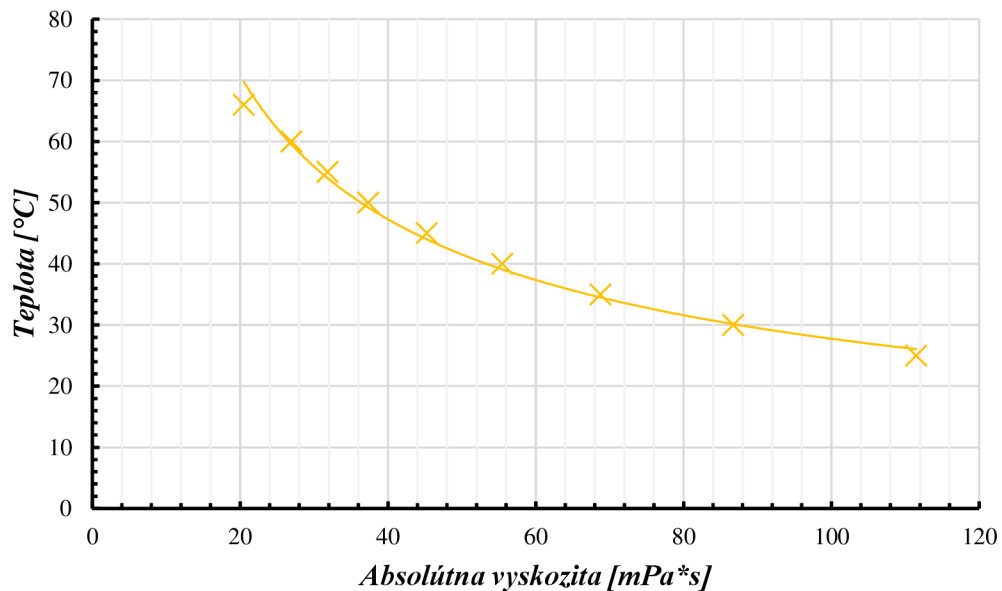
Obrázok č. 21 – Meranie viskozity laboratórnym viskozimetrom AND Vibro viscosimeter SV-10

Použil sa vibračný viskozimeter so sínusovou krivkou série SV. Meranie sa začalo pri teplote 80,2 °C, pričom krok odčítania bol každých 5 °C až po teplotu 25 °C vid' graf č. 1. Teplota okolia bola opäť 22,5 °C.



Graf č. 1 – Zmeny viskozity v závislosti na teplote (olej Edwards - minerálny)

Tento postup bolo potrebné zopakovať opäť, kvôli zmene oleja. Bol vybraný syntetický olej z dôvodu mierne stálejších parametrov vlastnej tepelnej kapacity pri zmene teploty. Jedná sa o Orlen olej Platinum CLASSIC SYNTHETIC 5W-40, tento olej je bežne dostupný na čerpacích staniciach. Jeho hmotnosť sa zistila pomocou presného objemu pyknometru resp. dvoch, kvôli zníženiu nepresností a skalibrovanej laboratórnej váhy s presnosťou na štyri desatinné miesta. Hmotnosť jedného mililitru tohto oleju sa rovná 0,873 g. Pri tomto experimente sa olej vyhrial na teplotu 65 °C. Jeho namerané hodnoty viskozity možno vidieť na grafe č. 2.



Graf č. 2 - Zmeny viskozity v závislosti na teplote (olej 5W-40 Orlen - Syntetický)

Z displeju vibračného viskozimetru bolo možné odčítať hodnotu viskozity, ktorá však nebola absolútnou hodnotou viskozity. Na prepočet sa použil vzorec (4.2.1).

$$\text{Absolútna hodnota viskozity} = \frac{\text{Zobrazená hodnota viskozity}}{\text{Špecifická hmotnosť vzorky}} \quad (4.2.1)$$

Pre výpočet je potrebné zistiť nielen hmotnosť oleja ale taktiež jednotlivých kalorimetrov ale i skúmaných objektov ako sú hmotnosti valčekov materiálov alebo samotných batérií. Tieto hmotnosti sú zhrnuté v nasledujúcej tabuľke.

Tabuľka č. 1 – Hmotnosti, (batéria*)

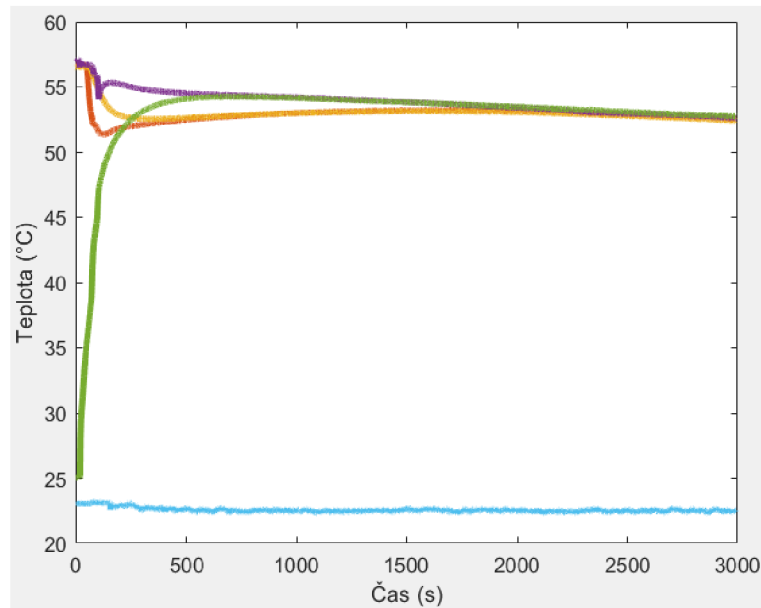
Skúmaný objekt	Hmotnosť m [g]	Kalorimeter	Hmotnosť m [g]
Valček RG7 (bronz)	79,91	Termoska	330
Valček 6060 (hliník)	22,31	Veľký kalorimeter	691,65
Valček PTFE (teflón)	33,81		
ICR18650-26J*	45		
INR18650-29E*	48		
INR18650-35E*	50		
Panasonic NCR18650B*	46		
Huahui energy HTC *	39		
Motoma LFP_18650*	40		

4.3 Meranie známych materiálov

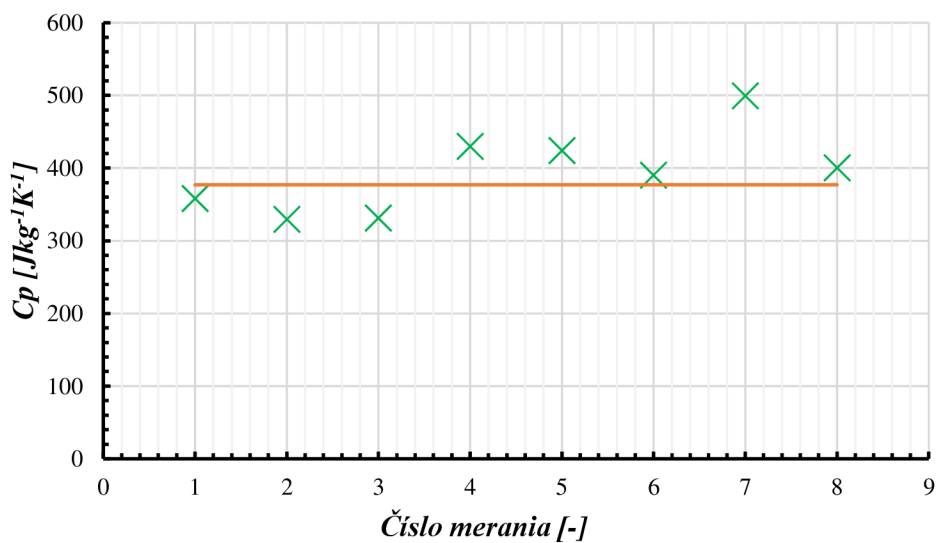
Na počiatku meraní, bolo potrebné overiť funkčnosť a presnosť vytvoreného kalorimetru. Preto sa začalo s prvotnými pokusmi na kovových valčekoch hliník-Al ($C_p = 898 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); bronz-RG7 označený tiež ako CC493K ($C_p = 377 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) a teflón-PTFE ($C_p = 1200\text{-}1500 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), taktiež v tvare valčeku. Špecifická tepelná kapacita týchto materiálov je teda známa. Preto sa začalo s prvotnými pokusmi na materiáloch, ktorých špecifická tepelná kapacita je známa.

V nasledujúcich grafoch (Graf č. 3-8) sú znázornené priebehy meraní jednotlivých materiálov, získaných z meraní zostavenom kalorimetri (termoska). Každé meranie na každom materiály prebiehalo v ôsmich opakovaniach. Jedno toto meranie predstavuje práve jeden bod v grafe. Takéto meranie trvá od pól hodiny do hodiny. Je potrebné počkať na vyrovnanie vnútorných teplôt a v taký moment je možné použiť meranie na výpočet tepelnej kapacity. Následne je po jednom meraní potrebné aby skúmaný materiál opäť schladol na izbovú teplotu. Toto chladnutie trvalo zväčša pól hodiny. Je vhodné ponoriť tento valček do studeného oleja aby chladnutie prebiehalo rýchlejšie. V tomto čase sa nechá opäť zohriať olej na predom stanovenú teplotu blížiac sa k $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

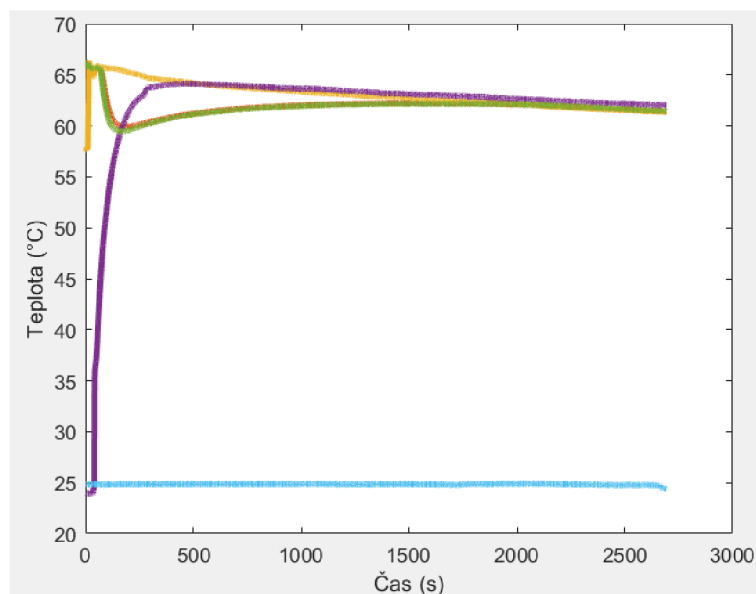
Taktiež grafy pre jednotlivé materiály, nameraných hodnôt C_p . Oranžová priamka predstavuje známu hodnotu C_p pre tieto materiály.



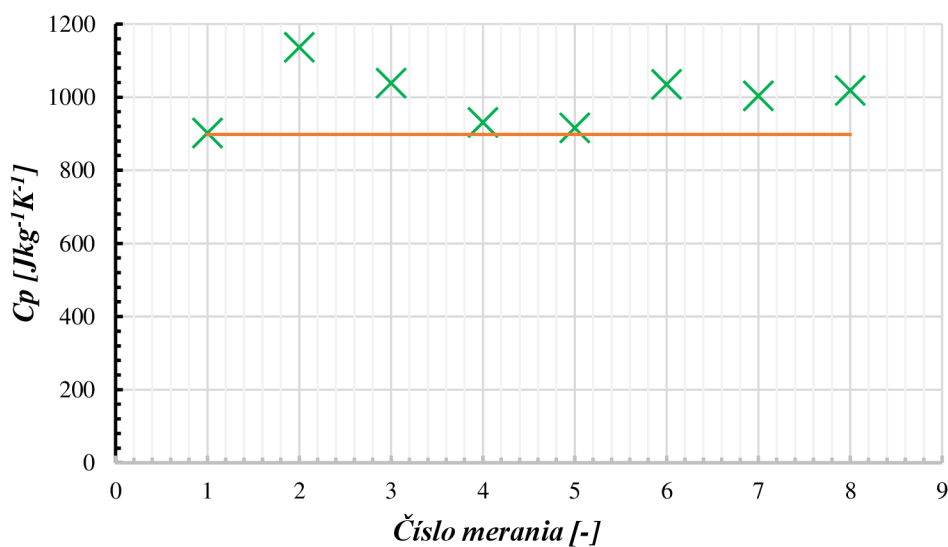
Graf č. 3 – Krivka chladnutia bronzu (RG7), kde zelená krivka predstavuje senzor na povrchu materiálu, svetlo modrá teplotu okolia, potom zvyšné krivky predstavujú ostatné snímače rôzne rozložené v oleji



Graf č. 4 – Výsledný graf hodnôt C_p bronzu, oranžová krivka predstavuje známu hodnotu C_p , jednotlivé body predstavujú zistené C_p z meraní. (300 ml oleja)

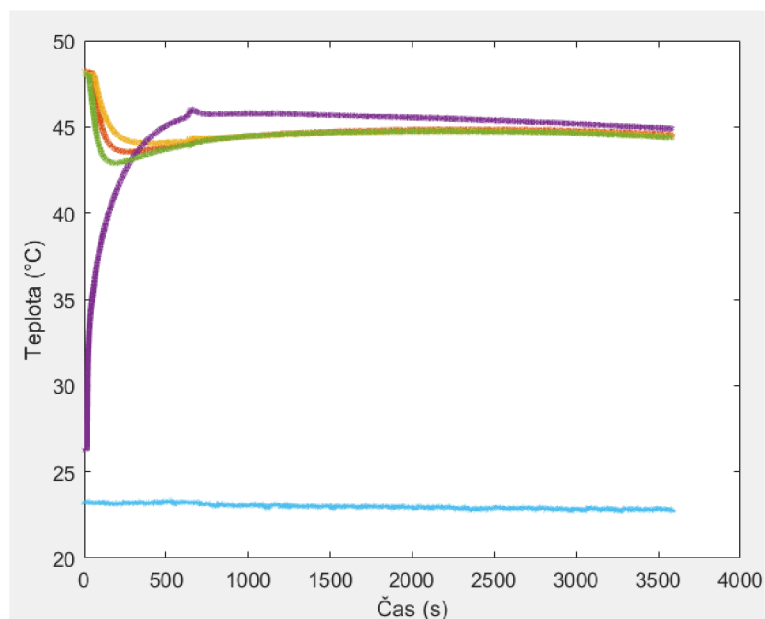


Graf č. 5 - Krivka chladnutia hliníku (6060), kde fialová krivka predstavuje senzor na povrchu materiálu, svetlo modrá teplotu okolia, potom zvyšné krivky reprezentujú ostatné snímače rôzne rozložené v oleji

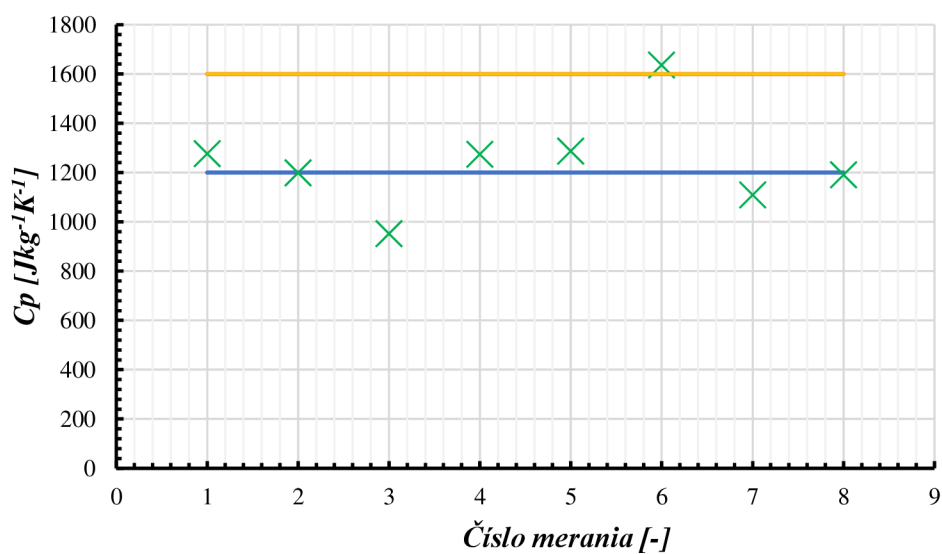


Graf č. 6 – Vynesené výsledky C_p hliníku, oranžová krivka predstavuje známu hodnotu C_p , jednotlivé body predstavujú zistené C_p z meraní. (300 ml oleja)

Teflón ako taký je špecifický rozsahom svojej C_p preto sa v grafe č. 8 nachádzajú dve oranžové úsečky. Tie ohraničujú minimálnu a maximálnu hodnotu C_p pre tento materiál.



Graf č. 7 - Krivka chladnutia teflónu (PTFE), kde fialová krivka predstavuje senzor na povrchu materiálu, svetlo modrá teplotu okolia, potom zvyšné krivky reprezentujú ostatné snímače rôzne rozložené v oleji



Graf č. 8 - Vynesené výsledky C_p teflón, oranžová krivka predstavuje maximálnu hodnotu C_p a modrá zas tú minimálnu, jednotlivé body predstavujú zistené C_p z meraní. (300 ml oleja)

Z týchto meraní jasne vyplýva, že použité zariadenie vykazuje výsledky C_p s relatívne malou odchýlkou a je vhodný na použitie pri ďalších meraniach batérií. Pre teflón bola výsledná hodnota $C_p = 1240,7 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$. Pre hliník bola hodnota

$C_p = 966,97 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$ a pre bronz $C_p = 400,78 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$. Splnil očakávanie nízkej ceny, jednoduchej konštrukcie a samozrejme relevantných výsledkov.

4.4 Výpočet

Vychádza sa z klasickej tepelnej bilancie v diferenciálnom tvare, teda s ideálnym prestupom tepla medzi dvomi telesami. V základnom tvare (4.3.1) nemožno takúto rovnicu použiť v našom prípade. Dôvodom je neideálny ale reálny kalorimeter. Zmena spočíva v jeho určitej závislosti tepelnej kapacity na teplote.

$$-m_1 \cdot c_{p1} \cdot \frac{dT_1}{dt} = (m_2 \cdot c_{p2}) \cdot \frac{dT_2}{dt} \quad (4.3.1)$$

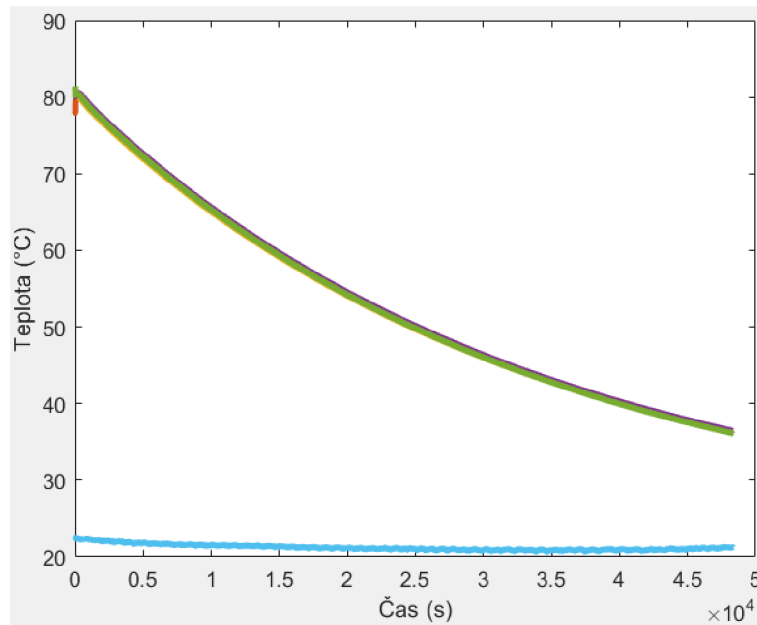
Táto rovnica v diferenciálnom tvare je citlivejšia na odchýlky v meraní. S kalorimetrom kedy je použitý olej, ktorého vlastnosti sa nemenia jednoducho do rovnice 4.3.1 pridáme ďalšie dva členy, ktoré predstavujú konštantu kalorimetra K_1 a straty do okolia K_2 ($T_{stena} - T_{okolia}$). Prvá konštanta teda konštanta kalorimetra vyjadruje súčin jeho hmotnosti a tepelnej kapacity. Toto sa nedá určiť celkom presne z dôvodu rôznorodých materiálov z ktorého použitý kalorimeter pozostáva.

Je však možné určiť jednu komplexnú konštantu a to experimentálnou metódou. Použitý kalorimeter je dvojitenný, keďže tieto jednotlivé nádoby, ktoré tvoria kalorimeter sú oddelené, tak straty do okolia sú viazané na teplotu vonkajšej steny. Konštanta strát do okolia K_2 obsahuje koeficient prestupu tepla a plochu danej steny.

$$m_{BAT} \cdot c_{pBAT} \cdot \frac{dT_{BAT}}{dt} + (m_{olej} \cdot c_{polej} + K_1) \cdot \frac{dT_{olej}}{dt} + K_2 \cdot (T_{stena} - T_{okolia}) = 0 \quad (4.3.2)$$

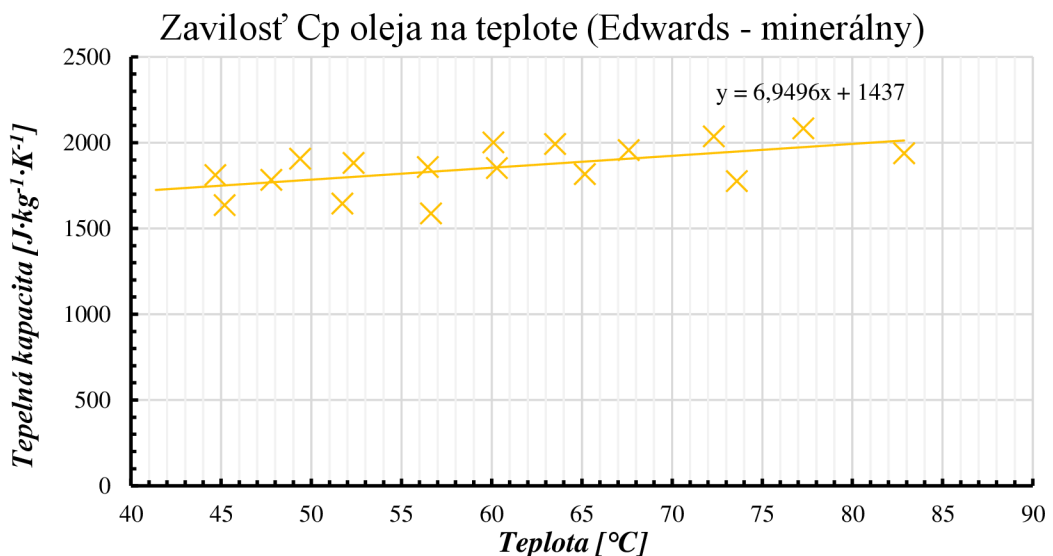
Podstatnou časťou výpočtu je zistenie aké množstvo tepla sa z nami sledovaného systému stratí a za akú dobu. Toto je možné dosiahnuť upravením už spomínaného koeficientu K_2 , kedy sa zapodievame stratami tepla z oleja, ktoré nahradili konštantu kalorimetra.

4.4.1 Meranie a výpočty oleja Edwards – minerálny olej (termoska)



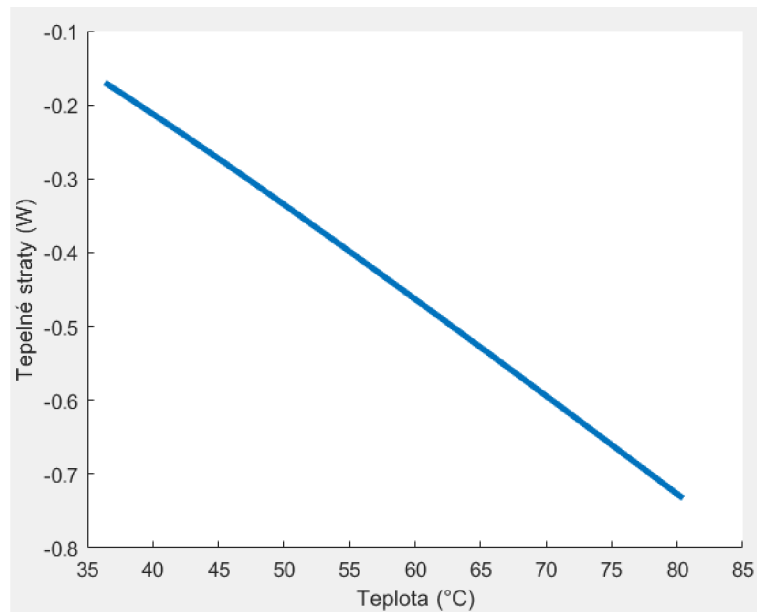
Graf č. 9 – Znázornenie chladnutia oleja v dlhšom časovom okne, svetlomodrá krivka predstavuje teplotu okolia, ostatné potom pokles teploty oleja (Edwards – minerálny)

Tento koeficient (K2) bol stanovený na základe chladnutia použitého oleja (graf č. 9), kedy sa počas niekoľkých hodín nechávalo chladnúť množstvo 300 ml oleja a aj 250 ml. Krivka pre obe tieto množstvá sú si podobné preto je v texte uvedená len jedna pre 300 ml. Na nasledujúcom grafe možno pozorovať zmenu C_p oleja pri zmene teploty.

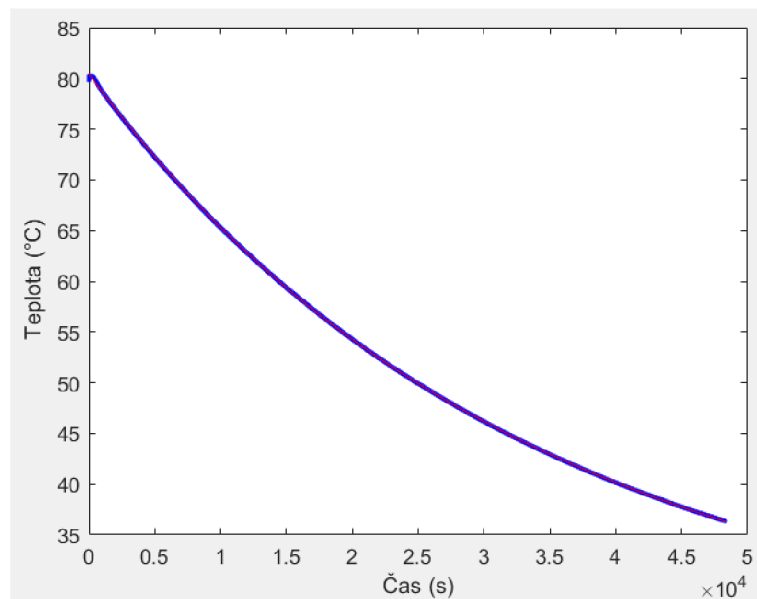


Graf č. 10 – Zobrazenie závislosti tepelnej kapacity použitého oleja (Edwards – minerálny) na zmene teploty

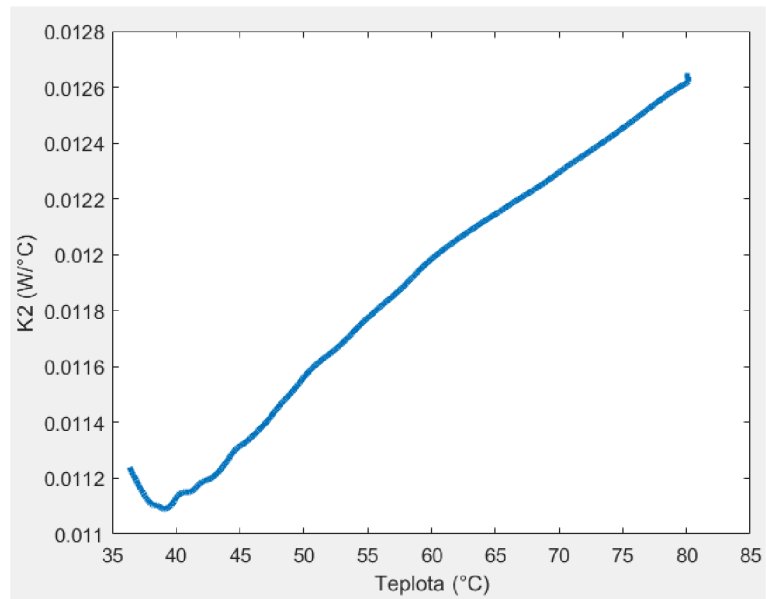
Na nasledujúcich grafoch (Graf č. 11 a 12) možno vidieť závislosť tepelných strát na teplote v tomto prípade pre minerálny olej. Druhý z grafov predstavuje extrahovanú časť z grafu chladnutia, ktorú Matlab následne používa pre svoje výpočty.



Graf č. 11 – Závislosť tepelných strát na teplote (v oleji)



Graf č. 12 – Extrahovaná časť z merania



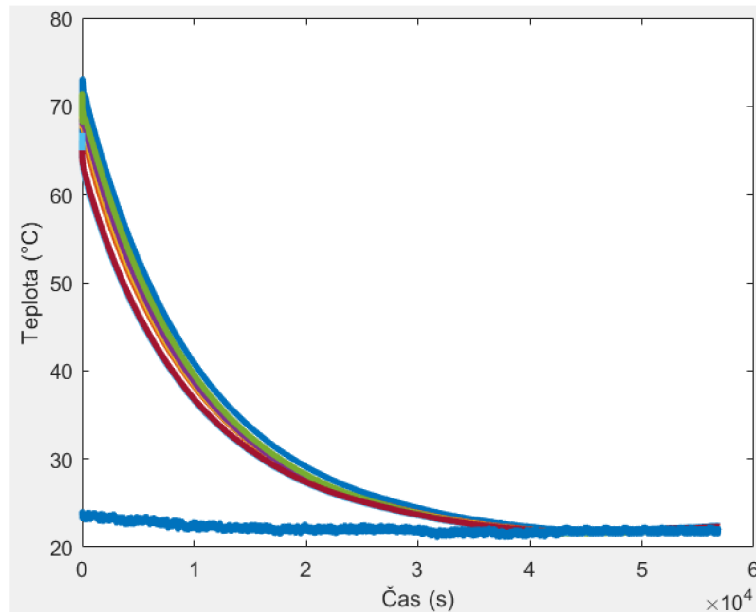
Graf č. 13 – Tepelná závislosť konštanty K_2 (straty)

Z výslednej krivky (graf č. 13) určíme časovou deriváciou teploty straty Q_s a následne získame samotný koeficient K_2 .

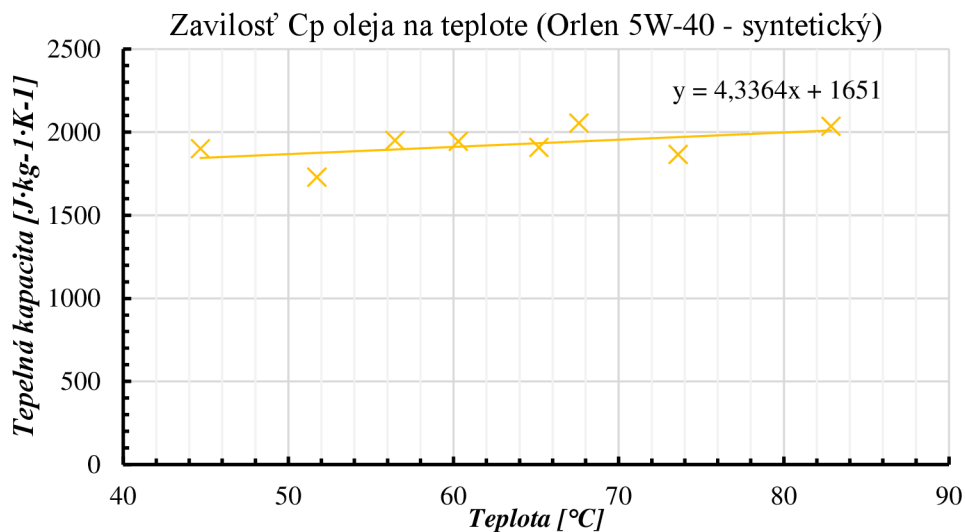
$$K_2 = \frac{Q_s}{T - T_{lab}} \quad (4.3.3)$$

4.4.2 Meranie a výpočty použitého oleja Orlen – 5W-40 syntetický olej (veľký kalorimeter)

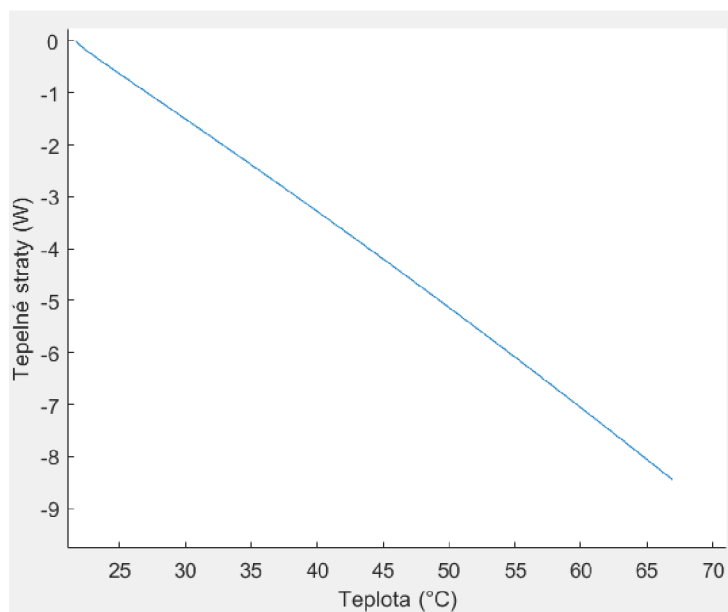
Tak ako v predchádzajúcej podkapitole sa zopakovalo skoro identické meranie pre zisťovanie všetkých potrebných parametrov oleja potrebných pre výpočty. Prvý graf (Graf č. 14) znázorňuje samotné chladnutie počas noci. Na základe tejto krivky sa výpočtom v Matlabe môže stanoviť závislosť tepelných strát na oleji (Graf č. 16). Všetky zistené hodnoty C_p pre tento syntetický olej boli vnesené v grafe č. 15. Ukázalo sa, že je mierne stabilnejší než minerálny.



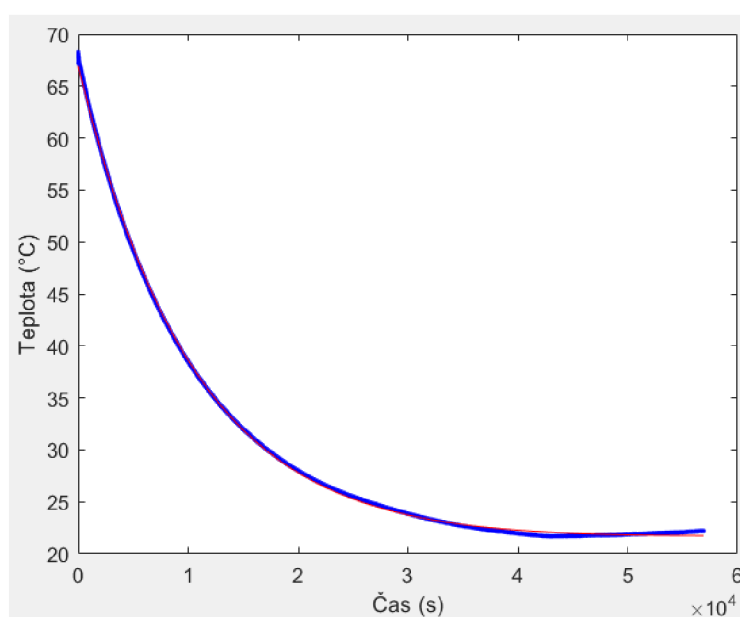
Graf č. 14 - Krivka chladnutia oleju v dlhšom časovom okne, tmavomodrá krivka predstavuje teplotu okolia, ostatné potom pokles teploty oleju (Orlen – 5W-40 syntetický olej)



Graf č. 15 - Zobrazenie závislosti tepelnej kapacity použitého oleja (Orlen 5W-40 – syntetický) na zmene teploty



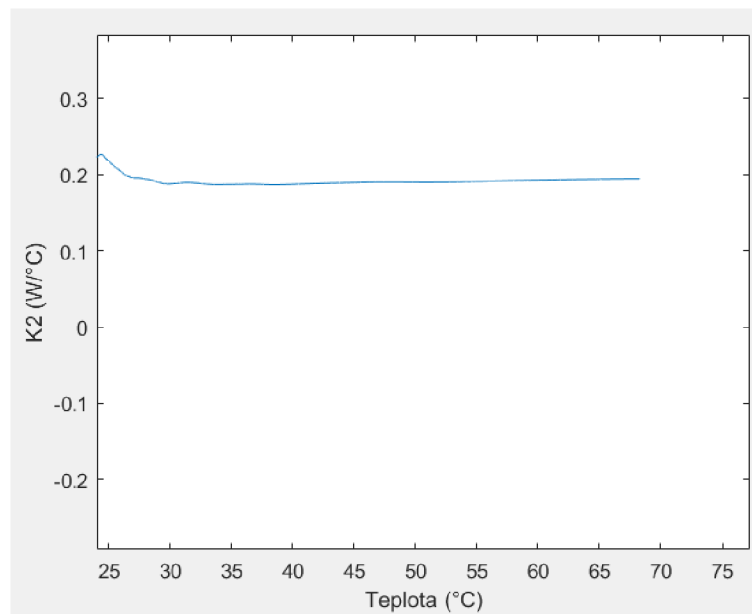
Graf č. 16 - Závislosť tepelných strát na teplote (v oleji)



Graf č. 17 – Extrahovaná časť z merania chladnutia oleja, Orlen 5W-40 – syntetický

Z výslednej krivky opäť určíme časovou deriváciou teploty straty Q_s a následne získame samotný koeficient K_2 . Hodnoty K_2 sú vynesené v nasledujúcom grafe č.18.

$$K_2 = \frac{Q_s}{T - T_{lab}} \quad (4.3.3)$$



Graf č. 18 - Tepelná závislost konstanty K2, 5W-40 - syntetický

4.5 Meranie cylindrických batérií

Na meranie špecifickej kapacity batérií sa vybrali nasledujúce komerčne predávané články 18650 (viď. obrázok č. 23) a to konkrétne tri od spoločnosti Samsung (ICR18650-26J; INR18650-29E; INR18650-35E), ďalej sa použil článok Panasonic NCR18650B, Huahui energy HTC a Motoma LFP_18650.



Obrázok č. 22 – Použité batérie pri meraní ich špecifickej tepelnej kapacity

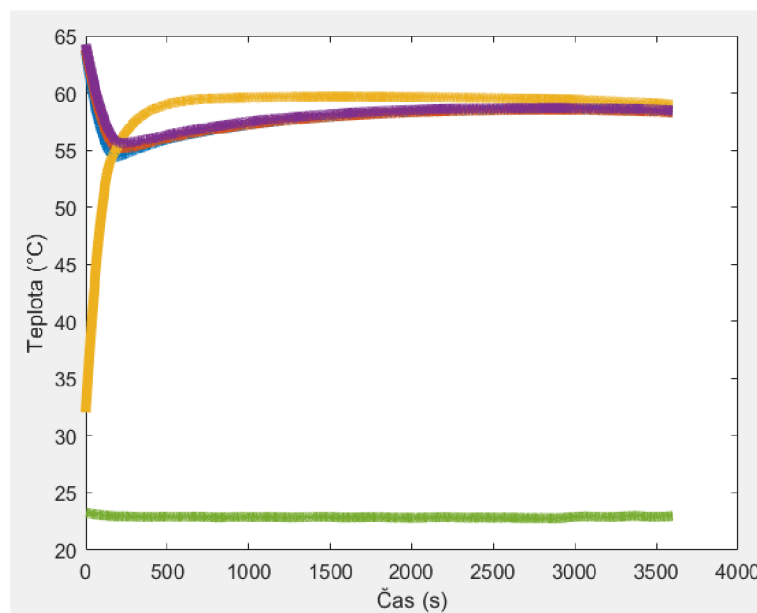
Tabuľka č. 2 – Typy použitých cylindrických batérií s ich parametrami

	<i>Motoma LFP 18650</i>	<i>Samsung INR18650- 29E</i>	<i>Samsung INR18650- 35E</i>	<i>Panasonic NCR18650B</i>	<i>Samsung ICR18650 -26J</i>	<i>Huahui Energy HTC</i>	<i>Grepow</i>
<i>Chémia článku</i>	LFP, grafit	NMC, grafit	NMC, grafit	NCA, grafit	LCO, grafit	LTO, grafit	LCO, grafit
<i>Kapacita [mAh]</i>	1500	2850	3350	3350	2600	1400	16000
<i>Napätie [V]</i>	3,2	3,65	3,6	3,6	3,7	2,4	3,8
<i>Hmotnosť [g]</i>	42	48	50	48,5	47	39	274
<i>Gravimetrická hustota [Wh/kg]</i>	114	217	241	249	205	86	222

Všetky z uvedených batérií prešli meraním v menšom kalorimetri (termoska) a ich krivky sú si navzájom veľmi podobné. vid'. graf č. 19. V prílohách možno nájsť namerané krivky každej z batérií. Tieto krivky sú taktiež veľmi obdobné krivke už sledovaných materiálov z predošlej kapitoly „Meranie už známych materiálov“.

Postup pri meraní bol vo svojej podstate rovnaký ako pri kovových valčekoch. 300 ml alebo 250 ml oleja sa vyhrialo na teplotu zhruba 70 °C, bolo potrebné myslieť na to, že olej počas manipulácie o pár stupňov schladne. Na meraný cylindrický článok sa upevnil jeden zo sensorov. Takto ohriaty olej sa nalial do pripravenej termosky. Následne sa do oleja ponorili senzory snímajúce teplotu oleja. Spustilo sa meranie teplôt v programe PicoLog. Ďalším a dôležitým krokom bolo vloženie batérie s pripevneným sensorom dnu do termosky. Je potrebné dbať na to aby sa už ponorené senzory nevynorili aby sa neznehodnotilo meranie. Toto meranie trvalo zhruba jednu hodinu než sa teploty mali možnosť vyrovnáť. Následne bolo potrebné čakať asi pól hodinu než batéria opäť schladla aby sa dalo meranie opakovať. Takto vznikol jeden z bodov na grafoch č.20 až 25.

Je potrebné taktiež zistiť hmotnosť jednotlivých článkov (vid'. tabuľka č. 1) a vedieť tiež v akom množstve oleja boli merané, to všetko je potrebné následne premietnuť do výpočtov. Výpočet je obdobný ako už bolo popísané v kapitole „4.4. Výpočty“. Na zjednodušenie celého procesu výpočtov a vykresľovania kriviek bol využitý Matlab 2022a.



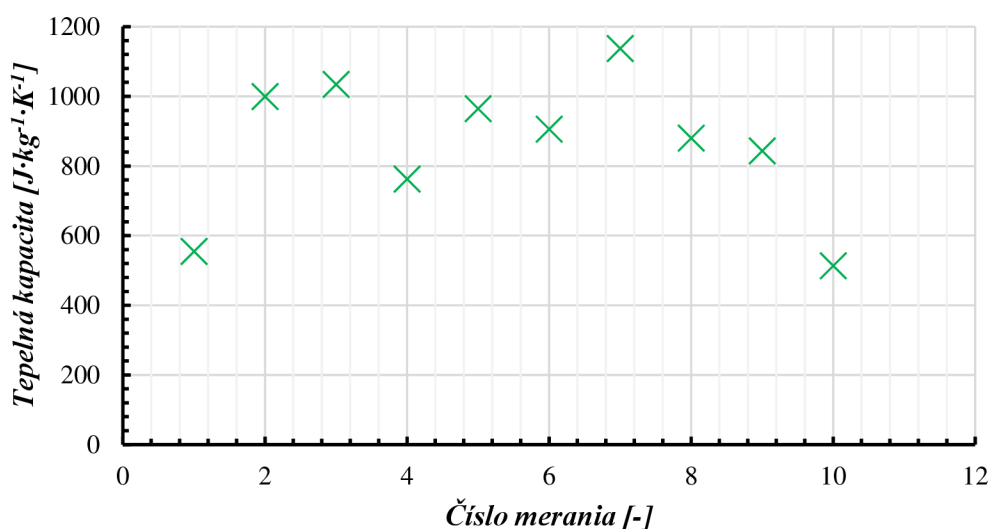
Graf č. 19 - Krivka chladnutia batérie (ICR18650-26J Samsung), kde fialová krivka predstavuje senzor na povrchu batérie, svetlo modrá teplotu okolia, potom zvyšné krivky reprezentujú ostatné snímače rôzne rozložené v oleji

V nasledujúcich grafoch (Graf č. 20 - 25) sú namerané tepelné kapacity v desiatich meraniach. Napríklad v grafe č. 20 možno vidieť meranie batérie Samsung INR18650-

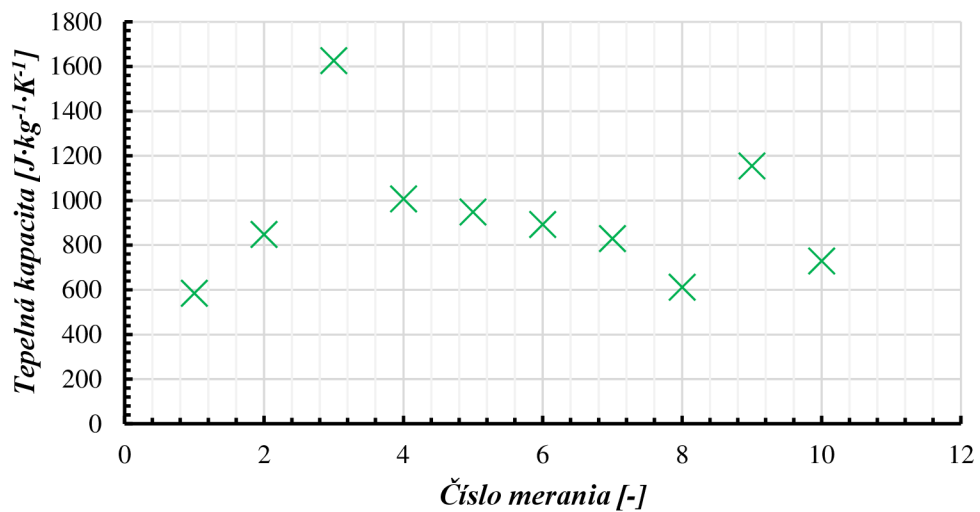
29E, ktorá sa vyznačuje chemizmom NMC. Ďalšia obdobná batéria je opäť Samsung INR18650-35E, ktorá je taktiež NMC a namerané výsledky sú vynesené v grafe č. 23. Jediná batéria s chemizmom LFP bola nameraná Motoma a výsledky pre ňu možno nájsť v grafe č. 22. Veľmi pekne sa javia výsledky z merania batérie Samsung ICR18650-26J (chemizmus LCO) na grafe č. 24. Posledné dva skúmané batérie boli zástupcovia LTO Huahui Energy s LTO anódou (graf č. 25) a Panasonic NCR18650B s NCA katódou vid'. graf č. 21.

Je tiež vhodné neprekročiť stanovenú dobu merania. Ideálna doba sa môže líšiť. Závisí to od doby kedy sa teploty oleja a snímanej batérie začnú vyrovnávať. Čas merania sa pohyboval okolo jednej hodiny. Dlhé meranie môže výsledky skresľovať. Ďalší parameter, ktorý môže zásadne ovplyvniť meranie je počiatočná teplota batérie. Ideálne by batéria na počiatku merania mala mať izbovú teplotu. Preto je potrebné batériu medzi meraniami vychladiť. Zväčša takéto chladnutie trvá pól hodinu. Je vhodné ju ponoriť do nejakého chladnejšieho média než ju nechať chladnúť len tak na vzduchu. V našom prípade bol použitý olej a pre urýchlenie chladnutia by to mal byť zachladený olej.

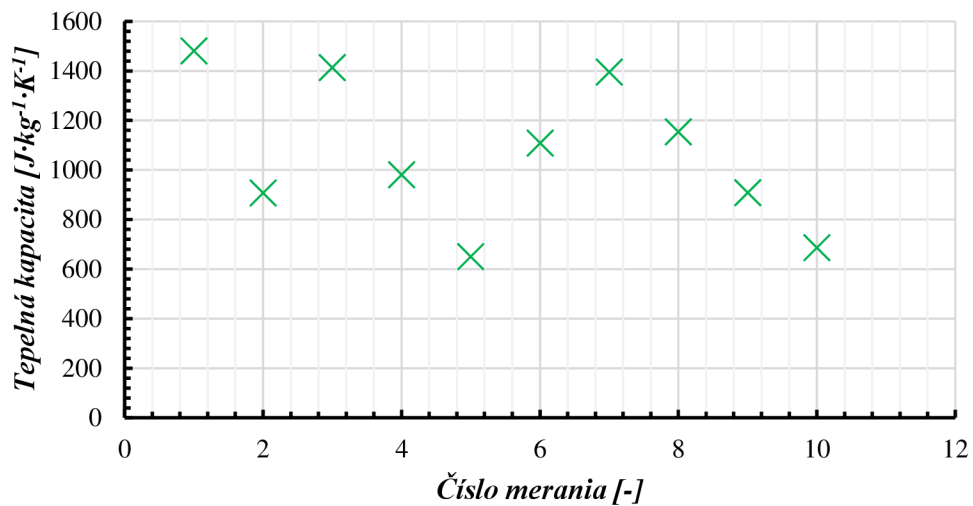
Nedokonalosť použitej termosky ako kalorimetru sa kompenzovala množstvom meraní a štatistikou. V nasledujúcej kapitole „5. Výsledky meraní“ sa nachádza tabuľka priemerných hodnôt a zhodnotenia v porovnaní s výsledkami z vedeckých článkov.



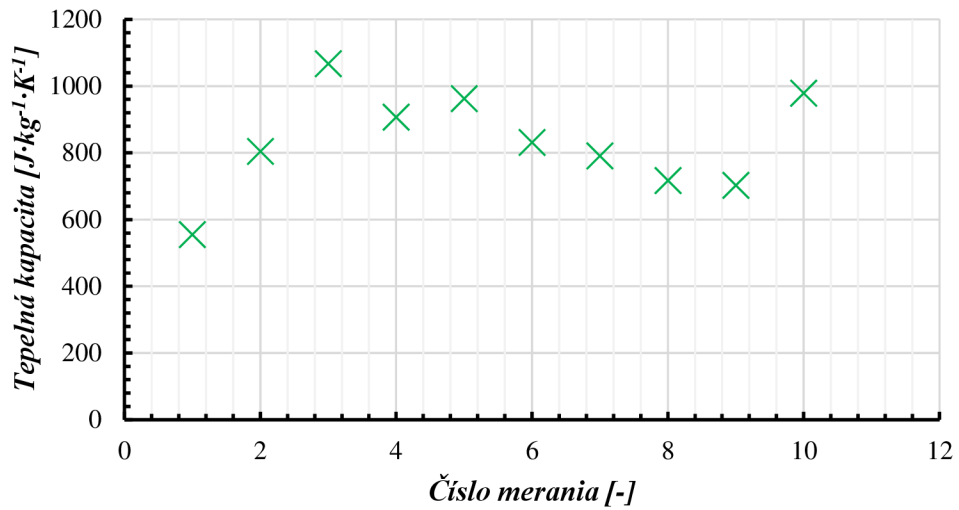
Graf č. 20 - Namerané hodnoty tepelnej kapacity (C_p) v desiatich meraniach pre cylindrickú batériu Samsung INR18650-29E



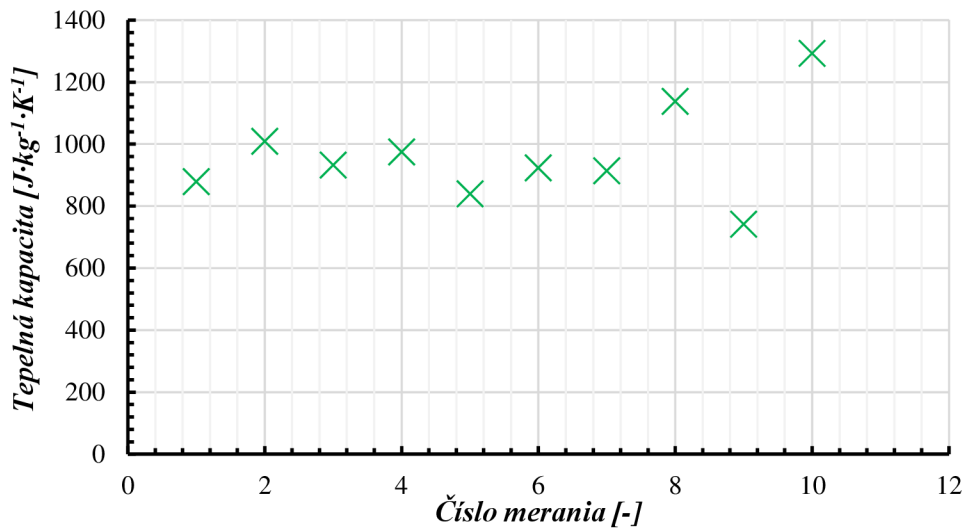
Graf č. 21 - Namerané hodnoty tepelnej kapacity (C_p) v desiatich meraniach pre cylindrickú batériu NCR18650B (MH12210)



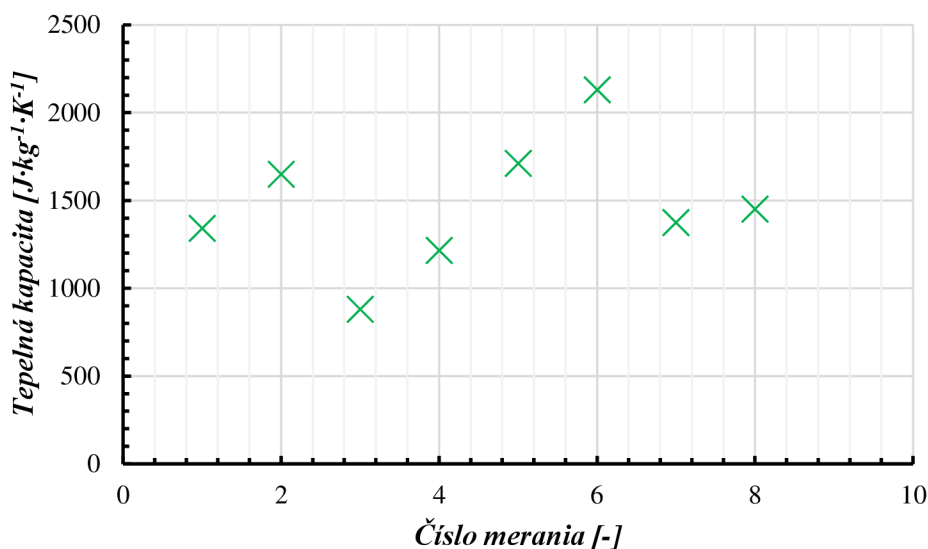
Graf č. 22 - Namerané hodnoty tepelnej kapacity (C_p) v desiatich meraniach pre cylindrickú batériu Motoma LFP 18650



Graf č. 23 - Namerané hodnoty tepelnej kapacity (C_p) v desiatich meraniach pre cylindrickú batériu Samsung INR18650-35E



Graf č. 24 - Namerané hodnoty tepelnej kapacity (C_p) v desiatich meraniach pre cylindrickú batériu Samsung ICR18650-26J



Graf č. 25 - Namerané hodnoty tepelnej kapacity (C_p) v desiatich meraniach pre cylindrickú batériu Huahui Energy HTC

4.6 Meranie pouch batérií

Na toto meranie bolo potrebné vyrobiť väčší kalorimeter ako sa uviedlo v kapitole „4.1. Prípravy meraní a meracieho pracoviska“ aj s postupom výroby.

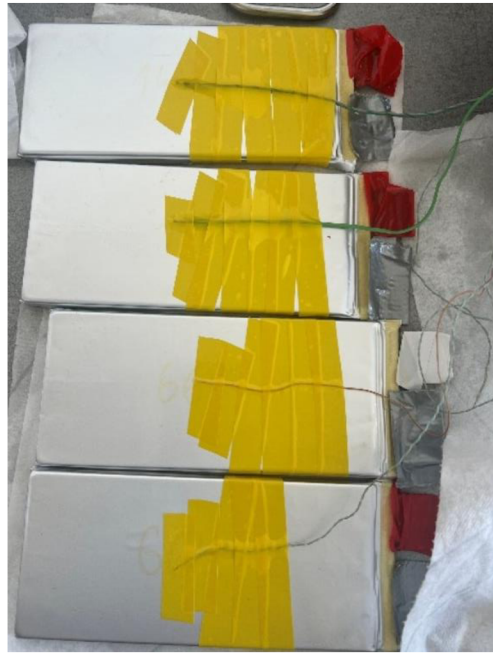
Samotný postup meraní bol opäť veľmi podobný ako tomu bolo v prípade valčekov materiálov a cylindrických batérií. Tento krát sa vyskúšalo odmerať niekoľko identických pouch batérií od výrobcu Grepow, naraz vid' obrázok č. 24. Teoreticky by mali byť identické a mohlo by to daný proces merania násobne zrýchliť. Toto je možné vďaka väčšiemu objemu zakonštruovaného kalorimetru. Samozrejme bolo odskúšané aj meranie len jedného článku, aby sa potvrdilo, či táto teória naozaj funguje.



Obrázok č. 23 – Batérie pouch (Grepow) zoskupené a upevnené do jedného bloku

Pred meraním bolo potrebné upevniť senzory na jednotlivé batérie ako možno vidieť na nasledujúcom obrázku. Vyskúšalo sa taktiež vytvoriť z nich jeden blok a v takom

prípade sa použili len 3 snímače typu K a to v strede a z každej strany. Ukázalo sa, že pri použití oleji Orlen 5W-40 to nie je vhodný spôsob. Olej navzlínal medzi tieto batérie a pri vybratí batérového bloku sa zásadne zmenilo množstvo oleja, ktoré následne ostalo v kalorimetri. Rozdiel sa blížil k 100 ml. Pri meraní sa použilo 1200 ml oleju. Olej sa pre meranie nahrial na teplotu 75 °C, bolo opäť potrebné myslieť na to, že olej počas manipulácie o pár stupňov schladne. Ukázalo sa, že izolačná páska, ktorou sa pripevňovali senzory resp. lepidlo na nej neznáša dobre až tak vysoké teploty a senzory mali tendenciu sa uvoľňovať.

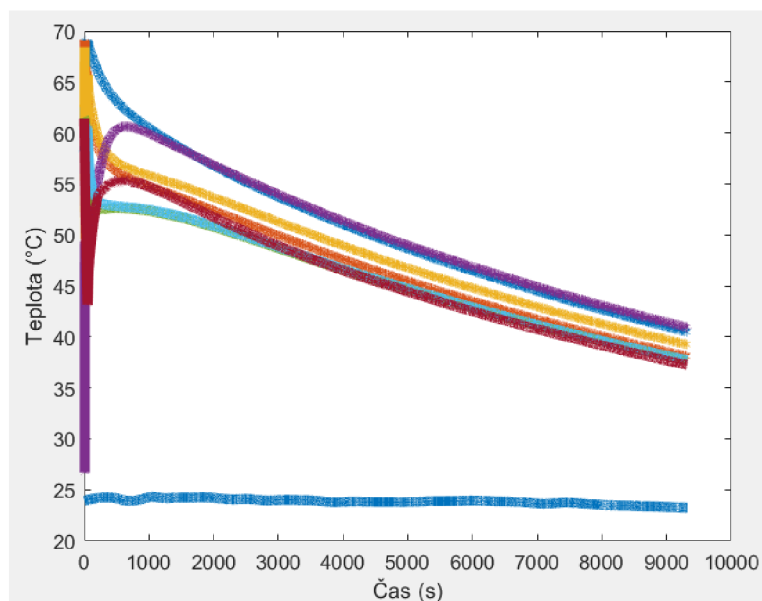


Obrázok č. 24 – Pouch batérie s pripevnenými senzormi.

Preto je vhodné neprekračovať teplotu 70 °C, na výpočet a zistenie C_p to stačí a teplotu do tejto medze táto páska zvláda. Ohriaty olej sa naliat do pripraveného kalorimetru. Následne sa do oleja ponorili senzory snímajúce teplotu oleja. Spustilo sa meranie teplôt v programe PicoLog. Ďalším dôležitým krokom bolo vloženie batérií s pripevneným sensorom dovnútra termosky. Je potrebné dbať na to, aby sa už ponorené senzory nevynorili, aby sa neznehodnotilo meranie. Je vhodné použiť senzory, ktoré sú tvárnejšie než nejaké tuhé káblíky, ktoré sa ťažko ohýbajú. Potom sa kalorimeter uzavrel poklopom z Koolthermu.

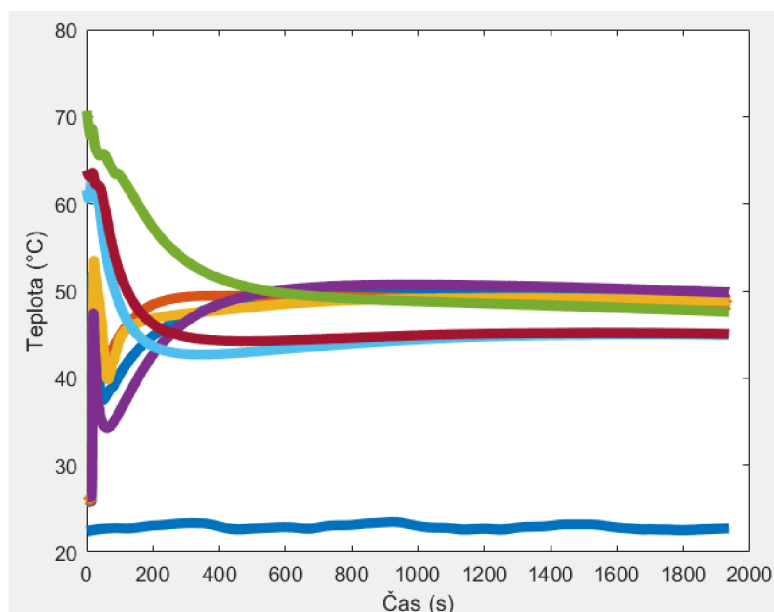
Ako už bolo spomenuté, olej vzlína a to isté robí aj na iných materiáloch. Je taktiež vhodné chrániť všetky pórovité izolačné materiály pred nasiaknutím olejom. Mohlo by to zhoršiť izolačné vlastnosti a teda skresliť výsledky.

Na nasledujúcom grafe (Graf č.26) je zobrazené meranie pre jednu batériu vo veľkom kalorimetri. Toto meranie sa následne použilo pre porovnanie s ďalším meraním, kde bolo batérií niekoľko.



Graf č. 26 - Meranie prebiehajúce vo veľkom kalorimetri, (fialová je senzor pripevnený na batérii), modrá pozdĺž osy x predstavuje okolitú teplotu, ostatné predstavujú teplotu oleja

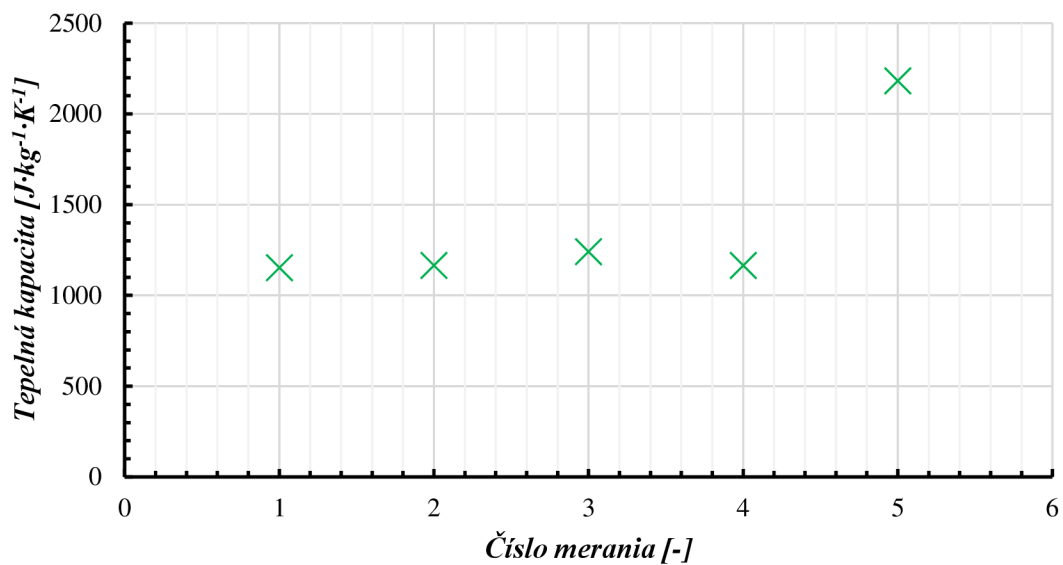
Opäť pre predstavu ako vyzerá takéto meranie, možno na nasledujúcom grafe (Graf č. 26) vidieť krivku z merania štyroch batérií naraz.



Graf č. 27 – Meranie prebiehajúce vo veľkom kalorimetri, (fialová, tmavomodrá, žltá a oranžová sú senzory pripevnené na batériách), tmavomodrá pozdĺž osy x predstavuje okolitú teplotu, ostatné 3 predstavujú teplotu oleja

Pre jeden článok v danom kalorimetri vyšla jeho hodnota $1152,28 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a pri štyroch naraz vyšla hodnota jedného z nich v priemere $1164,44 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $1240,94 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a $1164,42 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Vo výsledku je zjavné, že je možné toto meranie skutočne

robiť efektívnejšie a merať naraz štyri články a výsledok je stále veľmi podobný. Namerané hodnoty tepelnej kapacity možno vidieť v nasledujúcom grafe.



Graf č. 28 - Namerané hodnoty tepelnej kapacity (C_p) v piatich meraniach pre pouch batériu Grepow

5. VÝSLEDKY MERANÍ

Početné merania ukázali, že je skutočne možné nahradiť drahé kalorimetrické zariadenie násobne lacnejšou verziou vytvorenou z bežne dostupných komponentov. Pri početnejších meraniach by sa odchýlka ešte viac zmenšila. Ukázalo sa, že minimálny počet meraní je blížiaci sa k desiatim a taktiež, že nie je vhodné aby meranie trvalo zásadne dlhšie než jedna hodina. V takom prípade sa meranie začne skresľovať.

V nasledujúcej tabuľke (Tabuľka č. 3) sú namerané hodnoty a hodnoty z obdobných zisťovaní z publikovaných vedeckých článkov. V tejto tabuľke sú zaznamenané hodnoty najpoužívanejších zástupcov cylindrických (18650) batérií. Tieto komerčne predávané batérie sa od seba odlišujú rôznym chemizmom. To sa premietlo i v konečných výsledkoch, kedy je možno badať temer rovnaké hodnoty pre NMC avšak líšiace sa od NCA. Hodnota pre batériu s chemizmom NCA vyšla skoro o $100 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ menej než spomínané batérie s NMC. Akumulátor obsahujúci LFP má vyššiu hodnotu než u všetkých ostatných akumulátorov s inými katódovými materiálmi. Akumulátor obsahujúci LTO anódu má výrazne vyššiu hodnotu než ostatné akumulátory.

Tabuľka č. 3 – Porovnanie nameraných hodnôt a získaných z literatúry* [44] [45] [46]

	Motoma LFP 18650 (LFP)	Samsung INR18650- 29E (NMC)	Samsung INR18650- 35E (NMC)	NCR18650B (MH12210) (NCA)	Samsung ICR18650- 26J (LCO)	Huahui Energy HTC (LTO)
Namerané hodnoty C_p [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	1068,65	966,03	905,7	844,83	964,12	1256,84
Hodnoty C_p z literatúry [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	1127	981	981	823	Doposiaľ nemerané	Doposiaľ nemerané
Rozdiel	58,35	14,97	75,3	21,83		

*Hodnoty z literatúry sú buď to cylindrické články, alebo materiály s majoritným zastúpením typického chemického zloženia pre jednotlivé druhy chemizmu (napr. LFP, NCA, ...)

V prípade pouch cell sa testovali dve metódy merania kedy sa v prvom prípade zmerala samotná jedna batéria aby bolo možné následne zistiť či je možné využiť objem veľkého kalorimetru naozaj efektívne a merať naraz niekoľko rovnakých batérií. Ďalšie merania prebiehali so štyrmi batériami naraz. Ukázalo sa, že je skutočne možné takto zefektívniť meranie bez väčších rozdielov.

V ďalšej tabuľke je zaznamenaná len jediná hodnota a to pouch článku, ktorý je rozmernejší než už spomínané články a jeho kapacita je $1180,52 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Táto hodnota predstavuje priemer všetkých meraní, teda ako meranie jednej batérie tak meranie všetkých štyroch dohromady.

Rozdiel voči pouch článku môže byť spôsobený tým, že má malé percento obalového materiálu a tým pádom väčšie percento zloženia tvorí práve aktívny materiál. Teda vplyv aktívneho materiálu na výslednú C_p sa môže viac prejaviť. Bolo by rozhodne zaujímavé podrobiť túto oblasť ďalšiemu skúmaniu a zmerať ďalšie pouch články s obdobným zložením ako už použité cylindrické batérie. Vzájomné porovnanie by mohlo napovedať či hodnota C_p je identická alebo sa na základe iného parametru líši medzi týmito rôznymi druhmi batérií.

Tabuľka č. 4 - Porovnanie nameraných hodnôt a získaných z literatúry

	<i>Grepow pouch (pouch)</i>
Namerané hodnoty C_p [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	1180,52
Hodnoty C_p z literatúry [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	Doposiaľ namerané
Rozdiel	

6. ZÁVER

Túto prácu som si vybrala kvôli mojej zvedavosti sa dozvedieť a skúsiť niečo nové. Zaujal ma koncept použitia kalorimetru na skúmanie tepelnej kapacity článkov a jeho fyzické zhotovenie.

V tomto dokumente som pojednala o batériách resp. o ich konštrukciách a elektrochemických článkoch. Následne som načrtla v teoretickej rovine princípy fungovania kalorimetru, kalorimetrie, prenosu tepla a tepelnej kapacity.

Kalorimeter, ktorý som zhotovila počas tohto semestru je v testovacej fáze, a po kalibračnej fáze bola testovaná rada batérií. Zvolilo sa šesť batérií na ktorých prebiehalo meranie. V diplomovej práci sa vytvoril kapacitne objemnejší kalorimeter, ktorý je schopný charakterizovať teda aj väčšie batérie. Na tento účel bolo na Fakulte elektrotechniky a komunikačných technológií, zhotovené pracovisko, kde prebiehali tieto pokusy.

Z počiatočných meraní vyplynulo, že je možné nahradiť drahé certifikované zariadenie ako napríklad laboratórny kalorimeter. Použité boli prvky, ktoré boli násobne menej nákladné.

Do budúca je vhodné použiť nevodivé avšak teplotne odolné materiály, bolo by vhodné automatizovane miešať olej napríklad magnetickým miešadlom. Taktiež sa ukázalo za prínosné použitie moderných materiálov ako je napríklad Kooltherm K5 na báze fenolickej peny s uzavretou bunčnou štruktúrou, namiesto klasického polystyrénu. Najmä z dôvodu lepších izolačných vlastností a menším rozmerom. Ďalší pokrok nastal v použiteľnom oleji, bol použitý syntetický namiesto minerálneho ako v prípade semestrálnej práce. Syntetický olej vykazoval mierne stálejšie parametre tepelnej kapacity pri zmene teploty.

Meraním sa zistil vzťah medzi zmenou C_p medzi jednotlivými cylindrickými článkami na základe ich chemizmu. Táto práca je základom článku podaného do impaktovaného časopisu.

7. LITERATÚRA

- [1] NOVÁK, V. Palivové články, rozdělení, principy, vlastnosti. In: *Oze.tzb-info.cz* [online]. Brno, 2010 [cit. 2020-10-25]. Dostupné z: <https://oze.tzb-info.cz/teorie-obnovitelna-energie/6617-palivove-clanky-rozdeleni-principy-vlastnosti>
- [2] CENEK, Miroslav. *Akumulátory od principu k praxi*. Praha: FCC Public, 2003. ISBN 80-86534-03-0.
- [3] SCHUMM, Brooke. Primary Batteries. In: *Britannica.com* [online]. Ohio, 2020 [cit. 2020-10-25]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/technology/battery-electronics>
- [4] XIE, Ling. Rechargeable Batteries. In: *Chem.libretexts.org* [online]. 2020 [cit. 2020-10-25]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Electrochemistry/Exemplars/Rechargeable_Batteries](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Electrochemistry/Exemplars/Rechargeable_Batteries)
- [5] Automobilové akumulátory část 1. In: *Turbo-tec.eu* [online]. 2012 [cit. 2020-10-25]. Dostupné z: <http://www.turbo-tec.eu/cz/blog/automobilove-akumulatory-cast-1/>
- [6] ELEKTROCHEMICKÉ ČLÁNKY. In: *Cez.cz* [online]. [cit. 2020-10-25]. Dostupné z: https://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/05/elclanky_2.html
- [7] TALBOT, Peter a Jose ALARCO. The history and development of batteries. In: *Phys.org* [online]. 2015 [cit. 2020-10-14]. Dostupné z: <https://phys.org/news/2015-04-history-batteries.html>
- [8] K. SHAH, V. VISHWAKARMA, A. JAIN. Measurement of multiscale thermal transport phenomena in Li-ion cells. In: *Doi.org* [online]. 2016 [cit. 2022-10-18]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1115/1.4034413>.
- [9] M.A. HANNAN, M.S.H. LIPU, A. HUSSAIN, A. MOHAMED,. A review of lithium-ion battery state of charge estimation and management system in electric vehicle applications: challenges and recommendations. In: *Doi.org* [online]. 2017 [cit. 2022-10-18]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.001>

- [10] BU-301a: Types of Battery Cells. In: *Batteryuniversity.com* [online]. [cit. 2020-10-25]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_battery_cells
- [11] LEI, Lixu. Battery Recycling Technologies: Recycling Waste Lithium Ion Batteries with the Impact on the Environment In-View. In: *Https://www.researchgate.net* [online]. 2013 [cit. 2022-04-28]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/The-structure-of-a-cylindrical-lithium-ion-battery_fig2_272662523
- [12] Structure and reaction formula of batteries. In: *Baj.or.jp* [online]. 2004 [cit. 2020-10-19]. Dostupné z: <http://www.baj.or.jp/e/knowledge/structure.html>
- [13] SHEPARD, Jeff. The difference between lithium ion and lithium polymer batteries. In: *Batterypowertips.com* [online]. 2021 [cit. 2022-04-28]. Dostupné z: <https://www.batterypowertips.com/difference-between-lithium-ion-lithium-polymer-batteries-faq/>
- [14] What causes lithium batteries to swell?. In: *Grepow Blog* [online]. 2021 [cit. 2022-04-28]. Dostupné z: <https://www.grepow.com/blog/causes-of-lithium-battery-swelling/>
- [15] WHITTINGHAM, M.Stanley. *Lithium Batteries and Cathode Materials*. Binghamton, New York: Department of Chemistry and Materials Science, 2004, (104), 2. ISSN 4271-4301.
- [16] ASENBAUER, Jakob, Tobias EISENMANN, Matthias KUENZEL, Arefeh KAZAZI, Zhen CHEN a Dominic BRESSER. The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites. In: *Pubs.rsc.org* [online]. Nemecko, 2020 [cit. 2020-11-04]. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2020/se/d0se00175a>
- [17] YANG, Deren, Ning DU a Yaguang ZHANG. Designing superior solid electrolyte interfaces on silicon anodes for high-performance lithium-ion batteries. In: *Pubs.rsc.org* [online]. Čína, 2019 [cit. 2023-05-18]. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/nr/c9nr05748j>

- [18] VIJAYAKUMAR, M., Sebastien KERISIT, Kevin M. ROSSO et al. Lithium diffusion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ at high temperatures. *Journal of Power Sources*. 2011, **196**(4), 2211-2220. ISSN 0378-7753.
- [19] BU-205: Types of Lithium-ion. In: *Batteryuniversity.com* [online]. 2011 [cit. 2020-12-05]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion
- [20] Role of Electrolytes in the Stability and Safety of Lithium Titanate-Based Batteries. In: *Frontiersin.org* [online]. 2020 [cit. 2020-12-16]. Dostupné z: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmats.2020.00186/full>
- [21] Lithium titanate- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. In: *Chemtube3d.com* [online]. 2011 [cit. 2020-12-05]. Dostupné z: https://www.chemtube3d.com/lib_lithium-titanate-2/
- [22] NITTA, Naoki, Feixiang WU, Jung TAE LEE a Gleb YUSHIN. *Li-ion battery materials: present and future* [online]. 2015, **18**(5), 252-264 [cit. 2020-12-05]. ISSN 1369-7021. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369702114004118?via%3Dihub>
- [23] LiNiCoAlO_2 (Lithium Nickel Cobalt Aluminum Oxide) powder. In: *Mtixtl.com* [online]. [cit. 2020-12-05]. Dostupné z: <https://www.mtixtl.com/EQ-Lib-LNCA810.aspx>
- [24] Crystal structures of LiFePO_4 . In: *Researchgate.net* [online]. 2010 [cit. 2020-12-05]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Crystal-structures-of-LiFePO-4-and-FePO-4-PO-4-environments-of-phosphorus-have-been_fig4_231645930
- [25] Lithium Cobalt Oxide – LiCoO_2 . In: *Chemtube3d.com* [online]. [cit. 2020-12-05]. Dostupné z: https://www.chemtube3d.com/lib_lco-2/
- [26] SEM images of the $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ – LiFePO_4 (NMC–LFP). In: *Researchgate.net* [online]. 2016 [cit. 2020-12-05]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/SEM-images-of-the-LiNi1-3Mn1-3Co1-3O2-LiFePO4-NMC-LFP-7030-blend-powders-showing-a_fig1_303711701

- [27] Crystalline structure of spinel LiMn₂O₄. In: *Researchgate.net* [online]. 2013 [cit. 2020-12-05]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/a-Crystalline-structure-of-spinel-LiMn2O4-and-b-its-corresponding-lithium-diffusion_fig6_259140458
- [28] HELMENSTINE, Anne Marie. Calorimeter Definition in Chemistry. In: *ThoughtCo.* [online]. 2020 [cit. 2022-04-13]. Dostupné z: <https://www.thoughtco.com/definition-of-calorimeter-in-chemistry-604397>
- [29] Prenos tepla a úspora energie. In: *Polytex.sk* [online]. [cit. 2022-04-17]. Dostupné z: <https://www.polytex.sk/prenos-tepla-a-uspora-energie>
- [30] HELMENSTINE, Anne Marie. https://sk.unionpedia.org/Tepelný_vodič. In: *Sk.eferrit.com* [online]. [cit. 2022-04-18]. Dostupné z: <https://sk.eferrit.com/priklady-vodicov-a-izolatorov/>
- [31] Heat Capacity at Constant Pressure. In: *Physics.bu.edu* [online]. [cit. 2022-04-18]. Dostupné z: http://physics.bu.edu/~redner/211-sp06/class24/class24_heatcap.html
- [32] Tepelná kapacita a měrná tepelná kapacita. In: *Physics.mff.cuni.cz* [online]. [cit. 2022-04-18]. Dostupné z: https://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/molekul/3_3
- [33] J.P. HOLMAN, HEAT TRANSFER, MCGRAW HILL HIGHER EDUCATION. In: *Repository.vnu.edu.vn* [online]. 2010 [cit. 2022-10-19]. Dostupné z: https://repository.vnu.edu.vn/handle/VNU_123/91194
- [34] R. BENGER, H. WENZL, H.-P. BECK, M. JIANG, D. OHMS, G. SCHAEDLICH. Electrochemical and thermal modeling of lithium-ion cells for use in HEV or EV application. *World Electr. Veh. J.* [online]. 2009, **3**, 342–351 [cit. 2022-10-20]. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/wevj3020342>
- [35] VERTIZ G, OYARBIDE M, MACICIOR H. Thermal characterization of large size lithium-ion pouch cell based on 1d electro-thermal model[J]. *Journal of Power Sources.* 2014, (272), 476-484.

- [36] FLECKENSTEIN M, FISCHER S, BOHLEN O. Thermal Impedance Spectroscopy - A method for the thermal characterization of high power battery cells[J]. *Journal of Power Sources*,. 2013, (223), 259-267.
- [37] S.J. BAZINSKI, X. WANG. Experimental study on the influence of temperature and state-of-charge on the thermophysical properties of an LFP pouch cell. *J. Power Sources* [online]. 2015, (293), 283–291 [cit. 2022-10-20]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.084>
- [38] G. YU, X. ZHANG, C. WANG, W. ZHANG, C. YANG. Experimental study on specific heat capacity of lithium thionyl chloride batteries by a precise measurement method. *J. Electrochem. Soc.* [online]. 2013, (216), 985–989 [cit. 2022-10-20]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1149/>
- [39] REICHL, Jaroslav. Kalorimetrická rovnice. In: *Encyklopedie fyziky* [online]. [cit. 2022-04-13]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/580-kalorimetricka-rovnice>
- [40] KAPSUNÍK, Branislav. Šírenie tepla. Kalorimeter. In: *Kapo.topindex.sk* [online]. [cit. 2022-04-16]. Dostupné z: <http://kapo.topindex.sk/id248/siren-tepla-kalorimeter.html>
- [41] RUIZ, Aaron a Elizabeth RAINES. What is Adiabatic Calorimetry?. In: *Fauske.com* [online]. 2022 [cit. 2022-12-13]. Dostupné z: <https://www.fauske.com/blog/what-is-adiabatic-calorimetry>
- [42] Calvet Versatile and Highest Accuracy Temperature, Heat & Heatflow, and Heat Capacity measurements. In: *Setaramsolutions.com* [online]. [cit. 2023-05-18]. Dostupné z: <https://setaramsolutions.com/product/calvet>
- [43] Kingspan Kooltherm® K5 – nejlepší volba pro vnější zateplení. In: *Asb-portal.cz* [online]. 2018 [cit. 2023-05-18]. Dostupné z: <https://www.asb-portal.cz/stavebnictvi/zatepleni/kingspan-kooltherm-k5-nejlepsi-volba-pro-vnejsi-zatepleni>
- [44] LIN, Dr. Jie, Dr. Howie N. CHU, Prof. Charles W. MONROE a Prof. David A. HOWEY. Anisotropic Thermal Characterisation of Large-Format Lithium-Ion Pouch

- Cells. In: *Chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com* [online]. 2022 [cit. 2023-05-16]. Dostupné z: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/batt.202100401>
- [45] S. BRYDEN, Thomas, Borislav DIMITROV, George HILTON, Carlos PONCE DE LEÓN, Peter BUGRYNIEC, Solomon BROWN, Denis CUMMING a Andrew CRUDEN. Methodology to determine the heat capacity of lithium-ion cells. In: *Sciencedirect.com* [online]. Spojené kráľovstvo, 2018 [cit. 2023-05-16]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775318305688>
- [46] SPOTNITZ, R. a J. FRANKLIN. Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells. In: *Sciencedirect.com* [online]. 2002 [cit. 2023-05-17]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775302004883?via%3Dihub>

ZOZNAM SYMBOLOV A SKRATIEK

Skratky:

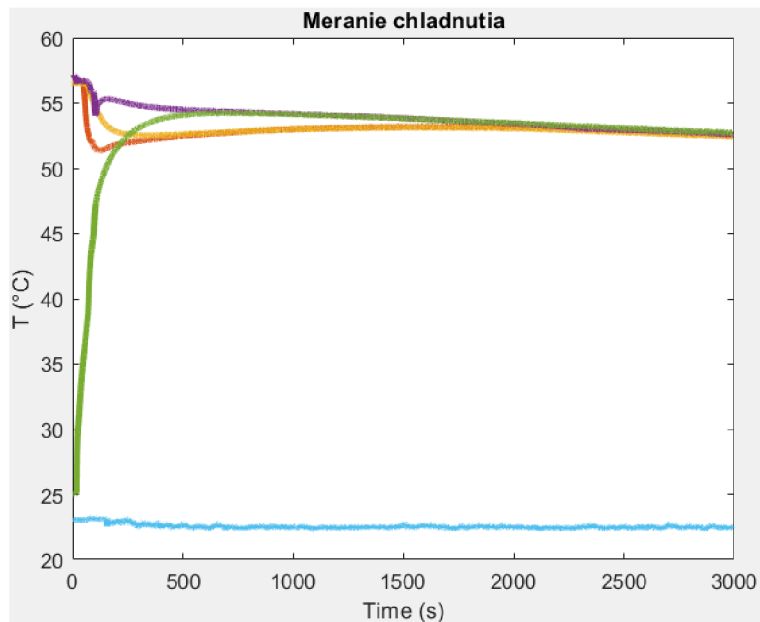
NCA(LiNiCoAlO ₂)	...	Lítium-nikel-kobalt-hliník oxid (katóda)
NMC(LiNiMnCoO ₂)	...	Lítium-nikel-mangán-kobalt oxid (katóda)
LFP(LiFePO ₄)	...	Lítium-železo-fosfát (katóda)
PTFE	...	Polytetrafluóretylén (Teflón)
Al	...	Hliník
Cp	...	Tepelná kapacita

ZOZNAM PRÍLOH

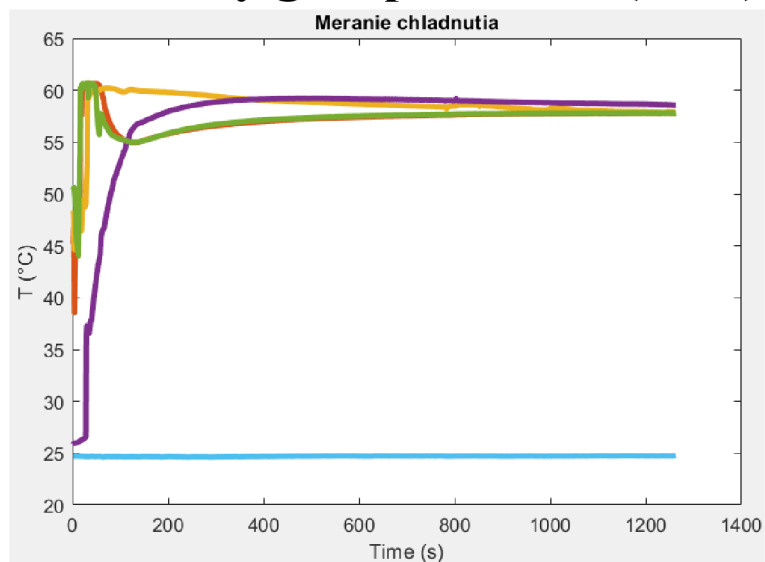
PRÍLOHA A – NAMERANÉ GRAFY JEDNOTLIVÝCH MATERIÁLOV A BATÉRIÍ.....	68
--	-----------

Príloha A – Namerané grafy jednotlivých materiálov a batérií

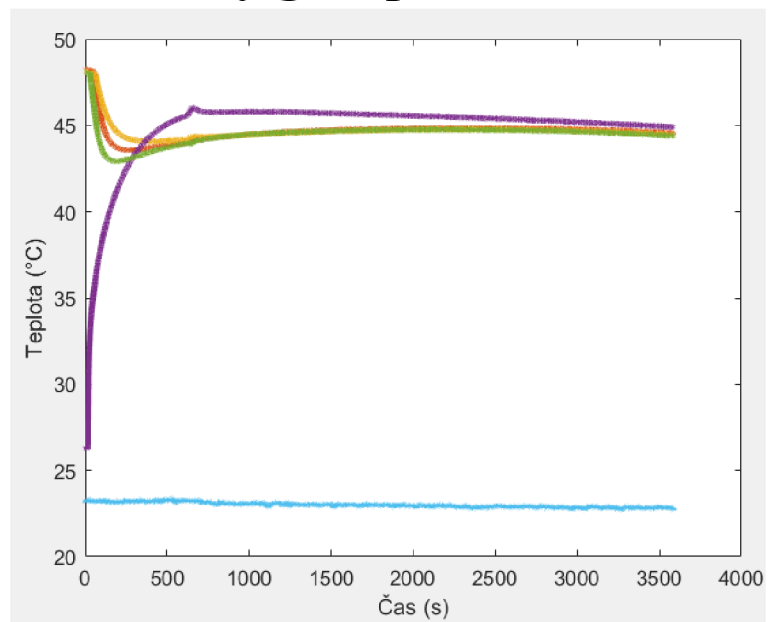
A.1 Nameraný graf pre bronz (RG7)



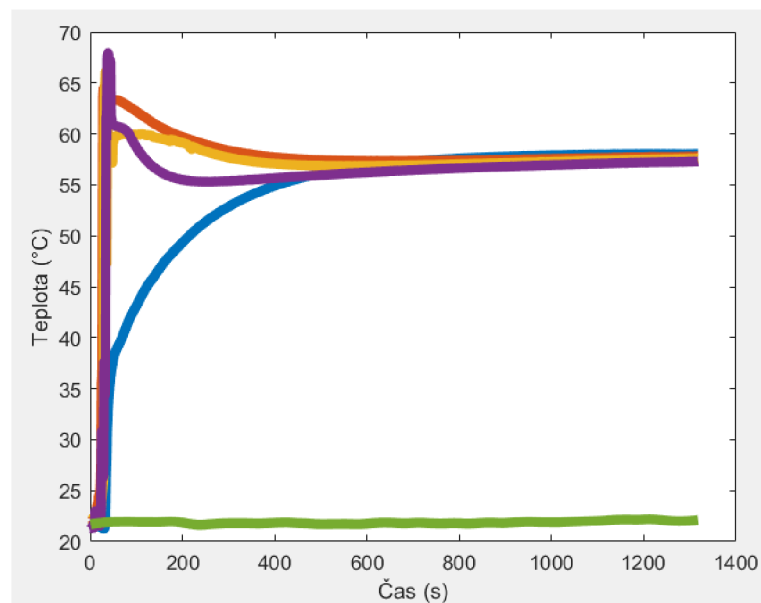
A.2 Nameraný graf pre hliník (6060)



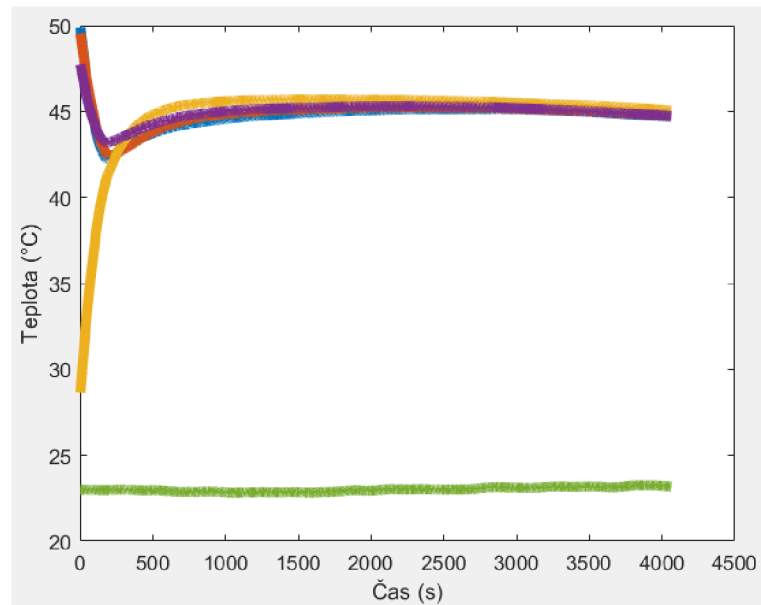
A.3 Nameraný graf pre teflón (PTFE)



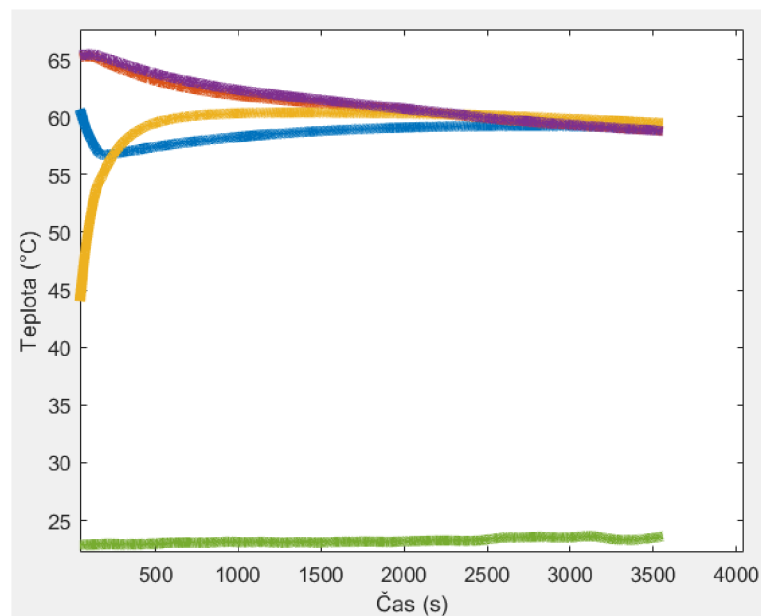
A.4 Nameraný graf pre batériu Huahui Energy HTC (cylindrická)



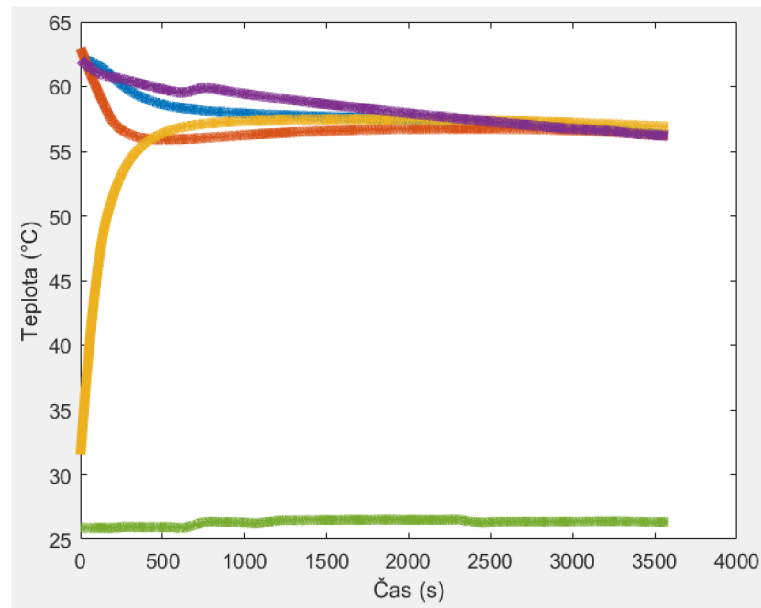
A.5 Nameraný graf pre batériu NCR18650B (MH12210) (cylindrická)



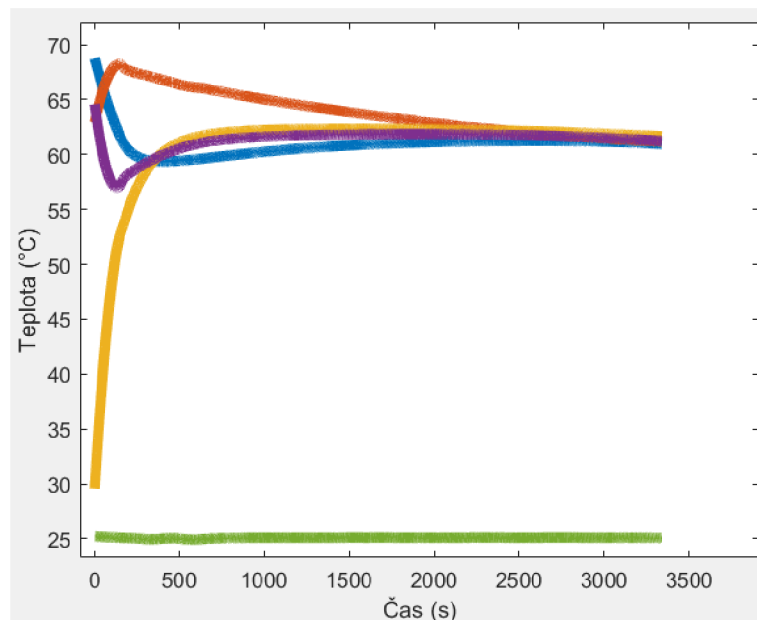
A.6 Nameraný graf pre batériu Motoma LFP_18650 (cylindrická)



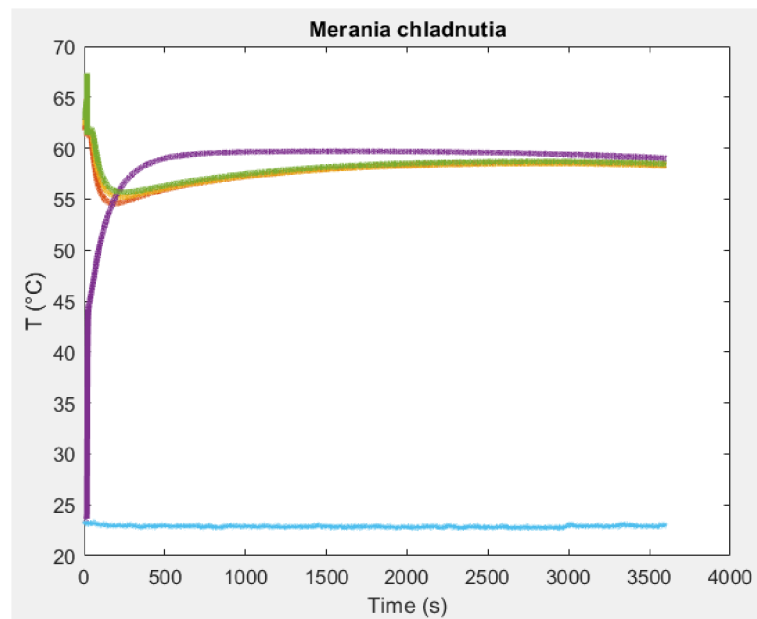
A.7 Nameraný graf pre batériu Samsung INR18650-35E (cylindrická)



A.8 Nameraný graf pre batériu Samsung INR18650-29E (cylindrická)



A.9 Nameraný graf pre batériu Samsung ICR18650-26J (cylindrická)



A.10 Nameraný graf pre batériu Grepow (pouch)

