



**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE**

---

**Elektrotechnická Fakulta  
Katedra Elektroenergetiky**

## **Impulsní charakteristika baterií**

### **Impulse response batteries**

Diplomová práce

Studijní program: Elektrotechnika, energetika a management - Elektroenergetika

Studijní obor: Elektroenergetika

Vedoucí práce: Ing. Pavel Hrzina, Ph.D.

**Bc. Tomáš Reichl**

---

**Praha 2016**

České vysoké učení technické v Praze  
Fakulta elektrotechnická

katedra elektrotechnologie

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student: **Tomáš Reichl**

Studijní program: Elektrotechnika, energetika a management  
Obor: Elektroenergetika

Název tématu: **Impulsní charakteristika baterií**

### Pokyny pro vypracování:

1. Provést rešerši impulsní diagnostiky elektrochemických zdrojů.
2. Teoretické závěry experimentálně aplikovat na vhodné měřicí metodě.
3. Zhodnotit použitelnost impulsní diagnostiky elektrochemických zdrojů pro praktické aplikace.

### Seznam odborné literatury:

- [1] REDDY, Thomas B a David LINDEN. Linden's handbook of batteries. 4th ed. New York: McGraw-Hill, c2011, 1 v. ISBN 9780071624213.
- [2] LINDEN, David a Thomas B REDDY. Handbook of batteries. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2002, 1 v. ISBN 0071359788.
- [3] Sborníky a články v odborné literatuře.

Vedoucí: Ing. Pavel Hrzina, Ph.D.

Platnost zadání: do konce zimního semestru 2016/2017



Ing. Karel Dušek, Ph.D.  
vedoucí katedry

prof. Ing. Pavel Ripka, CSc.  
děkan

V Praze dne 23. 11. 2015

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

Zároveň bych na tomto místě chtěl poděkovat vedoucímu diplomové práce Ing. Pavlu Hrzinovi, Ph.D. za cenné rady a připomínky k mé práci, za poskytnutou literaturu a svým rodičům za podporu během celé doby mého studia, děkuji.

V Praze dne 5. 1. 2016

.....

Tomáš Reichl

## Obsah

Obsah .....	4
1 Úvod.....	8
1.1 Jak uspokojit poptávku trhu?.....	8
1.2 Jaký je rozdíl mezi dynamickým a statickým systémem? .....	9
2 Teorie.....	10
2.1 Radlesův náhradní obvod .....	11
2.2 Polarizace elektrody.....	12
2.3 Rovnovážný stav.....	12
2.3.1 Nernstova rovnice .....	12
2.4 Nerovnovážný stav .....	13
2.4.1 Elektrodové reakce .....	13
2.4.2 Napěťový pokles .....	14
2.4.3 Bilance reakcí .....	15
2.4.4 Peukertova konstanta .....	16
2.4.5 Přepětí .....	16
2.4.6 Tafelova rovnice.....	16
2.4.7 Elektrická dvojvrstva .....	18
2.4.8 Pohyb prvků na povrchu elektrody .....	20
3 Parametry pro diagnostiku baterií.....	24
3.1 SoC.....	24
3.1.1 Coulombova metoda .....	24
3.1.2 Napětí naprázdno (OCV).....	25
3.1.3 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS).....	25
3.1.4 Kalman filtr .....	26
3.2 RUL .....	26
3.3 SoH.....	26
3.3.1 Kalibrace SoH.....	27
3.3.2 Metody pro vyhodnocení SoH .....	27
3.3.3 Impulzní metoda .....	29
3.4 BMS.....	29
4 Impulzní metoda.....	29
4.1 Teorie k impulzu.....	29
4.1.1 Vnitřní odpor .....	30
4.1.2 Výpočet vnitřního odporu .....	31
4.1.3 Výpočet difúzních procesů .....	33

4.2	Elektrochemická dynamická odezva .....	34
4.3	Hybridní charakterizace impulzního výkonu - HPPC .....	35
5	Provedené testy .....	36
5.1	Parametry baterií A123 Systems.....	36
5.2	Parametry článků Cyclon .....	37
6	Experiment.....	37
6.1	První návrh měřicí metody .....	38
6.1.1	Použité přístroje .....	38
6.1.2	Zapojení el. obvodu.....	39
6.1.3	Rozeznání dobrého a špatného článku .....	40
6.1.4	Časová (ne)závislost.....	42
6.1.5	Proudová (ne)závislost.....	45
6.1.6	Opakovatelnost výsledků .....	48
6.1.7	Nedostatky prvního návrhu měřicího systému.....	49
6.2	Druhý návrh měřicí metody .....	49
6.2.1	Použité přístroje .....	49
6.2.2	Elektrické schéma .....	50
6.2.3	Rozdíl mezi návrhy měřících metod .....	50
6.2.4	Časová (ne)závislost.....	51
6.2.5	Proudová (ne)závislost.....	52
6.2.6	Opakovatelnost.....	53
6.3	Diagnostika pro baterie 6,6V .....	54
7	Výsledky - návrh měřicí metody .....	54
7.1	Zjištění .....	55
7.2	Ověření výsledku podle normy.....	55
7.2.1	Výsledky pro baterie A3, B3, B4 a Pb.....	56
7.2.2	Výsledky pro vzorek sériové baterie B3-4 6,6V .....	60
8	Závěr.....	61

## Abstrakt

Tato práce se zabývá impulzní diagnostikou elektrochemických zdrojů. Z teoretických poznatků o elektrochemické přeměně energií plynou závěry, že při vhodné měřící metodě může impulzní diagnostika rozpoznat více parametrů, které ovlivňují elektrochemickou přeměnu. Účelem této práce bylo teoretické poznatky zhodnotit a experimentálně aplikovat na vhodné měřící metodě. Výsledkem této práce byly dva návrhy měřící metody pro měření impulzní diagnostiky elektrochemických zdrojů. Oba tyto návrhy byly podrobeny experimentálním testům, aby byly prokázány teoretické závěry. První návrh měřící metody měl nedostatky a nebylo možno potvrdit všechny teoretické závěry. Proto první návrh měřící metody byl přepracován v druhou verzi. Konečné výsledky ukázaly, že impulzní metody se mohou používat jako diagnostické nástroje pro elektrochemické zdroje. Všechny výsledky byly ověřeny podle platných stávajících metod diagnostiky.

Klíčová slova: impulzní charakteristika, diagnostika, baterie, elektrochemický zdroj, stav života,

## **Abstract**

This paper deals with the diagnosis pulse electrochemical sources. From the theoretical knowledge of electrochemical energy conversion follows the conclusion that the appropriate measurement method can detect the pulse diagnosis of multiple parameters that affect the electrochemical conversion. The purpose of this study was to evaluate the theoretical knowledge and experimentally applied to a suitable measuring method. The result of this work were two proposals measuring methods for measuring pulse diagnosis electrochemical sources. Both of these proposals were subjected to experimental tests have demonstrated the theoretical conclusions. The first draft of measuring methods have shortcomings and could not be confirmed all theoretical conclusions. Therefore, the first draft of the measurement method has been revised in the second version. The final results showed that the pulse method can be used as diagnostic tools for electrochemical power sources. All results have been verified according to valid existing methods of diagnosis.

Key words: impulse response, diagnosis, battery, electrochemical sources, state of health

# 1 Úvod

Elektrochemické zdroje jsou zařízení, které přeměňují chemickou energii na energii elektrickou. U primárních zdrojů je tato přeměna jednosměrná, naopak u sekundárních zdrojů (obecné označení: „dobíjecích“) je přeměna energií obousměrná, tyto zdroje mohou elektrickou energii transformovat zpět na chemickou a naopak. Hlavními elektrochemickými reakcemi v elektrochemické přeměně je oxidace a redukce tyto reakce probíhají na elektrodách.

Během vybíjení probíhá oxidační proces na anodě (záporná elektroda) což je první chemická reakce a na katodě (kladná elektroda) probíhá druhá chemická reakce - redukce. Činností oxidačního procesu je odevzdat elektron, který zajišťuje tok proudu do vnějšího obvodu. Opakem je redukční proces, kdy elektron z vnějšího obvodu je přijímán. Mezi elektrodami uvnitř elektrochemického článku dochází k výměně iontových částic aniontů a kationtů, tímto je obvod uzavřen a může probíhat tok proudu obvodem. Ve vnitřní struktuře elektrochemického zdroje je elektrolyt, ten slouží k přenosu iontů mezi elektrodami. Uvnitř článku nesmí dojít k vodivému spojení elektrod. To by mělo za následek vnitřní zkrat mezi elektrodami. Z tohoto důvodu vnitřní struktura článku obsahuje vrstvu separátoru. Právě ten zabraňuje, aby zde nedošlo k vnitřnímu spojení elektrod. Materiál separátoru je ve většině elektrochemických zdrojů smíchán s elektrolytem a vytváří houbovitou strukturu.

Dnešní technologie elektrochemických článků zažívají neobvykle velké rozšíření do mnoha aplikací. Dopomohla tomu lithiová technologie článků. Tato technologie má poměrně dostačující vlastnosti i hodnoty parametrů. Ale dnešní zařízení a aplikace požadují stále lepší a dokonalejší elektrochemické zdroje. Kdy současná lithiová technologie přestává těmto požadavkům stačit.

## 1.1 Jak uspokojit poptávku trhu?

První variantou je vývoj nových technologií elektrochemických zdrojů ten je velice nákladný a dlouhodobý, ale trh potřebuje okamžité zlepšení parametrů a vlastností. Proto se nyní na výzkum nových technologií elektrochemických článků vynakládají stovky milionů dolarů, ale tato varianta zlepšení elektrochemických zdrojů je časově náročná.

U nové technologie musí být ověřen výkon a stabilita zdroje a hlavně jeho bezpečnost. Příkladem může být lithiová technologie. Ta se dříve potýkala s problémem, že v případě mechanického poškození bylo výsledkem hoření a následná exploze článků či baterií. Tento problém byl odstraněn změnou struktury článku a dnešní lithiová technologie je již zcela bezpečná, i v případě, že dojde k mechanickému poškození článku či baterie.

Druhou variantou je lepší optimalizace stávajících technologií. Lepší návrhy a konfigurace aby vyhovely dnešním požadavkům na výkon, životnost, stabilitu a bezpečnost.

Druhá varianta vyžaduje lepší optimalizaci stávajících technologií. Abychom tohoto efektu dosáhly, je potřeba hlubšího poznání elektrochemických procesů a reakcí. Důležité je také identifikovat jaké vlivy a děje přispívají k snižování životnosti a výkonnosti elektrochemických zdrojů.



K těmto poznatkům by měly pomoci lepší metody diagnostiky elektrochemických zdrojů. Přesnější a rychleji získané výsledky, které objasní jaké návrhy optimalizace pomohou k lepším výkonům článků či baterií a jaké naopak zkracují životnost či snižují výkonnost.

Proč už starší a ověřené metody diagnostiky dnes už jsou nedostatečné? Dvěma slovy: dynamika a hlubší rozpoznání elektrochemických dějů a procesů. Ano, první příčinou je dynamické chování zařízení a aplikací. Dřívější systémy měly spíše statický charakter. Ale dnes se dostaly elektrochemické zdroje do popředí a jsou používány v dynamických systémech. Příklady dynamických zařízení a aplikací jsou elektromobily, start-stop systémy v autech, smartphony, domácí baterie a atd.

Druhou příčinou jsou elektrochemické reakce a přeměny. Elektrochemická přeměna není jednoduchý proces. Odehrává se v něm spousta dílčích procesů, a proto nastává otázka, zda modernější diagnostické metody dokáží lépe rozlišit co nejvíce procesů a dějů při elektrochemických reakcích a přeměnách.

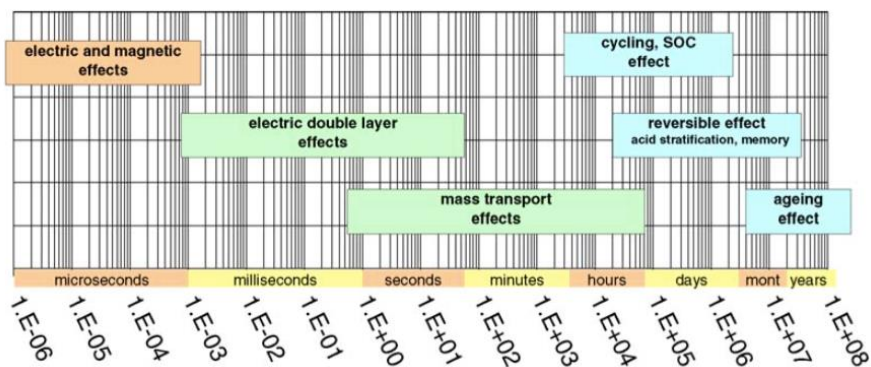
## 1.2 Jaký je rozdíl mezi dynamickým a statickým systémem?

Statickým systémem rozumíme systém, kde je elektrochemický zdroj provozován po většinu času v ustáleném stavu. Není zde požadováno okamžité střídání nabíjecího a vybíjecího režimu.

Pravým opakem jsou dnešní moderní dynamické systémy, které přechází z vybíjecího režimu okamžitě na nabíjecí režim a v některých případech i s velkými hodnoty výkonů. Dále se vyžaduje neustálé spojení baterie k zařízením a aplikacím. To znamená provádět měření i diagnostiku v reálném čase, bez nutnosti odpojení. S čím starší metody diagnostiky nepočítaly. [11]

Víme, že principy používání elektrochemického zdroje jako akumulčního prvku se změnil. Tudíž se musí změnit i metody v jeho diagnostikování, poté můžeme zlepšit optimalizaci v používání a návrhů bateriových systémů. Bylo zde řečeno, že starší metody diagnostikování jsou již nedostatečné. Nechce se tím říct, že nejsou potřeba naopak jejich základní vzorce a metodiky jsou i nadále využívány a rozvíjeny právě pro modernější metody diagnostiky. Většinou byly starší metody přepracovány a vyvinuty tak aby vyhověly dnešním požadavkům. Tento vývoj se mohl uskutečnit až s lepším poznáním elektrochemické přeměny a její reakcí na změny provozních režimů článků.

V elektrochemických zdrojích se určité parametry a vlastnosti mění rychle a jiné pomaleji.



Obrázek 1: Ukázka elektrochemických procesů a dějů v závislosti na čase [11]

Rychle měnící se parametry a vlastnosti článků:

- Stav nabití (State of Charge - SoC)
- Napětí na prázdno (Open Circuit Voltage - OCV)
- Polarizační efekty

Pomalou měnící se parametry a vlastnosti článků:

- Stav života (State of Health - SoH)
- Využitelná kapacita (Remaining Use Life - RUL)
- Vnitřní odpor článku ( $R_v$ ,  $R_i$ ,  $R_0$ )

## 2 Teorie

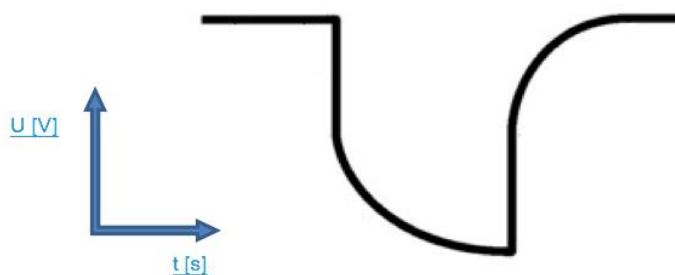
V úvodních odstavcích bylo popsáno jaké jsou současné problémy v diagnostice elektrochemických zdrojů a jaké požadavky jsou kladeny na budoucí metody jako přesnější a rychlejší získání výsledků.

Pokud předešlé požadavky shrneme, požadujeme testovací průběh, který dokáže uvést elektrochemický zdroj do vybíjecího režimu. Ale pouze z tohoto režimu nelze zajistit dostatek informací, které by byly zapotřebí pro úplnou diagnostiku. Toto je nevýhoda starších metod v diagnostikování.

To znamená, že druhá fáze testovacího průběhu by měla obsahovat opak vybíjecího režimu, to znamená použití nabíjecího režimu tak aby bylo možno zajistit dostatek informací o dějích a procesech elektrochemické přeměny.

Když tyto požadavky sečteme a dostaneme, že požadavky splňují průběh obdélníkového proudového zatěžovacího impulsu. Právě pokud bude proveden zatěžovací impuls a budou zaznamenány data před započítáním impulsu, během impulsu a následně po ukončení zatěžovacího impulsu dostáváme metodu, která dokáže zachytit většinu informací o dějích a procesech, které se odehrávají v elektrochemické přeměně.

Hodnoty těchto procesů a dějů korelují s životností článku či baterie. Bylo zjištěno, že každý děj a proces má svoji kinetickou rychlost. Právě tohoto se snaží diagnostické metody využít k vyhodnocování jenom určitých hodnot parametrů a z těchto hodnot velice přesně odhadnout životnost elektrochemického zdroje.



Obrázek 2: Průběh napětí na baterii při zatěžovacím impulzu [1]

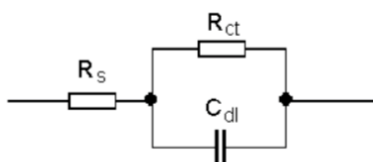
Aby bylo lépe porozuměno impulzní měřicí metodě, je zapotřebí znát základní elektrochemické děje a procesy při přeměně. Především v jakém čase se uplatňují jednotlivé procesy a děje a jejich závislosti na životnosti a výkonnosti elektrochemických zdrojů. Právě detailnější poznání, měření těchto dějů a procesů dopomůže ke komplexnějším výsledkům. Toto bude detailněji popsáno v následujících odstavcích.

## 2.1 Radlesův náhradní obvod

Náhradní elektrický obvod pro elektrochemické články či baterie, kdy k napěťovému zdroji se přiřazuje odpor, který představuje vnitřní odpor článku či baterie shrnuje všechny informace do jednoho čísla – vnitřní odpor. Pro detailnější diagnostiku článku se toto jeví jako hrubě nedostatečné.

Proto už dřívější výzkumy zavedly tzv. Radlesův náhradní obvod. Kde jsou zobrazeny další parametry dějů a procesů jako odpor elektrolytu, kolektoru, polarizační efekty a kapacita dvojrstvy. Každá elektronická součástka představuje nahrazení určitého elektrochemického procesu či děje. Tyto děje či procesy ovlivňují životnost a výkon elektrochemických zdrojů.

Existuje mnoho modifikací Radlesova náhradního elektrického obvodu. Většinou se jedná vždy rozšíření o další náhradní prvky, které popisují další procesy a děje. Obrázek 3 pod textem tedy ukazuje základní verzi. [1], [2]



Obrázek 3: Radlesův náhradní obvod [1]

## 2.2 Polarizace elektrody

Při elektrochemické přeměně jako první děj nastává polarizace elektrod. Pokud tedy prochází elektrodou proud, ten vyvolává polarizaci elektrody a napětí na elektrodě se od toho okamžiků mění a výsledkem je, že se vnitřní struktura z rovnovážného stavu změní na stav nerovnovážený. Naopak neprochází proud elektrodou tak v elektrochemickém zdroji nedochází k polarizaci a zdroj zůstává v rovnovážném stavu. [1], [2]

## 2.3 Rovnovážený stav

Napětí u rovnovážného stavu se dá odvodit matematicky. Jelikož zde nedochází k polarizaci na elektrodě je proud v obvodu nulový a napětí se tudíž musí ustálit na konstantní hodnotě.

Pokud by se počítalo napětí rovnovážného stavu za standardních podmínek, potom by stačila Gibbsova volná energie  $\Delta G^0$ , která nám určí kolik energie lze využít z chemických procesů. Dále nám Gibbsova rovnice o volné energii, může říci, zda je elektrochemický děj zdrojem nebo spotřebičem elektrického proudu. Základem je elektromotorické napětí  $E^0$ . Hodnoty pro elektromotorické napětí jednotlivých prvků najdeme v reakční tabulce prvků. Toto lze uplatnit pro standardní podmínky. V rovnici se nachází Faradayova konstanta  $F$ - vyjadřuje vztah mezi elektrickým nábojem a množstvím reagující látky. [1], [2]

Rovnice 1: Gibbsova volná energie

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

### 2.3.1 Nernstova rovnice

Dnešní technologie elektrochemických článků a baterií a hlavně jejich elektrody bývají velice složité sloučeniny, což již nejsou standardní podmínky a tudíž reakční tabulka nestačí pro výpočet napětí. V tomto případě je potřeba silnější matematický nástroj. Tento nástroj se jmenuje Nernstova rovnice, která nám umožní vyjádřit napětí na nezátíženém článku tedy v rovnovážném stavu. Nernstova rovnice se pro elektrodové napětí počítá v redukčním ději. [1], [2]

Rovnice 2: Nernstova rovnice

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

$a$  = iontový náboje

$n$  = počet nábojů

$R$  = vzduchová konstanta

$T$  = absolutní teplota

## 2.4 Nerovnovážný stav

Proud protéká elektrodou, na které probíhá polarizační děj, to znamená, že na elektrodě probíhají elektrodové reakce a přeměny, které mění napětí na elektrodě.

### 2.4.1 Elektrodové reakce

Využití veškeré energie uložené v elektrochemickém článku není možné. Reálná elektrochemická přeměna obsahuje například reakční ztráty. Odborně se tento jev nazývá elektrodová reakce a její definice se dá popsat jako přenos náboje do elektrolytu. [1], [2]

Rozlišujeme dvě reakční ztráty:

- 1) Aktivační polarizace
- 2) Koncentrační polarizace

#### 2.4.1.1 Aktivační (Přenosová) polarizace

Tato polarizace je významná, protože reakční rychlost na povrchu elektrody je omezena pomalou kinetikou. Aktivační polarizace je jakým si reaktorem (katalyzátorem), který řídí elektrochemickou přeměnu, její působení je na povrchu elektrod. Tento chemický proces je závislý na překonání aktivační bariery. Bariera je závislá na elektrodovém materiálu. Reakce je závislá na adsorpci/desorpci nábojů. Aktivační polarizace je popsána Tafelovou rovnicí. [1], [2]

#### 2.4.1.2 Koncentrační (Difúzní) polarizace

Nastává v důsledku nerovnoměrných reakcí v elektrodě, vzniká ve vysoce reakčních místech, kde jsou náboje (reaktanty) rychle spotřebovávány, tak se vytváří rozdíl koncentrací reaktantů jak na povrchu, tak uvnitř elektrody. Transport nábojů (reaktantů) k povrchu elektrody je limitován difúzním procesem. [1], [2]

#### 2.4.1.3 Ohmická pokles (polarizace)

V elektrochemickém zdroji je další významný ztrátový proces, který nazýváme vnitřní odpor. Tyto ztráty se v literatuře také nazývají jako „ohmické ztráty“ nebo „IR pokles“. Projevuje se hlavně při provozu článků a baterií, kdy je odebírán proud. Vnitřní odpor elektrochemického zdroje je součet odporu elektrolytu (v rámci separátoru a porézní elektrody) a odporu aktivní hmoty a sběrače proudu (kolektoru). Tyto procesy jsou vyjádřeny jako odpory  $R_s$  a  $R_{ct}$  v Radlesově náhradním obvodu. Viz obrázek č. 3.

Hodnota této polarizace určuje výkonnost článku či baterie, tato hodnota polarizace má závislost na životnosti baterie či článku. Čím větší hodnota ohmické polarizace, tím horší stav

životnosti zdroje a proto dochází k většímu poklesu napětí na zdroji. Hodnotu této polarizace je obtížné správně určit, protože tato hodnota je závislá i na hloubce vybití elektrochemického zdroje. [1], [2]

## 2.4.2 Napěťový pokles

Všechny tyto procesy způsobují napěťový pokles na svorkách článku. Tyto reakční ztráty jsou závislé na velikosti odebíraného proudu. Čím vyšší hodnota proudu je odebírána tím větší budou reakční ztráty. Tyto reakční ztráty jsou zdrojem tepla ve zdroji a výsledkem je odpadní teplo, které se projevuje ohříváním vnějšího povrchu zdroje. Následný obrázek ukazuje, zhruba jaká část energie se přemění ve ztráty.

Následující rovnice vyjadřuje průběh poklesu napětí, po připojení zátěže k článku v okamžiku kdy obvodem začne procházet proud. Pro metodu zátěžového impulsu tento děj nastává, pokud uvedeme elektrochemický zdroj do vybíjecího režimu. [1], [2]

$$E = E_0 - [(\eta_{ct})_a + (\eta_c)_a] - [(\eta_{ct})_c + (\eta_c)_c] - iR_i = iR$$

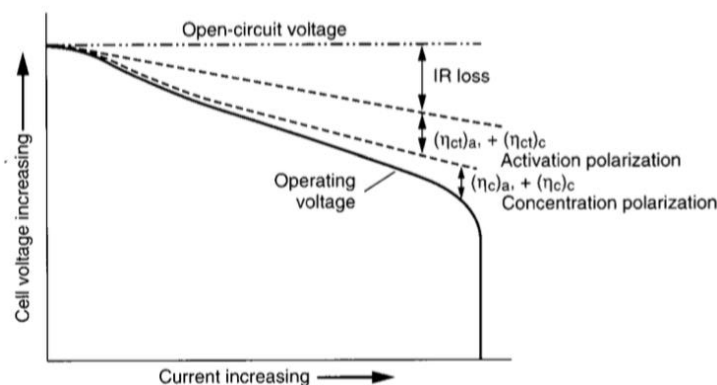
$E_0$ = elektromotorická síla nebo napětí naprázdno na článku

$(\eta_{ct})_a, (\eta_{ct})_c$ = aktivační polarizace

$(\eta_c)_a, (\eta_c)_c$ = koncentrační polarizace

$i$ = proud

$R_i$ = vnitřní odpor

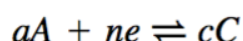


Obrázek 4: Průběh napětí v závislosti na odebíraném proudu [1]

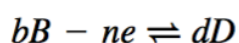
### 2.4.3 Bilance reakcí

V elektrochemickém článku probíhají současně dvě elektrodové reakce ve dvou oddělených oblastech. Reakce nemohou probíhat samostatně. Proto musí v druhé oblasti na druhé elektrodě probíhat druhá elektrodová reakce. Jedna elektrodová reakce probíhá na rozhraní jedné elektrody a druhá na druhé elektrodě. Jedna elektrodová reakce se nazývá oxidace a obecně znamená odevzdání elektronu. Opačná elektrodová reakce je redukce a znamená přijetí elektronu. Tyto reakce musí být v rovnováze, řídí se následujícími rovnicemi:

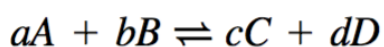
Rovnice 3: Rovnice pro redukci



Rovnice 4: Rovnice pro oxidaci



Rovnice 5: Rovnice pro bilanci reakcí



*e*= elektron

*A, B*= náboje

*C, D*= výsledky reakcí

*a, b, c, d, n*= počet

Reakce na elektrodách jsou charakteristické tím, že obě reakce jak chemická tak elektrická jsou heterogenní. To znamená, pokud na jedné elektrodě probíhá oxidační reakce, na druhé musí probíhat reakce opačná tj. redukční.

Celá elektrodová reakce se může zdát na první pohled velmi jednoduchá. V souhrnu to tak není. Přesto se snažíme tento komplexní proces pro potřeby analýzy shrnout do několika kroků. Tyto vlivy jako je přesun náboje, adsorpce/desorpce na povrchu elektrody, reakce na elektrodě a hromadný přesun náboje, právě tyto děje zesložitují popis elektrochemické přeměny a všechny tyto děje se podílejí na kinetické rychlosti elektrodové reakce. [1], [2]

#### 2.4.4 Peukertova konstanta

Hodnota konstanty je definována, že energie dodaná při nabíjecím režimu se nerovná energii, která se využije ve vybíjecím režimu. Za tento jev mohou právě nedokonalé elektrodové reakce. Různé technologie elektrochemických procesů mají různou hodnotu Peukertovi konstanty. Například technologie olova má konstantu od 1,3 do 1,5. [1] Tato konstanta je bezrozměrná. Lithiová technologie má hodnotu konstanty okolo 1,04. Hodnoty jsou jen orientační, záleží na kvalitě výroby jednotlivých technologií. [1], [2]

Z Peukertovi konstanty vyplývá, že vybíjecí režim nestačí jako diagnostická metoda pro měření hodnot procesů a dějů v článku, ale je důležité získat i další informace z režimu nabíjecího.

Toto dává potvrzení, že proudový zatěžovací impuls by měl poskytnout dostatek informací o dějích, které vznikají uvnitř článku při elektrochemických přeměnách. Jinak tato konstanta testovací metodu neovlivňuje.

#### 2.4.5 Přepětí

Přepětí je rozdíl mezi napětím v rovnovážném stavu a napětím v nerovnovážném stavu. Pokud není elektroda polarizována tak nemůže být uskutečněn tok proudu elektronů a iontů. Pokud není tok elektronů tak se elektroda nachází v rovnovážném stavu ( $E$ ). Pokud je elektroda polarizována dostává se do nového stavu ( $E_e$ ). Rozdíl těchto napěťových stavů vytváří na elektrodě přepětí  $\eta$ .

Rovnice 6: Rovnice přepětí

$$\eta = E - E_e$$

#### 2.4.6 Tafelova rovnice

Nám popisuje děj, který se odehrává na povrchu elektrod. Jde o děj, kdy aktivační polarizace elektrod vyvolá přepětí a výsledkem tohoto přepětí je tok proudu do externího obvodu. Nedostatkem Tafelovy rovnice je, že při nízkých hodnotách přepětí na elektrodě nepopisuje zcela přesně průběh závislosti přepětí na proudu, proto jsou použity konstanty  $a$  a  $b$ , které tento nedostatek snaží odstranit. Význam má hlavně konstanta  $b$ , která mění sklon křivky. Úspěch Tafelovy rovnice povzbudil pátrání po kinetické teorii elektrodových procesů. [1], [2]

Právě Tafelova rovnice bude omezovat hodnotu limitního proudu pro metodu zatěžovacího impulsu. Proudový zatěžovací impuls musí mít dostatečnou hodnotu odebraného proudu, aby bylo docíleno odstranění nedostatků z nízkých hodnot přepětí.



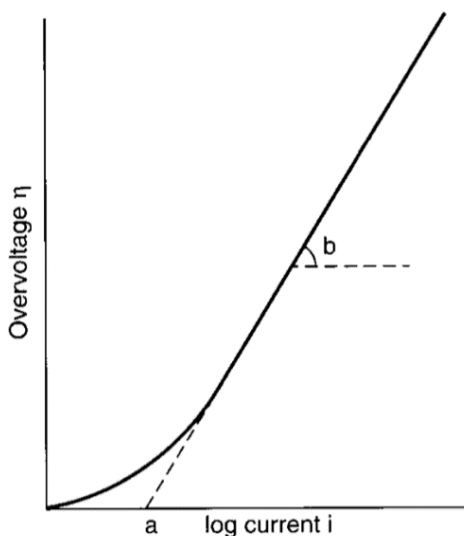
#### Rovnice 7: Tafelova rovnice

$$\eta = a \pm b \log i$$

$\eta$  = přepětí

$a$  a  $b$  = konstanty

$i$  = odebíraný proud



Obrázek 5: Závislost přepětí na proudu [1]

Shrnutím všech poznatků o reakci na elektrodě bylo dosaženo toho, že na jedné elektrodě probíhá reakce. Tato reakce má za následek polarizaci a potom, následné přepětí na elektrodě, ale v této kapitole bylo řečeno o bilanci reakcí, to znamená, že na druhé elektrodě musí probíhat děj opačný.

Aby tyto procesy mohly fungovat, musí docházet mezi těmito procesy k iontové výměně. Výsledkem této iontové výměny je rovnovážná bilance reakcí. Tento děj popisuje změnový proud. V literatuře je popsán jako měřítko rychlosti výměny nábojů mezi oxidovanými a redukovanými náboji. [1], [2]

#### Rovnice 8: Rovnice procesu iontové výměny

$$i = nFAk \left[ C_O \exp \frac{-\alpha nFE_C^0}{RT} - C_R \exp \frac{(1 - \alpha)nFE_C^0}{RT} \right]$$

## 2.4.7 Elektrická dvojrstva

Tento efekt se vyskytuje na rozhraní povrchu elektrody a elektrolytu. Detailněji se tento jev popisuje v případech, kdy je elektroda ponořena do elektrolytu a elektroda má svoji vlastní polaritu a přitahuje ionty opačného náboje v elektrolytu a tyto přitažené ionty se orientují jako dipóly. Vytvoří se jedna vrstva náboje v elektrodě a druhá vrstva opačně orientovaná v elektrolytu a tento efekt se nazývá elektrická dvojrstva.

U velmi čistých povrchů a čistého elektrolytu je dosaženo toho, že kontaktní úhel orientovaných nábojů v elektrolytu a kapilár je roven nule. Pak se použije velmi jednoduchý výpočet, jehož výsledkem je hodnota mezifázového povrchového napětí. Ukázka výpočtu u těchto povrchů.

**Rovnice 9: Rovnice mezifázového povrchového napětí**

$$\gamma = \frac{h\rho gr}{2}$$

$\gamma$  = mezifázové povrchové napětí

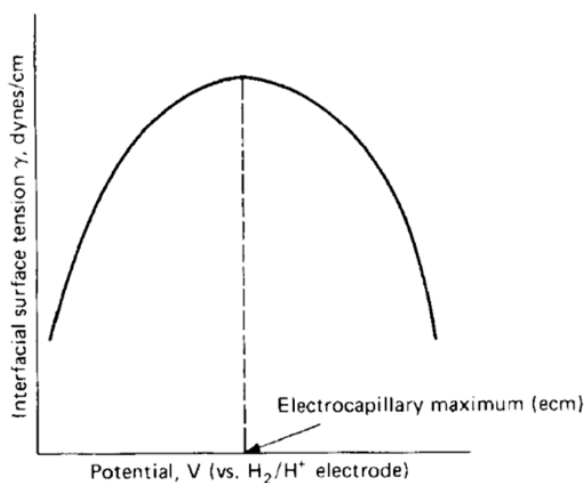
$\rho$  = hustota rtuti

$g$  = gravitační síla

$r$  = radius kapiláry

$h$  = výška

Charakteristická elektro-kapilární křivka, která byla experimentálně získána pro klasické elektrolyty a její průběh je ukázán na následujícím obrázku. Pro měření struktury dvojrstvy a kapilár se používá metoda střídavé impedance. [1], [2]

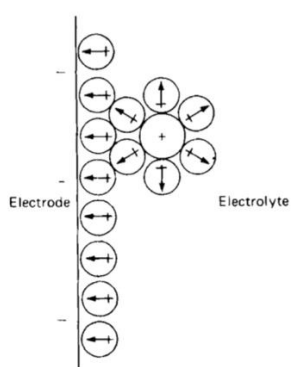


**Obrázek 6: Elektro-kapilární křivka [1]**

V následujících odstavcích budou popsány jednotlivé jevy a efekty elektrické dvojvrstvy.

Bude se uvažovat záporně nabitá elektroda ve vodném roztoku elektrolytu, dále se bude předpokládat, že při tomto napětí se neuskutečňuje elektrochemická reakce.

Na rozhraní, jsou síly symetrické. Dvojpóly v elektrolytu se orientují tak, že se k záporně nabitě elektrodě se dipóly natočí tak, že jejich kladný pól bude natočen k elektrodě. Na obrázku je to znázorněno tak, že špička šipky je kladný pól. Dále elektrická dvojvrstva je dynamický proces. Další efekt, který se ve struktuře uplatňuje: všechny dipóly nejsou orientovány stejným způsobem. To je způsobeno tím, že některé dipóly jsou více ovlivněny dipól-dipól interakcí než dipól-elektroda interakcí. [1], [2]



**Obrázek 7: Přístup kationtu k elektrodě [1]**

Nyní bude popsán princip přístupu kationtu do okolí elektrické dvojvrstvy. Většina kationtů jsou silně solvované dipóly a udržují první vrstvu dipólů v elektrolytu.

Až na pár výjimek se kationty nepřibližují až k povrchu elektrody, ale zůstávají mimo primární vrstvu dipólů z elektrolytu a obvykle se snaží zachovat svoje vlastnosti. Obrázek 7 ukazuje typický příklad kationtu v elektrické dvojvrstvě.

Toto chování bylo prokázáno z experimentů za pomoci střídavé měřicí metody a výpočtů volné energie, přístupu iontů k povrchu elektrody. Při zvažování interakcí dipól-elektroda, ion-elektroda a ion-dipól interakce, volná energie přístupu kationtu na povrch elektrody je silně ovlivněna hydratací kationtu.

Celkovým výsledkem je, že pro kationty s velmi velkým poloměrem a tedy s nízkou hodnotou hydratace, s nízkým redoxním potenciálem, může nastat děj, kdy kationt bude absorbován na povrchu elektrody.

Konečným výsledkem interakcí, je tedy vytvoření elektrické dvojvrstvy s účinky interakcí iontů a kontaktních adsorpcí, které mohou přímo ovlivňovat skutečné koncentrace na povrchu elektrody a nepřímo tak změnit gradient napětí v místě. V tomto ohledu je důležité pochopení vlivu elektrické dvojvrstvy, které se v hodných okamžicích použije pro úpravu používaných rovnic. [1], [2]

## 2.4.8 Pohyb prvků na povrchu elektrody

Předchozí odstavce popisovaly jaké děje a jevy doprovázejí elektrochemickou přeměnu. Nyní bude popsáno, jaké procesy umožňují pohyb náboje a jak se mohou náboje dostat z jedné elektrody na elektrodu druhou. Tyto procesy se nazývají také jako hromadný přesun (Mass Transport). Tyto procesy mají zásadní vliv pro další výzkum moderních metod diagnostiky. Známe jsou tři procesy přesunu nábojů. [1], [2]

- Konvekcí
- Migrací
- Difúzí

### 2.4.8.1 Konvekce

Tento způsob řízení toků nábojů je založen na proudění elektrolytu. Tento způsob přesunu nábojů má pozitivní vliv proti růstu dendritů. Bohužel pokusy o provedení pohyblivých elektrod či proudění elektrolytu znamenaly technologicky složitá řešení. To vedlo ke zvyšování složitosti a k snižování účinnosti systému. Z těchto důvodů se tento proces pro praxi neuplatnil. [1], [2]

### 2.4.8.2 Migrace

Proces migrace nábojů je závislý na elektrickém gradientu napětí a hodnota migrace může být snížena téměř na nulu přidáním tzv.: " pomocného elektrolytu, ", který pomáhá účinně snižovat gradient napětí na nulu a tím eliminuje elektrické pole, které produkuje migraci.

Migrace nábojů nemá příznivý vliv na elektrochemickou, přeměnu, proto se tento jev snažíme potlačit. [1], [2]

### 2.4.8.3 Difúze

Třetí způsob je difúze, ta je závislá na koncentračním gradientu. V elektrochemické přeměně má nejzásadnější a nejdůležitější vliv z těchto tří procesů. Hodnota kinetické rychlosti je u tohoto procesu nejmenší, takže se dá říci, že kinetiku rychlosti elektrochemické přeměny proces difúze ovlivňuje nejvíce. Difúze je podrobně vysvětlena Fickovým zákonem. [1], [2]

#### Rovnice 10: Rovnice Fickova zákona

$$q = D \frac{\delta C}{\delta x}$$

$q$ = proudění

$D$ = difúzní koeficient

$C$ = koncentrace

Difúzní procesy pro hromadný přenos náboje se vyskytují ve většině bateriových systémů. Tento hromadný přenos nábojů do reakčních míst musí fungovat pro udržení odebíraného toku proudu. Zlepšování difúzních procesů je vhodný směr výzkumu pro zlepšení hodnot výkonů baterie.

Pro difúzní procesy upravíme Fickovu rovnici do vhodnějšího tvaru pro elektrochemické systémy. [1], [2]

$$i = nFq$$

#### Rovnice 11: Rovnice pro difúzní proud

$$i = nF \frac{DA(C_B - C_E)}{\delta}$$

$C_B$ = objemová koncentrace

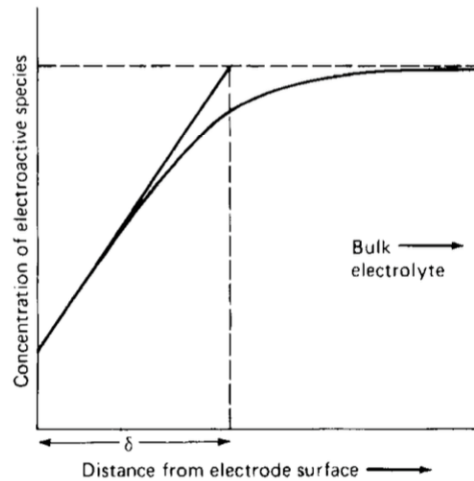
$C_E$ = koncentrace na elektrodě

$A$ = povrch elektrody

$\delta$ = tloušťka okrajové vrstvy

$n$ = počet nábojů

Následující obrázek ukazuje, jaká je závislost koncentrace nábojů na vzdálenosti od elektrody. Z obrázku vyplývá, že většina koncentračního gradientu se nachází v blízkosti elektrody. Hodnota objemové koncentrace nábojů je ještě o něco vyšší, ale rozdíl už není velký. [1], [2]



Obrázek 8: Závislost koncentračního gradientu na vzdálenosti [1]

Při  $C_E = 0$  dostáváme výraz, který definuje maximální hodnotu difúzního proudu  $i_L$ . Výsledkem této hodnoty jsou podmínky pro difúzní proud.

Rovnice 12: Rovnice pro maximální difúzní proud

$$i_L = nF \frac{DA C_B}{\delta_L}$$

$C_B$  = objemová koncentrace

$D$  = difúzní koeficient

$A$  = povrch elektrody

$F$  = Faradova konstanta

$n$  = počet nábojů

$\delta_L$  = tloušťka mezní okrajové vrstvy

kde  $\delta_L$  je tloušťka mezní okrajové vrstvy a je to omezující podmínka pro difúzní proces. To nám říká, že pro zvýšení  $i_L$ , je potřeba zvýšit objemovou koncentraci a zvětšit plochu elektrody nebo zvětšit difúzní koeficient. [1], [2]

Předpokládejme, že tloušťka difúzní okrajové vrstvy se příliš nemění s koncentrací. Pak  $\delta_L = \delta$  a rovnice může být přepsána do tvaru:

$$i = \left( 1 - \frac{C_E}{C_B} \right) i_L$$

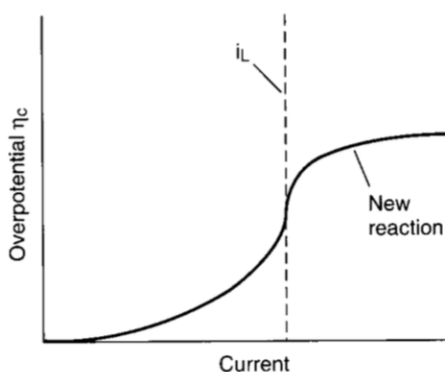
Existující rozdíl mezi koncentrací  $C_E$  a  $C_B$  je výsledkem koncentrační polarizace. Spojením Nernstovy rovnice a koncentrační polarizace dostáváme přepětí  $\eta_c$ , ve tvaru:

$$\eta_c = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{i_L}{i_L - i} \right)$$

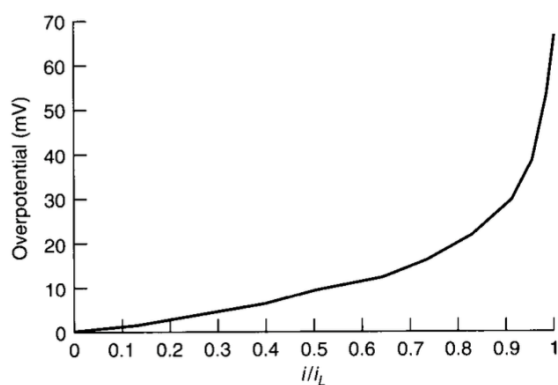
### Rovnice 13: Rovnice pro koncentrační polarizaci

$$\eta_c = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_B}{C_E}$$

To dává vztah koncentrační polarizace a proudu pro difúzní proces. Rovnice ukazuje, že pokud se proud blíží limitně na svoje maximum  $i_L$ , hodnota přepětí by se měla teoreticky zvýšit k nekonečnu. Nicméně, v reálném procesu se přepětí zvýší pouze k bodu, kde nastává jiná elektrochemická reakce, jak znázorňuje následující a další obrázek č. 9. A další obrázek č. 10 ukazuje velikost přepětí  $\eta_c$  jako funkci  $i/i_L$ . [1], [2]



Obrázek 9: Ukázka průběhu kdy nastává další chemická reakce [1]



Obrázek 10: Závislost přepětí na difúzním proudu [1]

Ze závislosti difúzního proudu a koncentračního přepětí, lze určit, jak rychle se průběh napětí dostane do rovnovážného stavu. To znamená, jak rychle se napětí na prázdno ustálí. Toto bude předmětem zkoumání v kapitole teorie impulsu.

### 3 Parametry pro diagnostiku baterií

V této kapitole budou popsány hlavní parametry článků či baterií důležité pro diagnostiku. Na závěr každého parametru bude uvedeno, zda je využitelný pro impulzní metodu. Tato kapitola by také měla přiblížit, kde se do budoucna impulzní metody mohou uplatnit.

Pro vyhodnocování parametrů diagnostiky baterií či článků, existují čtyři hlavní pilíře. Pilíře jsou závislé na dějích a procesech elektrochemické přeměny. Právě lepší a rychlejší záznam či záznam jiných hodnot parametrů, může dopomoci k přesnějším výsledkům v diagnostice, tudíž i k lepším poznatkům o elektrochemii vedoucí k lepší optimalizaci bateriového systému.

- 1) Stav nabití (State of Charge) - SoC
- 2) Zbytková efektivní životnost (Remenaing Useful Life) - RUL
- 3) Stav života (State of Health) - SoH
- 4) Řízení bateriového systému (Battery Management Systém) - BMS

#### 3.1 SoC

*Definice: Procentuální odhad stavu uložené energie v baterii.*

Přesný odhad stavu nabití u elektrochemických zdrojů je velice důležitý. Dá se říci je to první položka, která musí být co nejpřesněji vyhodnocena, protože od této hodnoty se potom odvíjí další výpočty. Pokud je odhadnutá hodnota SoC špatná, zbývající výpočty mohou být chybné. Což může zapříčinit například podvybíjení článků či baterií nebo naopak přebíjení článků či baterií, má za následek degradaci a zkrácení životnosti elektrochemického zdroje.

Kvalitní impulzní metoda pro odhad SoC zatím není k dispozici, některé výzkumy se o to pokoušejí a první výsledky naznačují, že by i z impulzu a rozdílu napětí šla odhadnout hodnota stavu nabití (SoC). [3], [4]

Jaké jsou tedy metody pro přesný odhad stavu nabití?

##### 3.1.1 Coulombova metoda

Tato metoda je vhodná pro počítání na úrovni jednoho článku či malé baterie. Pro více článků v sérii se zde vnáší akumulací chyby (Peurkotova konstanta). Další nevýhodou této metody je časová náročnost a z toho vyplývá i náročnost na potřebný objem dat. Počítá se reálný přesun energie. [3], [4]



#### Rovnice 14: Výpočet SoC pomocí Coulombovi metody

$$\text{SOC} = \text{SOC}_0 + \frac{1}{C_n} \int (I_{\text{batt}} - I_{\text{loss}}) dt$$

$\text{SOC}_0$  = počáteční odhad SOC

$C_n$  = jmenovitá kapacita v Ampér sekundách

$I_{\text{batt}}$  = kladná hodnota pro vybíjení a záporná hodnota pro nabíjení

$I_{\text{loss}}$  = proud ztrátou reakce

Počítání pomocí Coulombovy metody má dva zásadní nedostatky. Prvním nedostatkem je, že nabíjecí proud z externího zdroje není plně využit. Je tedy zapotřebí dopočítat  $I_{\text{loss}}$ . Výpočet  $I_{\text{loss}}$  není jednoduchý, to může způsobit značnou chybu. Absence výpočtu  $I_{\text{loss}}$  může mít za následek nepřesné určení SoC.

Druhým nedostatkem, je přesná hodnota počátečního stavu nabití  $\text{SoC}_0$ . Nejlepší způsob jak přesně určit počáteční stav nabití je elektrochemický článek či baterii úplně vybit a poté začít počítat dodanou energii. Ale úplné vybití článku či baterie je pro mnoho aplikací nepraktické a hlavně způsobuje degradaci článku způsobenou hlubokým vybitím. Tato metoda nepřímo negativně ovlivňuje degradaci elektrochemického článku. [3], [4]

#### 3.1.2 Napětí naprázdno (OCV)

Metoda je založena na tom, že proud procházející obvodem musí být nulový. Tato metoda je oproti předešlé metodě velice rychlá, ale její hlavní nedostatky jsou velmi závažné. Pro každou technologii elektrochemických článků potřebujeme známý průběh napětí na prázdno v závislosti na SoC.

Dále je tu velká závislost na teplotě článku a pak i na stavu životnosti článku či baterie. Lithiová technologie má navíc plochý průběh v pracovním intervalu, to zapříčiňuje velice složitý odhad SoC. Hodnota stavu nabití mezi 10 % a 90 % se u lithiové technologie napětí mění pouze 0,2V. U jiných technologií je průběh poklesu lineárnější. [1], [3], [4]

#### 3.1.3 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)

Základem této techniky je předpoklad různých impedancí elektrochemickým reakcí. Elektrochemická impedanční spektroskopie se používá pro charakterizaci elektrodových dějů a procesů. Prostřednictvím měření odezvy elektrochemického systému na periodický střídavý signál s malou amplitudou. To umožňuje vyšetřit různé elektrodové děje a procesy jako je například iontový nebo elektronový přesun.

Tato metoda byla zatím spíše uplatňována pro výzkumné měření než k přesnějšímu určení SoC. Je to dáno tím, že tato metoda je velice citlivá na vnější rušení a je náročná na technické vybavení a tím i nákladná. [1], [2]

### 3.1.4 Kalman filtr

Zatím nejlepší metoda k použití odhadu stavu nabití. Princip činnosti Kalman filtru je následující. Metoda zachycuje vstupní a výstupní signály ze systému. Využívá matematických maticových rovnic a parciálních derivací prvního řádu a Taylorovu řadu, aby dokázala linearizovat model baterie.

Díky linearizování modelu baterie může být docíleno přesného odhadu SoC a dalších parametrů baterie, dále tato metoda poskytuje i odhad své vlastní chyby výpočtu. Výhodou této metody je digitalizace signálu. Ale zatím i tato metoda má svá omezení, nevýhodou je především závislost na konstrukci článku či baterie. [3], [4]

## 3.2 RUL

*Definice: Monitorování procesu degradace, hodnocení zdravotního stavu a předpovídání zbytkové efektivní životnosti.*

Odhad zbytkové efektivní životnosti baterie a predikce budoucího vývoje života je založena na analýze degradace článku pomocí předpovědních modelů časové řady (AR, ND-AR, NA-AR). Tento model potřebuje pro svoje výpočetní procesy získat parametry z elektrochemického článku, jako je například faktor degradace. Tyto údaje je obtížné získat ze zapojení hlavně u aplikací, kde se požaduje neustálé zapojení elektrochemického zdroje.

Výzkumy se zabývají tím, aby tato nevýhoda byla odstraněna. Poslední publikace naznačují, že tato nevýhoda již byla odstraněna a to použitím testovacího postupu, kdy se nelineární faktor rozkladu extrahuje a kombinuje se standardním modelem předpovědi časové řady. Tento parametr je závislý na vnitřní impedanci článku či baterie.

Z impulzních metod by se také teoreticky měly získat údaje parametrů použitelných pro model RUL. [5], [14]

## 3.3 SoH

*Definice: Maximální použitelná energie po úplném nabití článku či baterie. Vyjadřuje se v procentech.*

Hodnota SoH vyjadřuje v jakém stavu je degradace aktivní vrstvy v důsledku rozpouštění a rekrystalizace. Dále se v metodě zohledňuje ztráta elektrického kontaktu mezi kolektorem a aktivní vrstvou a růst dendritů v neaktivních vrstvách. Hodnota SoH je číslo o intervalu 0 až 1 respektive 0 % až 100 % a platí, čím vyšší hodnota, tím v lepším stavu života se článek nachází. [6]

### Rovnice 15: Základní rovnice pro výpočet SoH

$$SoH = \frac{Q_{MAX}}{Q_{rated}} 100 [\%]$$

$Q_{max}$ = Maximální obnovitelná energie, jinak řečeno náboj dodaný na plně nabitý článek

$Q_{rated}$ = jmenovitá kapacita článku

#### 3.3.1 Kalibrace SoH

Může nastat situace, kdy SoH může být i špatně vyhodnoceno, což může mít fatální následky pro odhad stavu života. Tato situace nastává například, pokud odhad SoH vyhodnocujeme v různém stavu vybití. Proto je nutno pravidelně provádět re-kalibraci SoH.

SoH je úměrný  $Q_{max}$ , které se rovná 100 % DoD, tedy stavu kdy je baterie zcela vybitá. V případě, že SoH bude podceněna, DoD by dosáhlo záporné hodnoty při příštím plně nabitém stavu a naopak, DoD bude mít nenulové (pozitivní) hodnoty při příštím plně nabitém stavu v případě, že SoH bude přeceňováno. Je třeba poznamenat, že SoH může být znovu vyhodnoceno, když je baterie zcela vybitá, nebo plně nabitá. Tyto chyby mohou být tak odstraněny v nastavení součtu SoC a DoD na SoH u plně nabitého baterie.

### Rovnice 16: Rovnice pro kalibraci SoH

$$S_{OC}(t) = S_{OH}(t) - D_{OD}(t)$$

V praxi se plně nabitá a vybitá stavy elektrochemických zdrojů se vyskytují pouze občas. Přesnost vyhodnocení SoH může být zlepšena, pokud je baterie často zcela nabitá a vybitá. [7]

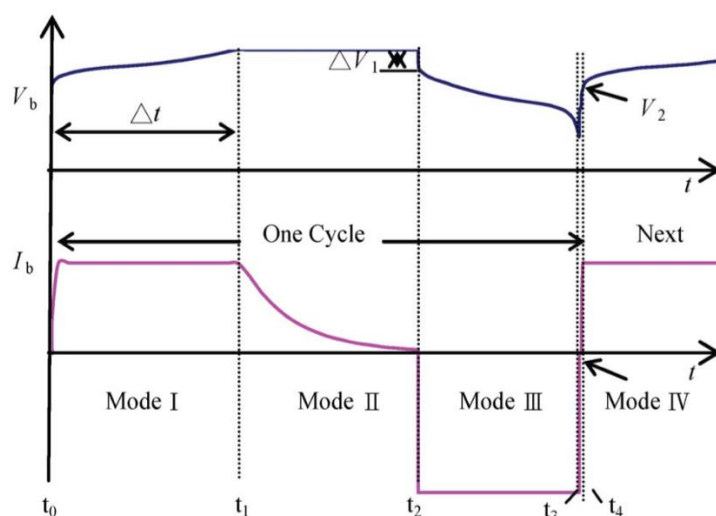
#### 3.3.2 Metody pro vyhodnocení SoH

Existují dvě metody jak vyhodnotit SoH článku. První metoda předpokládá, že článek bude nabit na jmenovitou kapacitu a poté zcela vybit, jedná se tedy o metodu, kdy probíhá jeden cyklus na elektrochemickém článku. Zaměřených dat za použití vzorců spočítáme odhad stavu života (SoH).

Tato metoda má definované parametry, aby mohla být provedena detailní diagnostika článku se zaručenou opakovatelností. Definována je především nabíjecí a vybíjecí rychlost pro elektrochemický článek. Kde teorie i praxe ukazuje značnou závislost.

Z důvodů možnosti porovnávání mezi výrobci se musí určité parametry standardizovat.

Druhou metodou je metoda pro dlouho-časovou diagnostiku. Tato metoda je založena na přesném vyhodnocení množství energie dodaného do článku a množství energie z článku získaného. Metoda prochází všechny fáze nabíjecího a vybíjecího cyklu elektrochemického článku.



Obrázek 11: Ukázka průběhu napětí a proudů pro tuto měřící metodu [6]

#### Příklad pro články A123 Systems 26650, 2,5 Ah

##### **Režim I:**

Baterie se nabíjí konstantním proudem o hodnotě 0,5CA. Jak se baterie nabíjí, její napětí s časem stoupá. Když článek dosáhne nabíjecího napětí 3,6 V, tak nabíjecí režim z konstantního proudu přejde do režimu konstantního napětí.

##### **Režim II:**

Baterie je nabitá na hodnotu napětí 3,6 V a nabíjecí proud v tomto režimu začíná postupně klesat. Baterii považujeme za plně nabitou, pokud nabíjecí proud je roven nebo menší než hodnota 0,02CA.

##### **Režim III:**

Baterie se vybíjí v režimu konstantního proudu 1CA. Vybíjecí cyklus končí, jakmile se hodnota napětí baterie dostane na hodnotu konečného napětí. U testovaného článku je hodnota konečného napětí 2 V.

##### **Režim IV:**

Baterie po tomto cyklu se nechává 1 minutu tzv. odpočinout. To znamená, že baterie je odpojena z obvodu.

[6]

### **3.3.2.1 Doba konstantního proudu**

U této metody se sleduje a to především u lithiové technologie článků, jak dlouhá je doba, po kterou se článek nabíjí konstantním proudem. Výzkumná centra se touto dobou zabývala a zjistila určitou závislost: čím delší je tato doba, tím článek je v lepším stavu života.

Ale tato metoda vyžaduje odpojení článku ze systému (aplikace) což se musí brát jako nevýhodné a dále se jedná o časově náročnou metodu pro velké bateriové systémy. [7]

### **3.3.3 Impulzní metoda**

Druhým směrem pro SoH jsou impulzní testy elektrochemických článků, kde nemusí dojít k odpojení článku z aplikace. Další výhodou je, že tato metoda není časově náročná jako předchozí. Test může trvat několik desítek vteřin. Tyto impulzní metody budou podrobněji popsány v další kapitole s názvem impulzní metoda.

## **3.4 BMS**

Hlavním cílem řídicího systému baterií je, aby zabránil podvybíjení a přebíjení článků. Tento efekt může nastat, pokud se spojuje více článků do jednoho celku. Pokud jsou články řazeny do sériového řetězce, může se stát, že některý článek vykazuje mírně odlišné parametry. Pokud se u takového článku jeho vnitřní odpor mění mnohem rychleji, než u ostatních může dojít k odchylkám ve stavu SoC jednotlivých článků. Následkem je pak přebíjení, nebo naopak nedostatečné nabití článků. Důsledkem může být zničení článku s rizikem exploze. Těmto negativním vlivům právě zabráňuje řídicí systém baterie.

Dnešní řídicí systémy jsou běžně vybaveny mikroprocesory a bývají doplněny komplexnějšími funkcemi. Shromažďují informace a data o člancích a vyhodnocují je. Dnes BMS bývá jakýsi mozek bateriového celku. To znamená, že sledují SoC a DoD. Dále proudové a napěťové hodnoty. Toto vše zaznamenává a vyhodnocuje a právě proto se může implementovat i systém diagnostik a odhadu SoH.

## **4 Impulzní metoda**

### **4.1 Teorie k impulzu**

Princip impulzní zatěžovací metody spočívá v tom, že elektrochemický článek či baterie je zatížen po určitou dobu a poté je zátěž odpojena. Zaznamenáváme průběh napětí a velikost odebíraného proudu to vše v závislosti na čase.

První směr je, že ze získaných dat dopočteme hodnoty parametrů, které jsou důležité pro diagnostiku elektrochemických zdrojů.

Druhý směr, ze získaných dat z průběhu napětí se dopočítávají matematické modely, které potom predikují životnost nebo se používají pro simulaci elektrochemických zdrojů.

Tato diplomová práce se zabývá sledováním a zaznamenáváním průběhu napětí, a dopočítáním parametrů pro diagnostiku.

Z teorie byly vybrány dva procesy, které mají zásadní závislost s životností elektrochemických zdrojů a tou je kinetika difúzního procesu, kdy pozorujeme článek či baterie jak se ustaluje do rovnovážného stavu a dalším procesem pro sledování byl vybrán vnitřní odpor článku, který je také závislý s životností zdroje.

#### 4.1.1 Vnitřní odpor

Vnitřní odpor je závislý na životnosti a stáří elektrochemického zdroje. Tento efekt byl prokázán v mnoha výzkumech, čím je článek starší, či v horším stavu životnosti se zdroj nachází, tím je větší hodnota vnitřního odporu.

$$R_v = \frac{U_1 - U_2}{I_2 - I_1} [\Omega]$$

Parametr vnitřního odporu složky baterie je vyjádřen jako  $dV1$  (viz obrázek č. 12) a parametr polarizace je vyjádřen jako účinek úbytku napětí  $dV2$ . Celkový vnitřní odpor článku či baterie může být vyjádřen jako pokles napětí  $dV3$ .

Měření napětí  $dV4$  a  $dV1$  je velmi obtížné zaznamenat. Doba skokové změny napětí se pohybuje v rozmezí 5 až 50 milisekund, proto by měřící metoda měla dostatečně rychle zaznamenat potřebná data pro následné dopočtení výsledků.

Vzhledem k tomu, že  $dV2$  je o něco větší, než  $dV1$  a to v důsledku polarizace ( $R_p$ ), lze konstatovat, že odpor polarizace je větší, než je vnitřní odpor baterie ( $R_{ir}$ ). Celkový odpor elektrochemického článku odpovídá poklesu napětí  $dV3$ , viz použití vzorce:

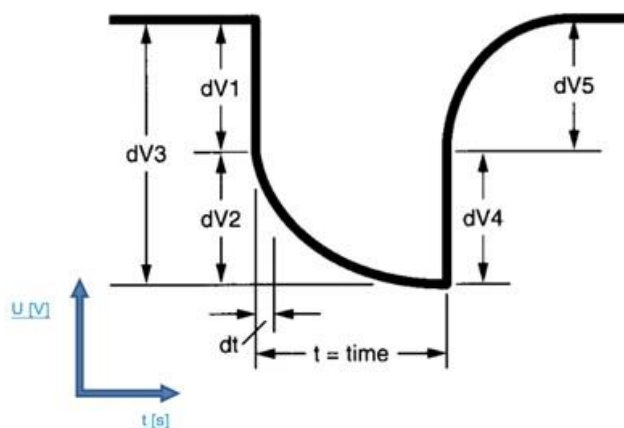
**Rovnice 17: Vzorec vnitřního odporu a jeho pod odporových složek**

$$R_T = R_{ir} + R_p$$

$R_T$  = celkový odpor

$R_{ir}$  = vnitřní odpor baterie

$R_p$  = polarizační odpor



Obrázek 12: Ukázka zatěžovacího impulsu [1]

Nyní bude popsán časový průběh napětí během měřicího pulzu.

V intervalu  $dV1$  bude připojena zátěž a začal se odebírat proud z elektrochemického zdroje. Zde dochází k prudkému poklesu napětí na hodnotu  $V_2$ . Zde se uplatňují hlavně procesy aktivační polarizace a vnitřní odpor článku. Hodnota  $V_2$  je velmi obtížně zjistitelná jedná se o velmi rychlý děj.

V intervalu  $dV2$  je vidět, že proces polarizace se začíná mnohem více uplatňovat a napětí se exponenciálně ustaluje na tzv. pracovní napětí článku či baterie. Toto napětí je zde označeno jako  $V_3$ .

V intervalu  $dV4$  byla odpojena zátěž. Hlavní proces polarizace byl okamžitě ukončen, do vnějšího obvodu již nemůže proudit tok elektronů. Napětí v tomto okamžiku začne rychle strmě stoupat až k napětí  $V_4$ . Jedná se o velmi rychlý děj, zde literatura a výzkumy udávají, závislost na vnitřním odporu článku.

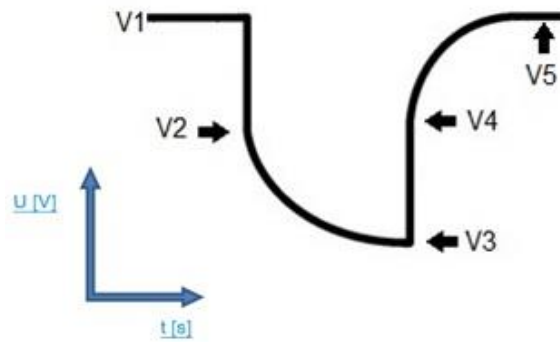
V intervalu  $dV5$  dochází k nabíjení kapacitní dvojrstvy tento děj je závislý na difuzním procesu uvnitř elektrochemického článku. Poté se článek ustálí na nové hodnotě  $V_5$ . Interval  $dV5$  bude hlavní parametr pro kapitolu s názvem napětí na prázdno. [1], [2]

#### 4.1.2 Výpočet vnitřního odporu

Nyní se zaměříme na výpočet hodnoty vnitřního odporu. Tento parametr má několik závislostí. Tento parametr se mění se stavem nabití článku. To znamená, pokud článek či baterii vybíjíme, tak se vnitřní odpor se zvětšuje se stupněm vybití.

Další závislost vnitřního odporu, je závislost na stavu života. Čím větší je degradace článku, tím větší hodnoty vnitřní odpor nabývá. Tento parametr je jedním z indikátorů síly degradace článku a tím i jeho životnosti.

Výše uvedený parametr je pro svoji důležitost i předmětem výzkumu v této diplomové práci.



Obrázek 13: Ukázka vyznačených důležitých hodnot napětí

Rovnice napětí z průběhu:

$$V_1 = V_{ocv}$$

$$V_2 = V_{ocv} - IR_i$$

$$V_3 = V_{ocv} - IR_i - \left(\frac{I}{C_n}\right)T$$

$$V_4 = V_{ocv} - \left(\frac{I}{C_n}\right)T$$

Výpočet  $R_{i1}$  z rovnic  $U_1$  a  $U_2$ :

$$V_{ocv} = V_{ocv}$$

$$V_1 = V_2 + IR_{i1}$$

$$V_1 - V_2 = IR_{i1}$$

$$\frac{V_1 - V_2}{I} = R_{i1}$$

Výpočet  $R_{i2}$  z rovnic  $U_3$  a  $U_4$ :

$$V_{ocv} = V_{ocv}$$

$$V_3 - IR_{i2} - \left(\frac{I}{C_n}\right)T = V_4 - \left(\frac{I}{C_n}\right)T$$

$$V_3 - V_4 - \left(\frac{I}{C_n}\right)T = -\left(\frac{I}{C_n}\right)T + IR_{i2}$$

$$V_3 - V_4 = IR_{i2}$$

$$\frac{V_3 - V_4}{I} = R_{i2}$$



#### 4.1.2.1 Výpočet vnitřního odporu z intervalu dV1 a dV4

Zaznamenáme napětí na prázdko  $V_1$  a příslušný proud. V tomto okamžiku je proud nulový. Jak bylo teoreticky popsáno zaznamenat hodnotu  $V_2$  je velmi složité, kvůli rychlosti děje. K tomuto napětí se zaznamenala hodnota zátěžového proudu.

Výsledkem je, že z intervalu dV1 dopočteme hodnotu vnitřního odporu  $R_{i1}$ .

Pro výpočet vnitřního odporu  $R_{i2}$  se dopočítává z intervalu dV4. Kde se vezme nejnižší hodnota napětí  $V_3$  k ní příslušný vybíjecí proud  $I$ . Pak se vezme druhá změřená hodnota napětí  $V_4$ , kdy už byla zátěž odpojena a vybíjecí proud byl tudíž už nulový. Z obrázku č. 12 je patrné že další hodnoty s časem už nemají tak velkou strmou. To je dáno tím, že zde se začíná projevovat jev kapacitní dvojrstvy společně s difúzním procesem. Tyto hodnoty s malou strmostí už jsou nežádoucí pro výpočet vnitřního odporu.

Z výpočtů vnitřních odporů je vidět, že vychází ze základní rovnice pro vnitřní odpor elektrochemického zdroje.

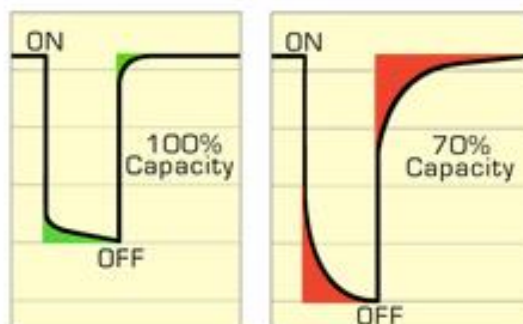
Z rovnice nám vychází teoretická nezávislost na době, po kterou bude proudový impulz či zátěž připojena. Musí se upozornit, že zde se nebere v úvahu větší hloubka vybití. Protože vnitřní odpor roste s větší hloubkou vybití.

Jako další ověření, zda je vypočtený vnitřní odpor elektrochemického článku správný, lze porovnat hodnoty  $R_{i1}$  a  $R_{i2}$ , měli by se lišit jen minimálním rozdílem. [1], [2], [6], [7]

#### 4.1.3 Výpočet difúzních procesů

Napětí naprázdno ukazuje v jakém stavu je kinetika difúzních procesů. Čím rychleji se ustálí napětí naprázdno, tím je difúzní kinetika procesů v lepším stavu a elektrochemické procesy mohou lépe vyhovět dynamickému chování v aplikaci. Tento efekt se projevuje nejvýrazněji při nabíjení kapacitní dvojrstvy. Kdy se po odpojení zátěže dostává napětí do nového ustáleného stavu.

Pro vyhodnocení difúzních procesů bude využito efektu nabíjení kapacitní dvojrstvy. Pokud bychom měli k dispozici ideální elektrochemický článek, stalo by se to, že napětí ihned po odpojení zátěže skokově vzroste na hodnotu napětí na prázdko ( $U_{ocv}$ ). Jak naznačují následující obrázky. [8]



Obrázek 14: Ukázka principu odhadnutí difúzního procesu [8]

Toto se, ale v reálných případech neděje. Napětí vzrůstá postupně. Existuje určitá závislost mezi tím, jak rychle napětí vzrůstá a jaká je životnost elektrochemického zdroje. Závislost funguje následujícím způsobem: čím rychleji napětí vzrůstá, tím v lepším stavu života se článek nachází. Naopak čím pomaleji napětí vzrůstá, tím je článek v horším stavu života. Právě rychlost ustálení napětí na prázdno ovlivňují difúzní procesy. [1], [2]

#### **4.1.3.1 Vyhodnocení difúzních procesů**

Pro výpočet ploch byl zvolen program MATHWORKS MATLAB. V programu MATLABu byly vytvořeny dvě funkce pro výpočet integrálu z průběhu napětí. Přesněji byla použita funkce numerický integrál.

Jedna funkce numerického integrálu slouží k výpočtu pro ideální článek. Funkce funguje následovně. Vloží se naměřená data z impulsního měření. Program si sám najde nejvyšší hodnotu napětí a uloží si jí do paměti. Dále si zjistí dobu potřebnou k impulsnímu zatížení. Nyní program má nejdůležitější dvě hodnoty pro výpočet integrálu ideálního článku. Pro numerickou integraci bylo použito obdélníkové pravidlo což je dostačující z hlediska chyb výpočtu a výpočtové náročnosti.

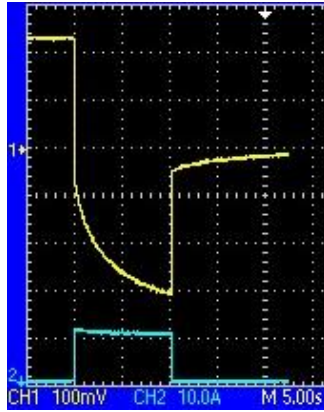
Druhá funkce je výpočet integrálu z průběhu reálné křivky napětí na článku. I zde je použita numerická integrace. V této funkci se neprovádí hledání maximální hodnoty napětí. Dále v této funkci se nepoužívá k výpočtu numerického integrálu obdélníkové pravidlo. Obdélníkové pravidlo by zde zaneslo velkou chybu výpočtu. Proto zde potřebujeme silnější matematický aparát. Tato chyba je způsobena hlavně velmi rychlým nárůstem napětí při a po odpojení zátěže, proto by obdélníkové pravidlo způsobilo, v tomto intervalu velkou chybu výpočtu. Proto bylo použito lichoběžníkové pravidlo pro výpočet numerického integrálu pod křivkou. Zde už integrační chyba je velmi malá, v celkových výpočtech se i dá zanedbat a výpočtová náročnost byla zachována na nízké úrovni.

Nyní program už má spočtené obě integrace a zná výsledné hodnoty integrací. Nyní už jenom zbývá odečíst od sebe funkci integrace ideálního článku a průběhu křivky reálného článku. Výsledná hodnota nám ukazuje, o kolik se integrované plochy liší. Čím nižší číslo tím lepší stav životnosti článku a tím lepší difúzní procesy.

## **4.2 Elektrochemická dynamická odezva**

Touto metodou se zabývá tato diplomová práce. Princip této metody je, že elektrochemický zdroj zatížíme obdélníkovým proudovým impulzem po určitou dobu. Zaznamenáváme průběh napětí. Jak bylo vysvětleno v teoretických kapitolách, v každém časovém intervalu se projeví určitý děj či proces elektrochemické přeměny. [1], [2], [8]

Právě této funkce metoda proudového impulsu využívá a mohou se dopočítat důležité parametry a následně vyhodnotit diagnostika zdroje.



Obrázek 15: Ukázka průběhu napětí a proudu pro impulzní metodu z OSC

### 4.3 Hybridní charakterizace impulzního výkonu - HPPC

Tato metoda byla prozatím ve výzkumech představena jako spíše měřící metoda pro odhad SoC. Princip této metody je v počátku shodný s impulsní metodou, ale dále tato metoda pokračuje nabíjecím impulzem. Hodnota proudu pro vybíjecí i nabíjecí impulz je stejná.

Důležité hodnoty napětí jsou  $U_0, U_1, U_4, U_3$ . Z těchto napětí se vypočte rozdílové napětí podle vzorce: [4]

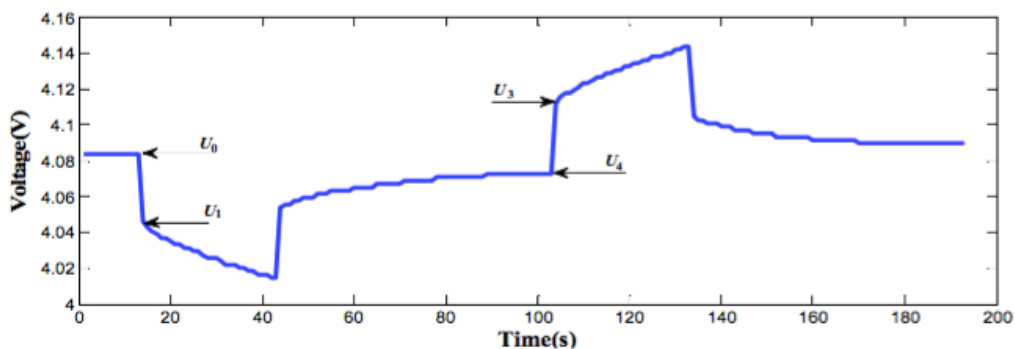
Rovnice 18: Rovnice pro  $\Delta U$

$$\Delta U = \begin{cases} |U_1 - U_0| \\ |U_3 - U_2| \end{cases}$$

Poté se může vypočíst hodnota vnitřního odporu:

Rovnice 19: Rovnice pro výpočet vnitřního odporu

$$R_o = \frac{\Delta U}{|I_L|}$$



Obrázek 16: Ukázka průběhu napětí pro metodu HPPC [4]

## 5 Provedené testy

### 5.1 Parametry baterií A123 Systems

Parametry baterií od A123 Systems. Pro pokusy byly zvoleny články ANR26650ml-B. Jedná se o články s nanoLFP. Znamená to, že použita technologie LiFePO<sub>4</sub> s nano strukturou.

Parametry:

*Nominální kapacita: 2500 mAh*

*Nominální napětí: 3,3V*

*Konečné napětí: 2V*

*Nabíjecí proudy: 1C/4C*

*Vybíjecí proudy: kontinuální 70A/ pulsní 120A*



Obrázek 17: Obrázek testovacího vzorku pro lithiovou technologii [12]

## 5.2 Parametry článků Cyclon

Jako druhá technologie elektrochemických článků, byla zvolena olovněná technologie. Tato technologie byla zvolena, protože se jedná o další nejrozšířenější typ technologie ke skladování elektřiny.

Jako testovací články byly pořízeny Hawker Energy X Cell 2V/5Ah Cyclon.

Parametry:

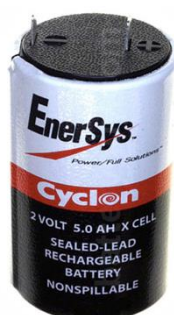
*Nominální kapacita: 5000 mAh*

*Nominální napětí: 2V*

*Konečné napětí: 1,75V*

*Nabíjecí proud: 1C*

*Vybíjecí proudy: 1C*



Obrázek 18: Ukázka testovacího vzorku pro olovněnou technologii [13]

## 6 Experiment

Úkolem této diplomové práce bylo navrhnout vhodnou měřicí metodu pro získání dat pro diagnostické metody. Navrhovaná měřicí metoda by měla zaznamenat potřebná data pro vyhodnocení vnitřního odporu a difúzního procesu elektrochemického zdroje.

Úvodem by zde mělo být řečeno, že tato diplomová práce v průběhu měření použila dva návrhy experimentu. První návrh měl určitá omezení a nejistota výsledků dosahovala vysoké hodnoty. Po zjištění těchto nedostatků byl proveden redesign metody s cílem tento nedostatek odstranit. Tento nedostatek byl úspěšně odstraněn při použití druhého návrhu měřicí metody.

Dále bude popsáno, jak probíhalo samotné měření a ověřování teoretických poznatků a také následná optimalizace metody.

Podle elektrického schématu viz obrázky č. 19 a 20, byl zapojen buď nabíjecí či vybíjecí obvod. Aby bylo dosaženo toho, že články budou mít pro každé měření stejný výchozí stav, tak se články nechaly nejprve nabít na jmenovitou kapacitu. Vždy do 100 % hodnoty SoC nebo-li do jmenovité kapacity článku či baterie. Toho bylo docíleno tak, že byl sledován nabíjecí proud. Pokud tento proud klesl pod hodnotu menší než 0,02C jmenovitého nabíjecího proudu, může se článek považovat plně nabit.

Pro testované články A123 Systems byla stanovena podmínka, že nabíjecí proud byl menší než 26 mA. Jako další kontrola, sloužil výpočet dodaného náboje a výsledkem byla kapacita článku. Potom byl vždy článek vyjmut z nabíjecího elektrického obvodu a byl ponechán 5 minut v klidu, aby bylo dosaženo stavu, kdy se v článku ustálí všechny procesy a reakce a dostane se do rovnovážného stavu.

Následně byl článek umístěn do vybíjecího obvodu (viz obrázek č. 19). Maximální vybíjecí proud byl nastaven 16 A. Limit je dán spíše dostupnými obvody zátěže, limit testovaných článků leží mnohem výše. Pozdější vyhodnocování výsledků ukázalo, že tato hodnota vybíjecího proudu je dostatečná ani není potřeba vyšších proudů. Což vede k lepší bezpečnosti u měřicí metody a snížení konečné ceny testování.

Následně byly provedeny experimenty s prvním návrhem měřicí metody.

## **6.1 První návrh měřicí metody**

### **6.1.1 Použité přístroje**

Elektronická zátěž GWINSTEK PEL 300 byla použita proto, že její hodnoty výkonů jsou dostačující a předpokládalo se málo rušivých jevů. Zátěž byla používána v režimu konstantního proudu. U tohoto režimu je důležité, aby při spuštění zátěže bylo na začátku pulzu co nejmenší zvlnění a náběh pulzu co nejrychlejší.

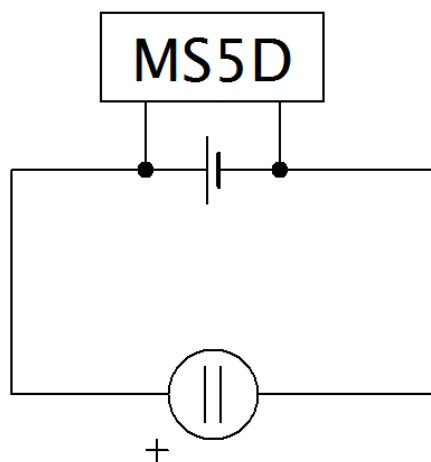
Záznamová ústředna Comet MS550D. Výhodou této ústředny je její široká programovatelnost. Její výkonnostní parametry jsou na dobré úrovni, ale bohužel později se ukázalo, že její záznamová rychlost (s nejmenším intervalem záznamu 1x za sekundu) je pro přesnější vyhodnocování nedostatečná. Pro lepší a přesnější vyhodnocení, bude potřebné zařízení s minimálním intervalem záznamu 500 milisekund nebo méně.

Pro nabíjení článků byla užita nabíjecí stanice MStron. Zde se jedná o klasický napěťový zdroj. Kde se elektrochemické články nabíjení nejdříve v režimu konstantního proudu jakmile elektrochemický článek dosáhne horní napěťové hranice, zdroj přejde do režimu konstantního napětí a nabíjecí proud se začne zmenšovat.

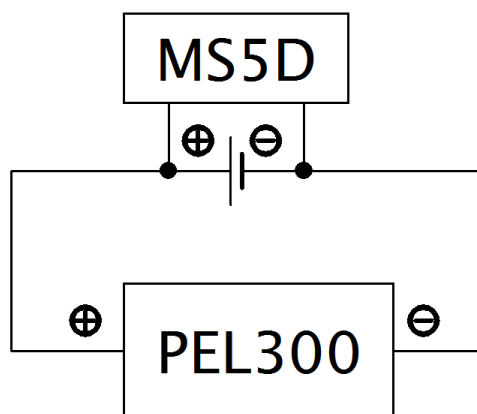
Další nabíjecí stanice byla použita GWINSTEK GPR30600. Princip činnosti stanice je stejný jako u předchozího typu nabíjecí stanice.

## 6.1.2 Zapojení el. obvodu

V následujících odstavcích si popíšeme, jak vypadalo elektrické schéma měřicího obvodu.



Obrázek 19: Nabíjecí elektrický obvod



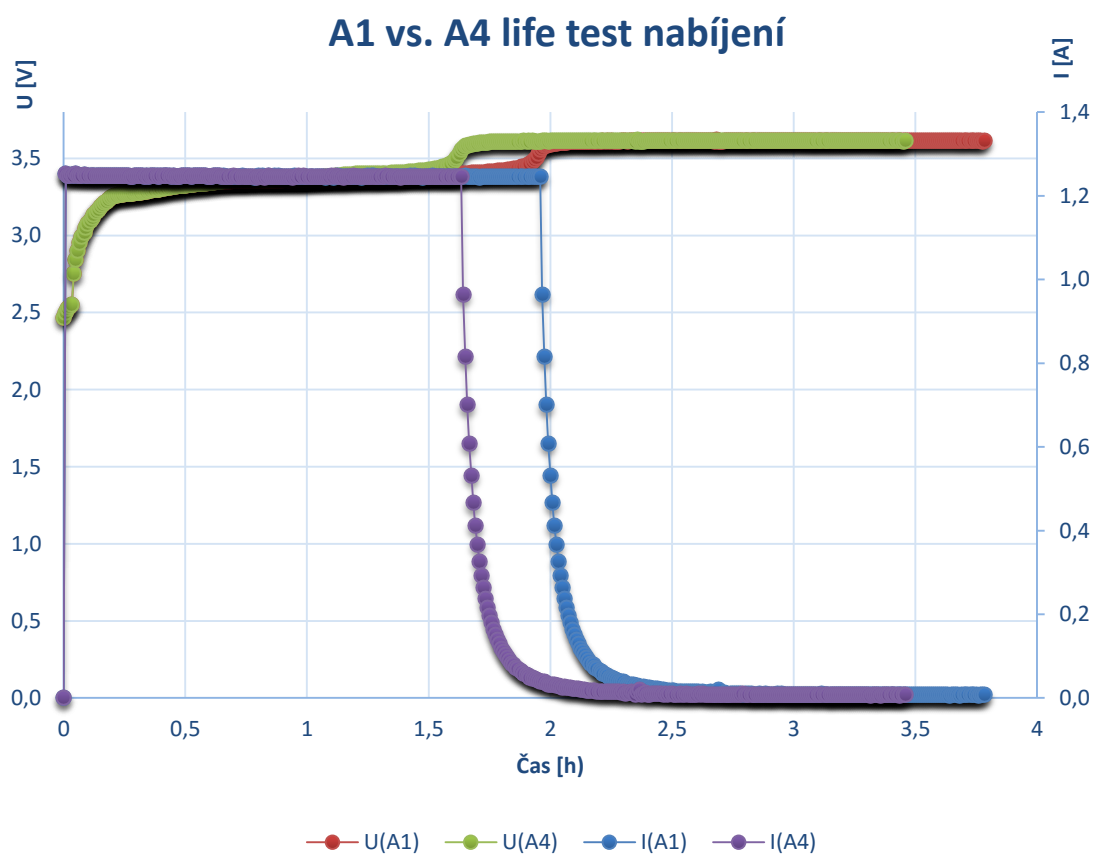
Obrázek 20: První návrh měřicí metody

### 6.1.3 Rozeznání dobrého a špatného článku

První co návrh impulzní měřicí metody musel prokázat, že lze ze získaných a následně dopočtených dat rozpozná špatný a dobrý elektrochemický zdroj.

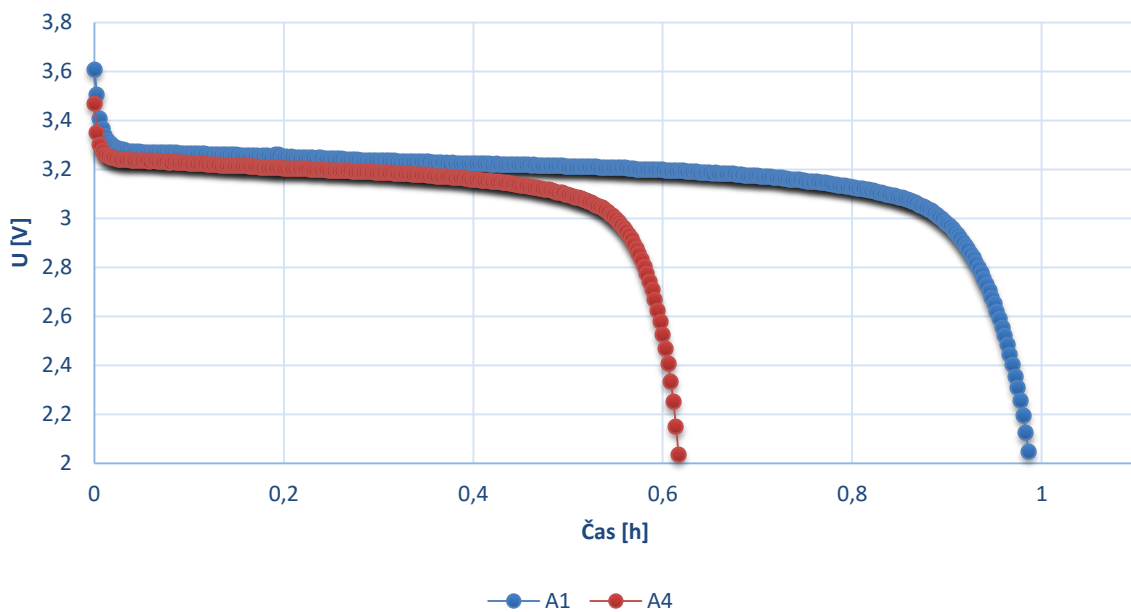
Nejprve byl proveden konvenční ampérhodinový test článků, aby mezi vzorky byly nalezeny články s odlišným stavem života. Tento test je časově náročný. Tento test nám prozradil, že baterie od výrobce A123 Systems s interním označením A1 je v lepším stavu životnosti, než článek od téhož výrobce s interním označením A4 je v horším stavu životnosti. Ostatní baterie měly velice podobné výsledky.

Nyní tedy byly k dispozici vzorky baterií s rozdílnou životností, tedy stavem života (SoH). Tyto baterie byly použity k testu. Naměřená data ukazuje následující graf a tabulka ukazuje dopočtené hodnoty.





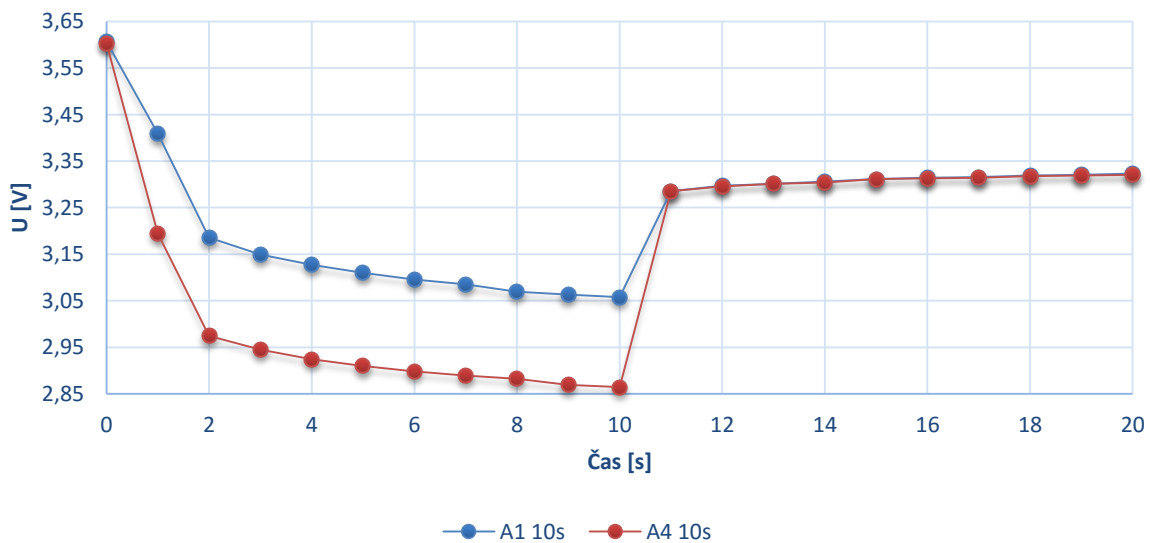
## A1 vs. A4 life test nabíjení



Tabulka 1: Výsledků pro life test

Vzorek	Qnabíjení [Ah]	Qvybíjení [Ah]	SoH [%]
A1	2,53	2,52	97,33
A4	2,13	1,54	81,75

## A1 vs. A4 - impulzní metoda



Tabulka 2: Výsledků pro impulzní metodu

Vzorek	A1	A4
$R_i$ [m $\Omega$ ]	15,2	26,3
$\Delta U$ [V*s]	0,27	0,34

Z naměřených a dopočtených dat je patrné, že návrh měřicí impulzní metody prokazatelně rozpoznal špatný vzorek A4 od lepšího vzorku A1. Z výsledků je vidět, že vzorek A1 má menší hodnotu vnitřního odporu. Z toho plyne, že vzorek A1 má lepší stav životnosti, než vzorek A4 s vyšší hodnotou vnitřního odporu. Jako druhý dopočítávaný parametr rozdíl integračních ploch také rozeznal, že vzorek A1 má lepší stav životnosti než vzorek A4, protože vzorek A4 má větší rozdíl ploch.

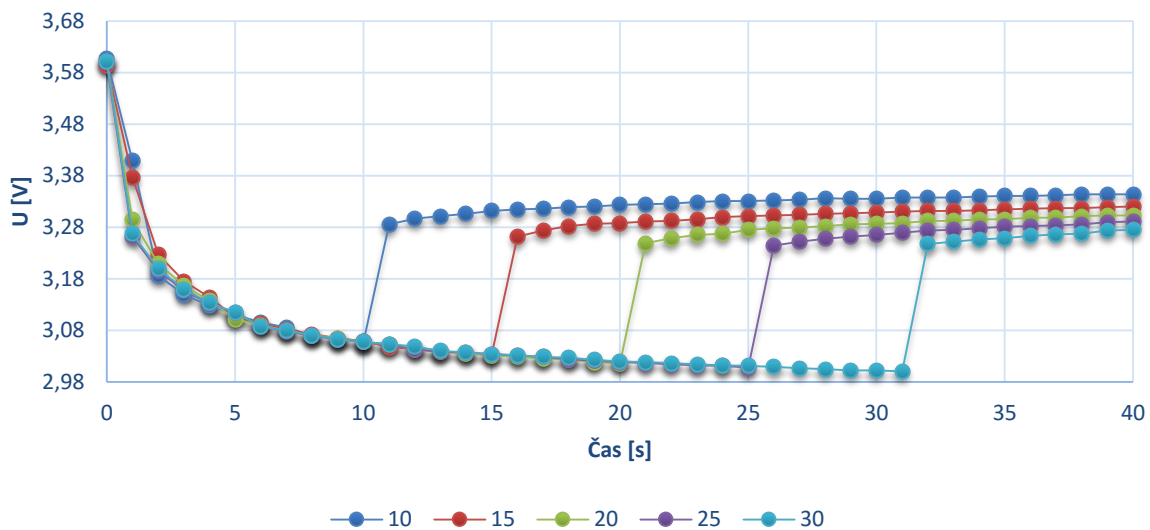
Tyto výsledky potvrzují teorii impulzu, kdy se očekávalo, že článek s lepší životností bude mít menší vnitřní odpor a menší rozdíl integračních ploch, což znamená lepší difúzní procesy.

#### 6.1.4 Časová (ne)závislost

Další test byl zaměřen na časovou (ne)závislost výsledků na trvání impulzní zátěže. V teoretických rovnicích se nikde nenacházela časová veličina a tak bylo potřebné ověřit vliv času na naměřené údaje experimentální cestou. Postup měření byl následovný: byla nastavena konstantní hodnota vybíjecího a zatěžovacího proudu. Jediný parametr, který se měnil, byla doba po, kterou byla zátěž konstantního proudu připojena. Nejmenší časový interval, po jakou dobu bude zátěž připojena, byl stanoven 2 sekundy. Tady nastalo omezení záznamové ústředny, která umožňuje nejmenší záznamový interval 1x za sekundu.

Nejdelší časový interval byl zvolen na 30 sekund. Test do 30 sekund je považován za rychlý test, delší časový interval by už mohl být považován za vybíjecí režim. Protože z elektrochemického zdroje se odebere množství energie, kdy se již měřitelně mění stav nabití (SoC).

## A1 - časová nezávislost



Tabulka 3: Výsledků pro A1 časovou (ne)závislost, I= 16A

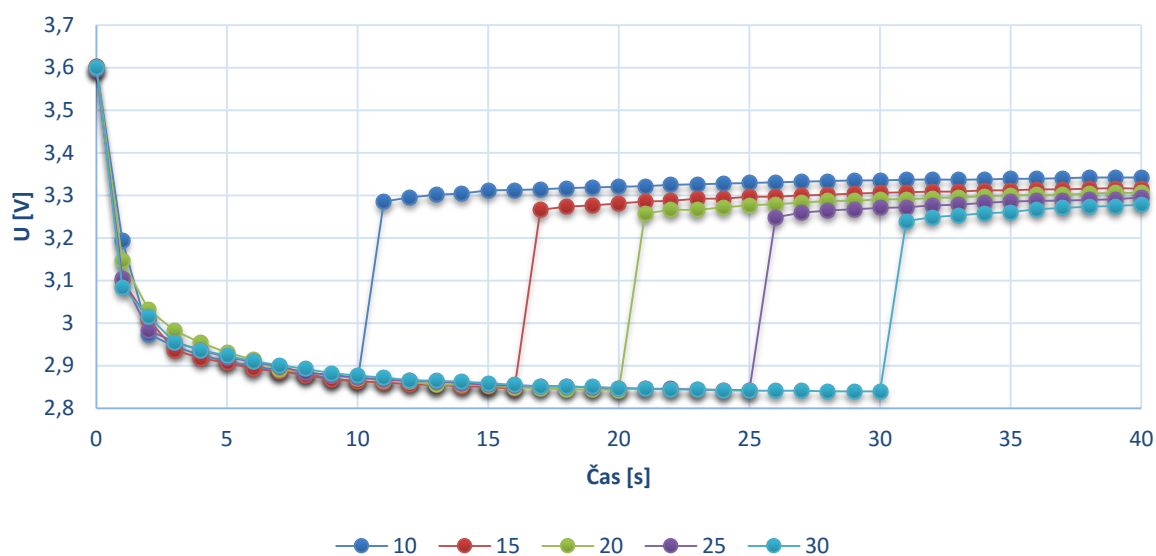
Čas [s]	10	15	20	25	30
$R_i$ [m $\Omega$ ]	14,2	14,4	14,6	14,8	15,4
$\Delta U$ [V*s]	0,27	0,27	0,28	0,29	0,30

Z naměřených dat a dopočtených výsledků je patrné, že pro vzorek A1, doba po kterou je zátěž připojena, zdá se být časově nezávislá. U výsledků pro vzorek A1 je z výsledků patrná určitá závislost ze vzrůstajícím časem.

Časové intervaly 20, 25 a 30 sekund už mohou do impulzní testu vnášet chybu, že zvětšující hloubkou vybití se zvětšuje vnitřní odpor článku. Další chybu ve výsledcích způsobuje držák, má ruční upínací mechanismus a právě tlak upnutí způsobuje tyto odchylky ve výsledcích.

Toto zjištění znamená, že impulzní testy a navrhnutá měřící metoda by měli trvat velmi krátkou dobu. Aby se vyhnulo vybíjecímu režimu, který už má další závislosti a zanáší chyby do impulzních testů. Tento test se opakoval i pro špatný vzorek A4. Následný graf zachycuje průběhy napětí a tabulky dopočtené hodnoty.

## A4 - časová nezávislost



Tabulka 4: Výsledků pro A4 časovou (ne)závislost, I= 16A

Čas [s]	10	15	20	25	30
$R_i$ [m $\Omega$ ]	26,3	26,3	25,9	25,4	25,6
$\Delta U$ [V*s]	0,35	0,35	0,37	0,36	0,37

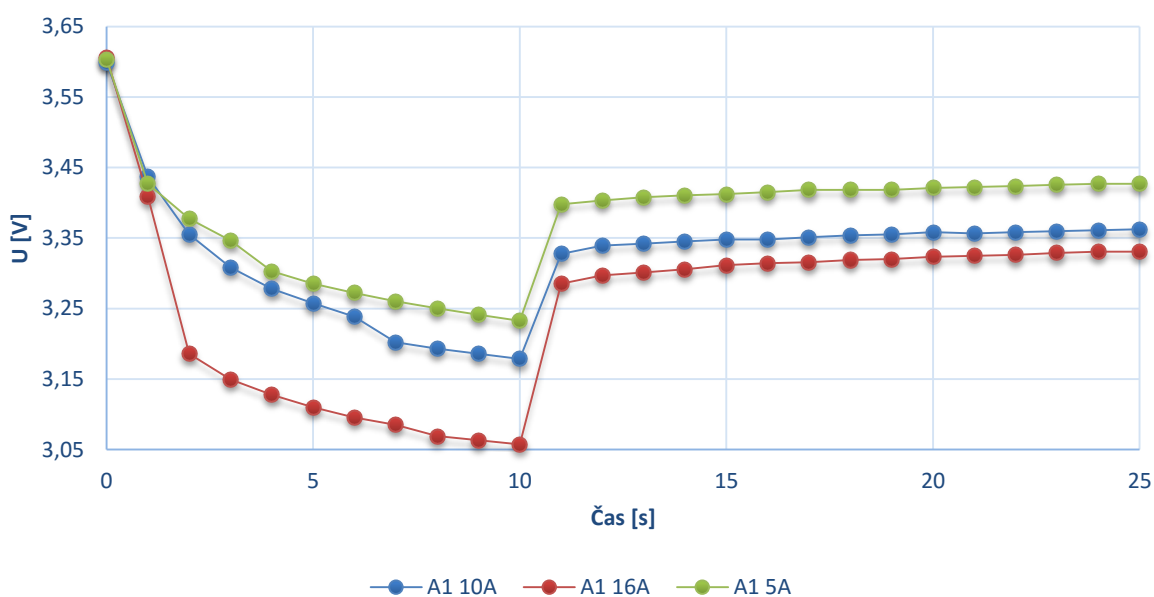
Z výsledků pro vzorek A4 je patrné, že zde časová nezávislost by se mohla potvrdit. Musí se vzít v úvahu, že vzorek A1 nemá dobrý stav životnosti a nemusí zde tolik platit závislost vnitřního odporu s hloubkou vybití.

## 6.1.5 Proudová (ne)závislost

Test proudové (ne)závislosti: v tomto testu bylo úkolem vyhodnotit, jaký je vliv velikosti proudového impulsu zátěže na výsledky testu. Zde teorie naznačovala, že pro menší hodnoty proudového impulsu výsledky mohou mít i velké odchylky. Tyto odchylky zapříčiňuje Tafelova rovnice s difúzními procesy a přepětím na elektrodách.

Test probíhal za podmínky pulzu konstantní délky s proměnou amplitudou.

### A1 - proudová nezávislost



Tabulka 5: Výsledů pro A1 proudová (ne)závislost

I [A]	16,0	10,0	5,0
$R_i$ [m $\Omega$ ]	14,2	14,9	32,9
$\Delta U$ [V*s]	0,27	0,20	0,18

Z výsledků je patrné, že teoretický rozbor byl ověřen. Zmenšující se hodnotou odebíraného proudu se zvětšoval vnitřní odpor a zmenšovala integrační plocha.

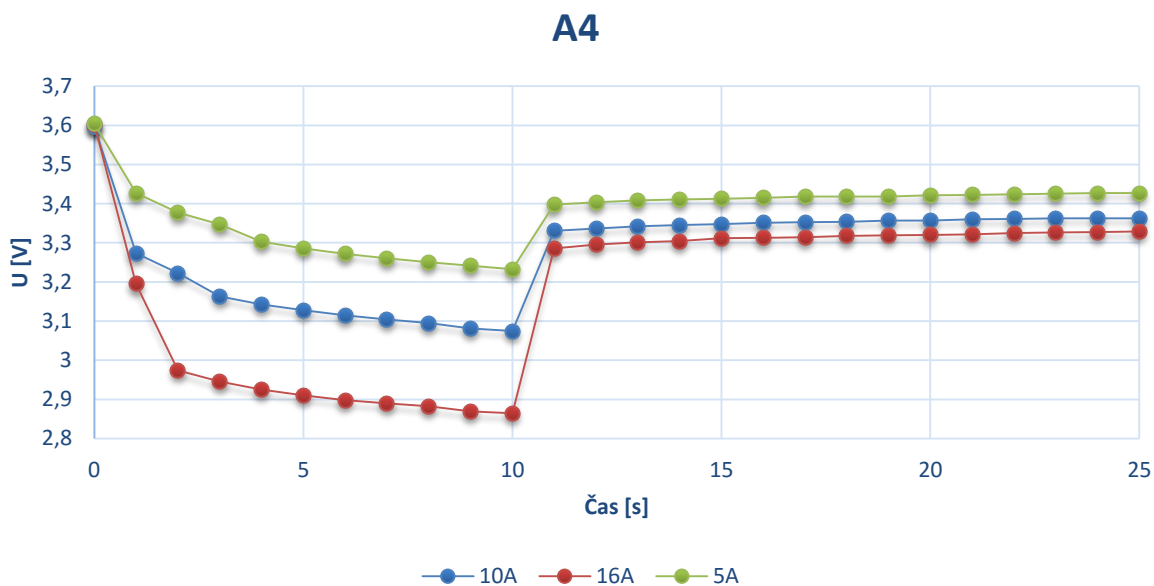
Další zmenšování hodnoty proudu se pro tento návrh měřící metody nebylo uskutečněno. Protože hodnota vnitřního odporu se zdvojnásobila a tato dopočtená hodnota vnitřního odporu je chybná.

Pro hodnotu  $I = 5\text{ A}$  byl proveden opakovaný test. Výsledek ukazuje poměrně malý rozptyl naměřených hodnot a lze tedy konstatovat, že metoda je opakovatelná. Rozptyl hodnot je způsoben především nejistotou odečtu hodnot a proměnným kontaktním odporem.

Tabulka 6: Výsledků pro A1, I= 5A

Test	1	2	3	4
$R_i$ [m $\Omega$ ]	32,9	40,3	33,3	37,4

Naměřená a dopočtená data pro proudovou závislost vzorku číslo A4.



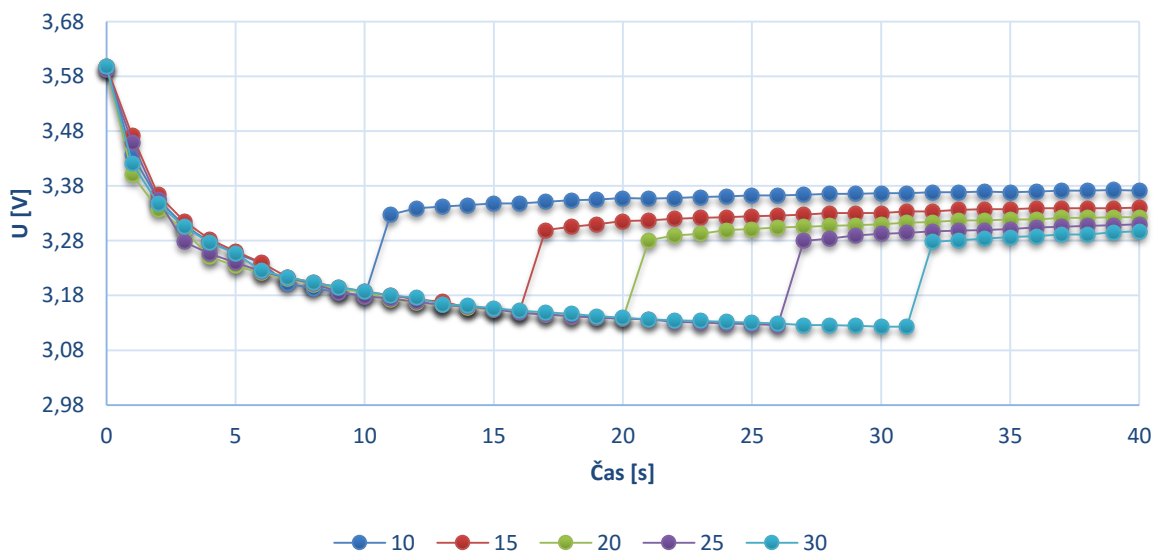
Tabulka 7: Výsledků pro A4 proudová (ne)závislost

$I$ [A]	16,0	10,0	5,0
$R_i$ [m $\Omega$ ]	26,3	25,6	48,9
$\Delta U$ [V*s]	0,34	0,23	0,20

U vzorku A4 byl také proveden test proudové závislosti. V souladu s předchozími zjištěními při hodnotě 5 ampér začíná být hodnota vnitřního odporu chybná.

Pro nové hodnoty odebíraného proudu, bylo provedeno prověření o časové nezávislosti.

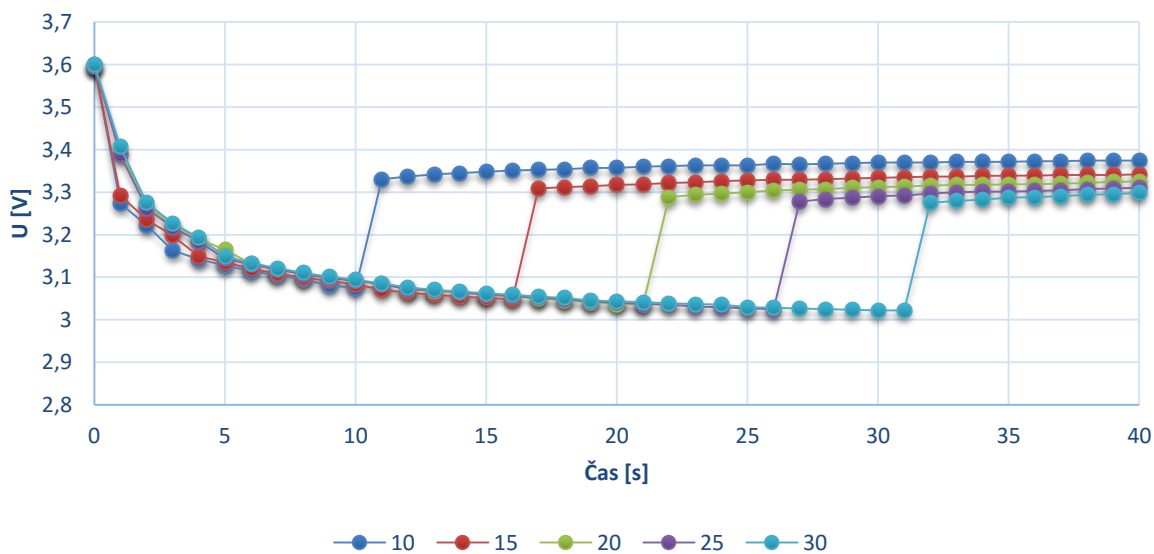
### A1 - časová nez. na I= 10A



Tabulka 8: Výsledků pro A1 časová (ne)závislost, I= 10A

Čas [s]	10	15	20	25	30
$R_i$ [m $\Omega$ ]	14,9	14,9	14,3	15,3	15,1
$\Delta U$ [V*s]	0,23	0,23	0,24	0,23	0,23

### A4 - časová nez. na I= 10A



Tabulka 9: Výsledků pro A4 časová (ne)závislost, I= 10A

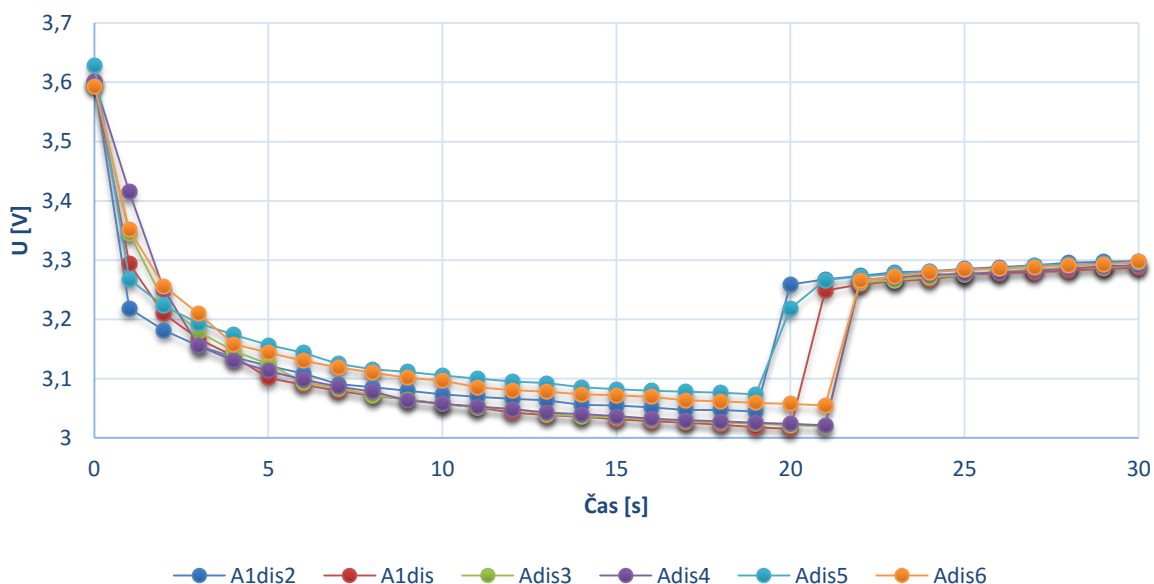
Čas [s]	10	15	20	25	30
R <sub>i</sub> [mΩ]	25,6	25,9	25,3	25,3	25,3
ΔU [V*s]	0,33	0,34	0,33	0,33	0,33

Výsledky testu časové nezávislosti pro I= 10A ze vzorků A1 a A4 odpovídají již dříve provedeným testům a prognózám o časové nezávislosti. Pro menší odebíraný proud je vidět, že i pro delší časy testů hodnoty výsledků korelují. Toto nám ukázalo, že větší hodnoty odebíraného proudu a časy testů jsou spíše vybíjení článku než rychlý test. V budoucnu toto bude podrobeno bližšímu zkoumání, které ale již přesahuje rozsah této diplomové práce.

### 6.1.6 Opakovatelnost výsledků

Poslední test návrhu impulzní měřící metody, byl zaměřen na opakovatelnost výsledků.

### Test A1 pro 16A / 20s



Tabulka 10: Výsledků pro A1 test opakovatelnosti

Test	1	2	3	4	5	6
R <sub>i</sub> [mΩ]	14,4	13,4	15,2	15,3	9,0	13,1
ΔU [V*s]	0,27	0,27	0,27	0,26	0,29	0,25

Z výsledků vyplývá, že návrh první měřící metody a opakovatelnosti testu dosahuje odchylka výsledků přijatelné úrovně. U testu číslo 5 je hodnota vnitřního odporu menší než u ostatních testů.

Toto bylo způsobeno tím, že když byl spuštěn impulzní test, tak časová základna záznamového zařízení se svým hrubým časovým intervalem nezaznamenala tu nejnižší hodnotu napětí.



### 6.1.7 Nedostatky prvního návrhu měřícího systému

Výsledky impulzních testů prvního návrhu mají dle předchozích výsledků přijatelnou přesnost. Omezení prvního návrhu měřící metody je dáno hlavně záznamem průběhu napětí. Protože se zde vyskytují velice rychlé děje v jednotkách milisekund, které tvoří důležitý faktor pro vyhodnocování a dopočítávání výsledků. Proto se muselo intenzivně zapracovat právě na rychlejším záznamu průběhu napětí.

Právě z výše uvedených důvodů tento návrh měřící metody nebyl schopen zaznamenat dostatek dat pro vyhodnocení a dopočítání vnitřního odporu  $R_{i1}$  z napěťového poklesu  $dV1$ . Nemohlo se provést ověření teoretických výsledků, že  $R_{i1}$  a  $R_{i2}$  se mají rovnat.

Dále bylo osciloskopickým měřením zjištěno, že elektronická zátěž GWINSTEK PEL300 nevyhovuje. Náběh obdélníkového proudového impulsu byl stupňovitý, tedy nedostatečně strmý. Náběhová rychlost pro měření tohoto typu je tedy nedostačující. Takže i doba vypnutí zátěže způsobovala nepřesnosti.

## 6.2 Druhý návrh měřící metody

Proto se zapracovalo na druhém návrhu měřící metody. Tato metoda se velice rychle osvědčila jako lepší. Protože byly odstraněny nedostatky z předešlého návrhu.

Hlavní výhodou druhého návrhu byl rychlejší záznam měřených dat. To dopomohlo k tomu, že nyní parametr vnitřního odporu mohl být dopočítán ze dvou zaznamenaných dějů. Jednou z poklesu napětí  $dV1$  a jednou z náběhu napětí  $dV2$ . Což vede k zpřesnění výpočtu a také ověření teoretických závěrů, že  $R_{i1}$  a  $R_{i2}$  se mají rovnat.

I pro druhý návrh měřící metody se celý proces testování a ověřování opakoval a to i pro ověření časové nezávislosti, proudové (ne)závislosti a opakovatelnosti výsledků.

### 6.2.1 Použité přístroje

V druhém návrhu byla záznamová stanice Comet zaměněna za Osciloskop a elektronická zátěž GWINSTEK za odporovou zátěž, spínanou MOSFET spínačem s R-S klopným obvodem pro ošetření zákmitů.

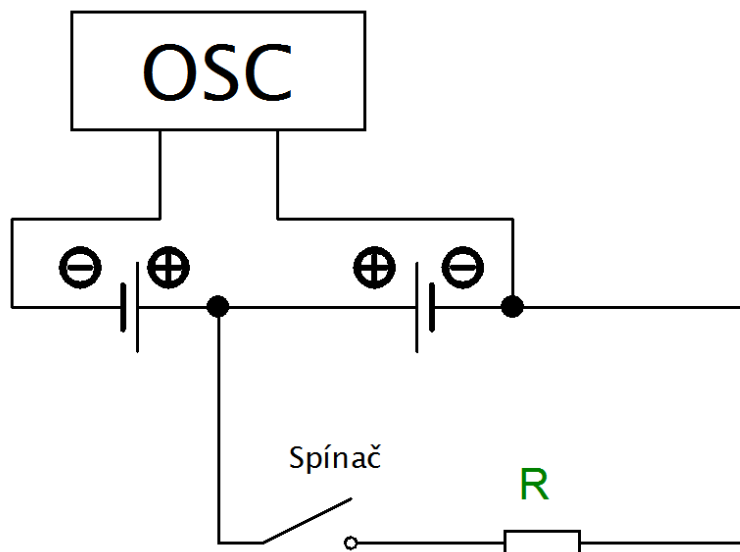
K osciloskopu byla připojena napěťová a proudová sonda. Právě záznam u napěťové sondy působil další potíže. Jelikož se jedná o záznam signálu s velkou stejnosměrnou složkou, bylo potřeba u měření napětí tzv. potlačit nulu. Byl zvolen nejjednodušší způsob a to odečtení napětí obdobné velikosti ale opačného směru. Tohoto efektu bylo docíleno tak, že jsme k měřenému článku přidali další článek s podobnou hodnotou napětí naprázdno jako je baterie měřená. Viz schéma obrázek č. 21.

Nyní byla použita odporová zátěž. Zátěž je navinutý odporový drát. Odporový drát měl dostatečný průřez pro zanedbání teplotních jevů (ohřevu průchodem proudem). Výhodou této zátěže při nižší výkony je, že dokáže okamžitě naběhnout na požadovanou hodnotu i bez náběžných zvlnění.

Jediné co se muselo být vyřešeno, byl spínač bez větších záskmitů či jiskření. Jelikož výkon impulzů není velký, mohl být použit tranzistorový spínač, který svými vlastnostmi může rychle sepnout i rozepnout elektrickou zátěž. Spínač je doplněn R-S klopným obvodem.

## 6.2.2 Elektrické schéma

U druhého návrhu došlo k vylepšení záznamu průběhu napětí. Toto vylepšení bylo hlavně dáno použitím osciloskopu, ale i vylepšením jak lépe zaznamenat pokles napětí.

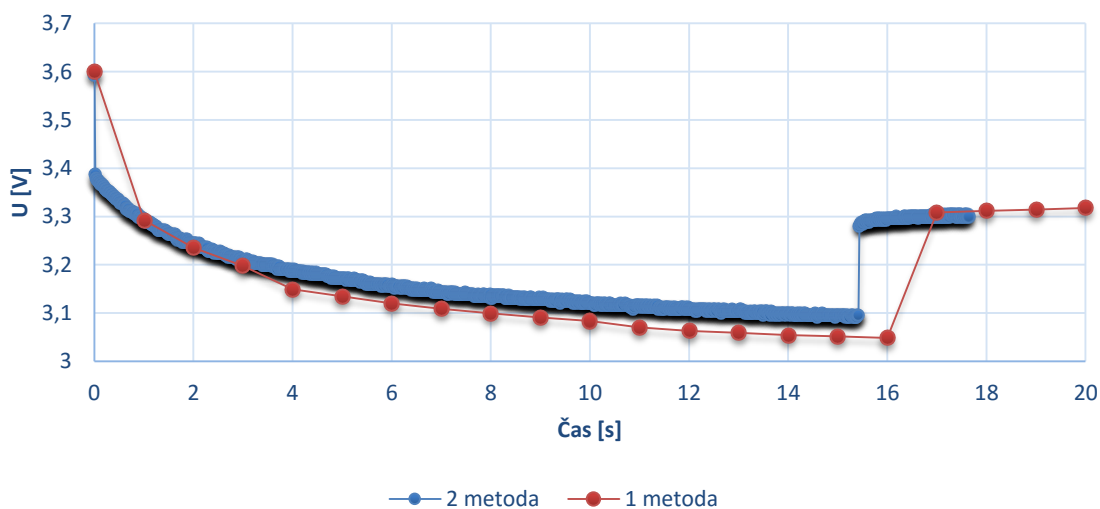


Obrázek 21: Návrh druhé měřicí metody

## 6.2.3 Rozdíl mezi návrhy měřících metod

Porovnání mezi prvním a druhým návrhem měřicí metody. Pro vzorek A1 bylo provedeno měření dle obou metod. Výsledky ukazují následující graf a tabulka.

### 1 metoda vs. 2 metoda



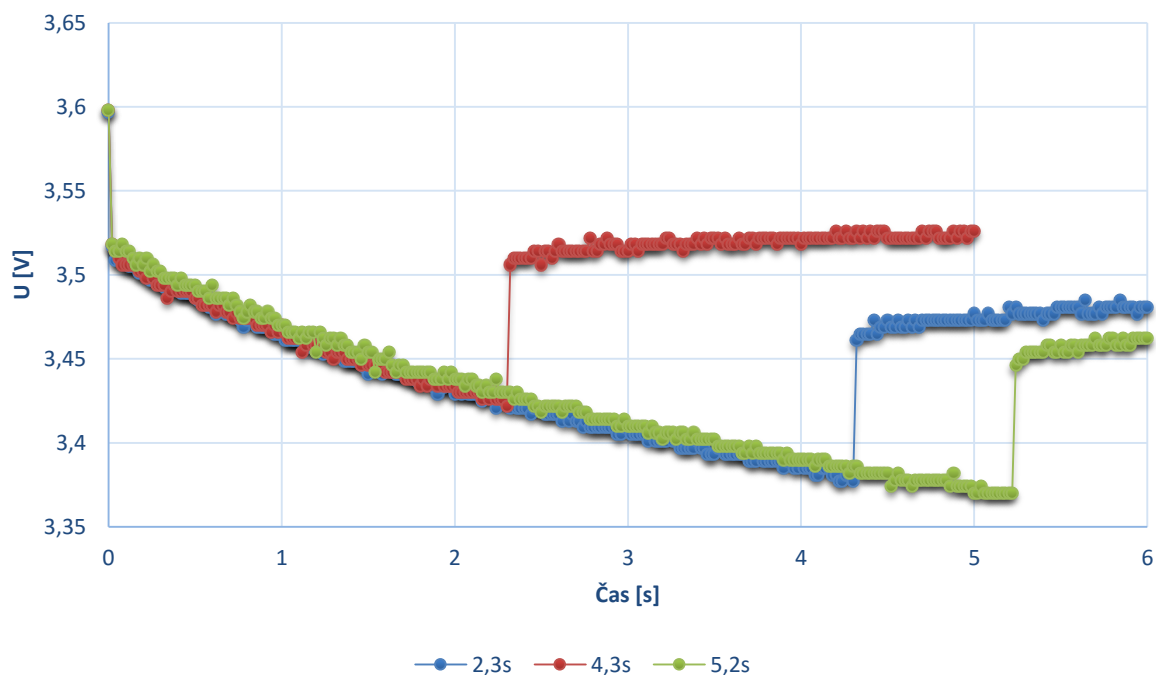
Tabulka 11: Výsledků porovnání metod pro A1

	1 metoda	2 metoda
Proud [A]	10,0	10,6
$R_{i1}$ [m $\Omega$ ]	-	17,0
$R_{i2}$ [m $\Omega$ ]	14,9	16,7
$\Delta U$ [V*s]	0,27	0,0085

Z výsledků je patrný rozdíl mezi návrhy měřících metod. Hodnoty vnitřních odporů se liší v jednotkách miliohmů. Dále u prvního návrhu nelze ani dopočítat správnou hodnotu  $R_{i1}$ . Rozdíl mezi integračními plochami je o několik řádů. To je způsobeno právě rychlostí záznamu dat.

#### 6.2.4 Časová (ne)závislost

### A2 - časová nezávislost



Tabulka 12: Výsledků pro A2 časovou (ne)závislost

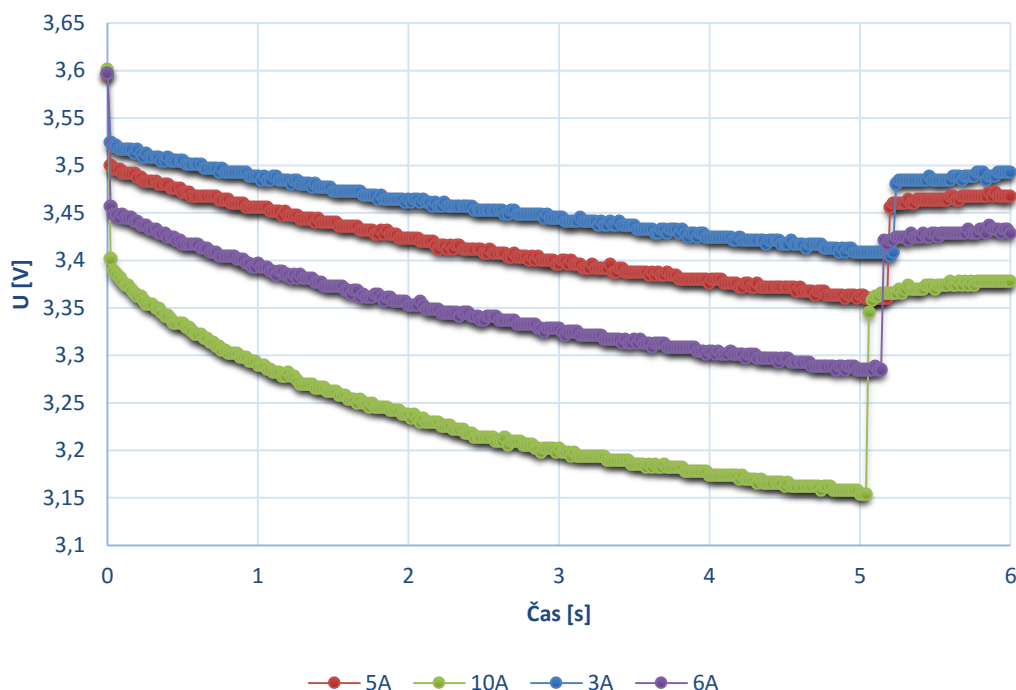
Čas [s]	2,3	4,3	5,2
$R_{i1}$ [m $\Omega$ ]	15,2	15,4	15,3
$R_{i2}$ [m $\Omega$ ]	16,4	16,0	15,0
$\Delta U$ [V*s]	0,0101	0,0089	0,0092

U druhého návrhu měřící metody, se potvrdil teoretický závěr, že odpory  $R_{i1}$  a  $R_{i2}$  se mají rovnat. Výsledky nám tento závěr potvrzují. Mezi výsledky je mírná odchylka, tuto odchylku připisujeme nedostatečně propracovanému držáku na baterie.

U dopočítávání integračních ploch je vidět, že dopočtené výsledky mají menší hodnoty. Toto je dáno tím, že mnohem rychlejší záznam dat, neobsahuje tak velké napěťové skoky.

### 6.2.5 Proudová (ne)závislost

#### A3 - proudová (ne)závislost



Tabulka 13: Výsledků pro A3 proudovou (ne)závislost

I [A]	3,5	4,5	6,8	10,0
$R_{i1}$ [m $\Omega$ ]	20,0	20,8	20,5	20,0
$R_{i2}$ [m $\Omega$ ]	20,0	20,8	21,9	18,0
$\Delta U$ [V*s]	0,0078	0,0072	0,0098	0,0093

Druhý návrh měřící metody měl opakovat závěry z prvního návrhu měřící metody. Jak ale výsledky ukazují, nestalo se tak. I pro menší hodnoty proudu stále dostáváme správné výsledky.

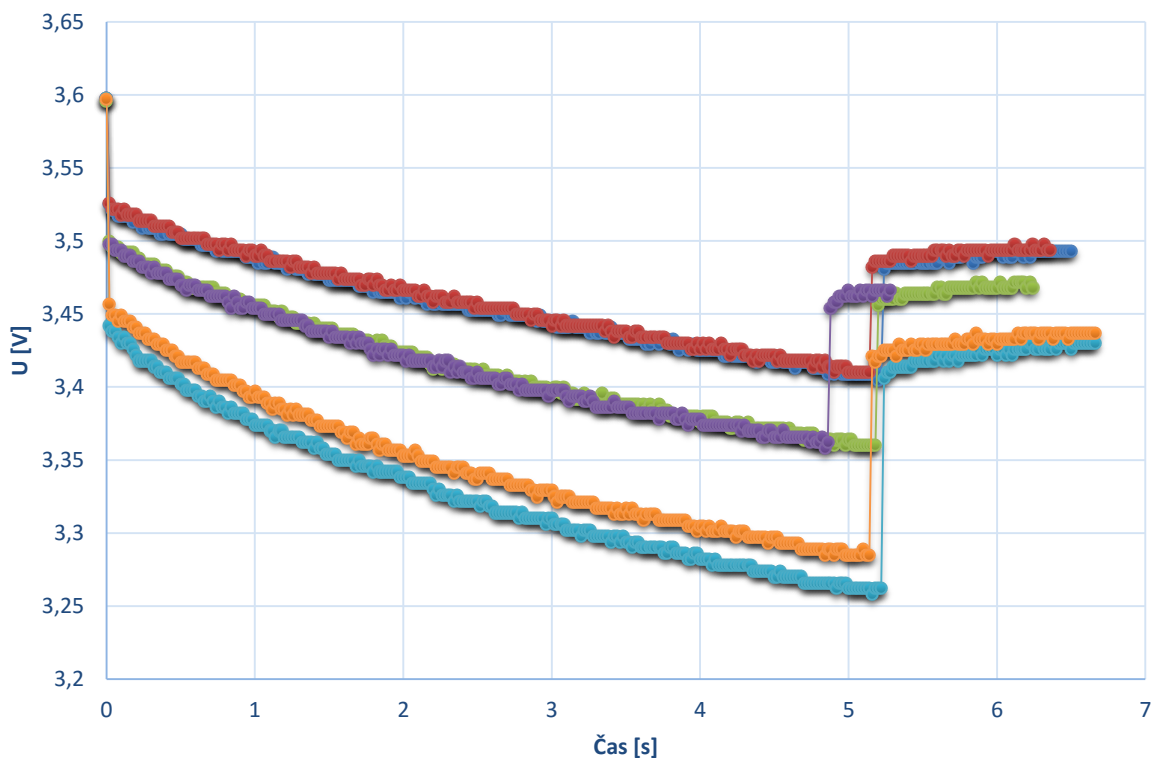
Tento efekt můžeme vysvětlit stupňovitým náběhem proudu u elektronické zátěže použité v první metodě.

Bohužel odporová zátěž nedovolila menší hodnoty proudu. Toto patří mezi nevýhodu statické odporové zátěže. Faktem je, že hodnoty  $R_z$  se mění jen změnou mechanických

rozměrů odporu, je právě oním limitujícím faktorem. Proto jsme nemohly tabulku obohatit o větší počet odebíraných proudů.

### 6.2.6 Opakovatelnost

#### A3



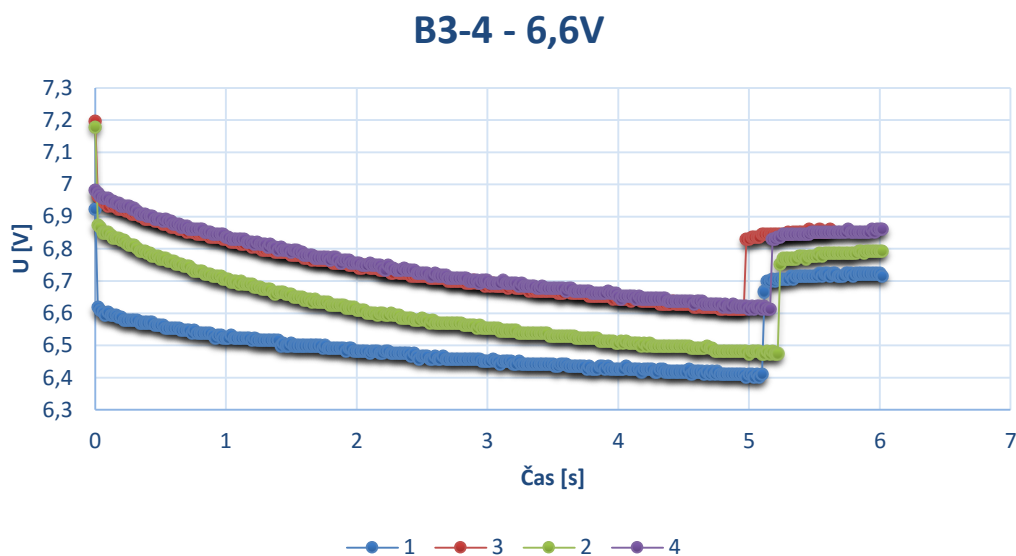
Tabulka 14: Výsledků pro A3 test opakovatelnosti

Test	1	2	3	4	5	6
$R_{i1}$ [m $\Omega$ ]	20,9	21,4	20,9	21,7	22,2	20,6
$R_{i2}$ [m $\Omega$ ]	21,9	20,9	20,9	20,9	21,2	21,9
$\Delta U$ [V*s]	0,0054	0,0078	0,0072	0,0070	0,0114	0,0098

U testu opakovatelnosti u druhého návrhu nebyly pochybnosti o opakování výsledku. Proto byla závěrečná tabulka upravena tak aby ukázala i opakovatelnost pro více měření.

## 6.3 Diagnostika pro baterie 6,6V

Druhý návrh impulzní měřící metody byl otestován i pro spojení více baterií v sérii, zde by měly platit všechny zjištěné výsledky a poznatky jako u přechozích testů.



Tabulka 15: Výsledků pro B3-4

Test	1	2	3	4
I [A]	8,8		6,8	
R <sub>i1</sub> [mΩ]	34,5	33,0	31,7	34,1
R <sub>i2</sub> [mΩ]	29,8	32,6	33,7	32,7
ΔU [V*s]	0,019	0,020	0,020	0,19

Z výsledků je patrné, že všechny zjištění a závěry byly potvrzeny i pro články zapojené do série.

## 7 Výsledky - návrh měřící metody

### Postup metody:

- 1) Článek či baterii nabijeme na plnou kapacitou (100 % SoC)
- 2) Hodnotu vybíjecího proudu zvolíme podle technologie elektrochemického zdroje

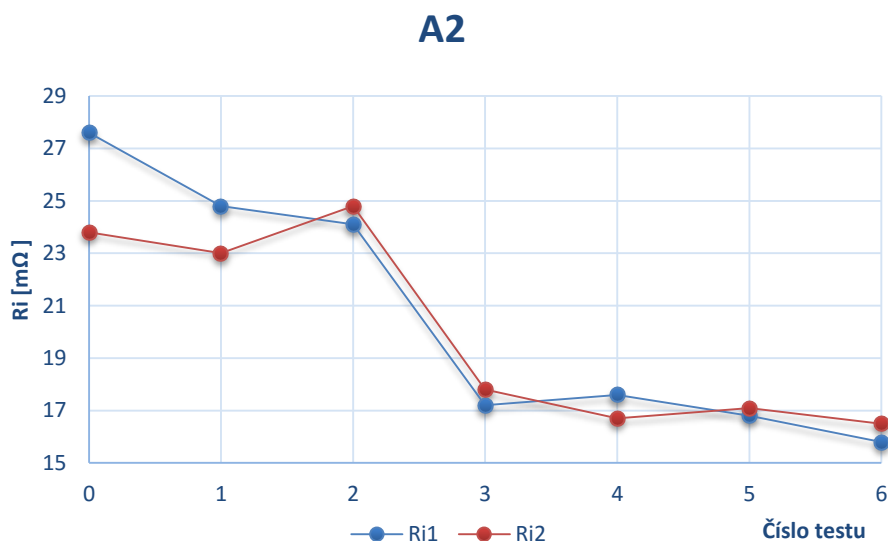
Pro technologii olova postačuje vybíjecí impuls o hodnotě 1CA a pro lithiovou technologii minimální hodnota vybíjecího impulsu 1,5CA

- 3) Doba vybíjecího impulsu už není závislá na technologii elektrochemického zdroje. Jako minimální doba se osvědčila 2 sekundy
- 4) Naměřená data vyhodnotíme

## 7.1 Zjištění

Druhý návrh měřicí metody je mnohem přesnější v záznamu dat tudíž i výsledky jsou mnohem přesnější, díky tomu můžeme zaznamenat i velmi rychlé reakce.

Povedlo se například zaznamenat, že některé testované vzorky baterií byly delší dobu skladovány a to se projevilo na prvních testech a to tak, že vnitřní odpor s postupnými cykly klesal, až se hodnota ustálila.



Tabulka 16: Výsledků pro A2 zjištění  $\Delta R_i$

Test	1	2	3	4	5	6	7
I [A]	11,0						
R <sub>i1</sub> [mΩ]	27,6	24,8	24,1	17,2	17,6	16,8	15,8
R <sub>i2</sub> [mΩ]	23,8	23,0	24,8	17,8	16,7	17,1	16,5
$\Delta U$ [V*s]	0,0144	0,0131	0,0120	0,0115	0,0103	0,0093	0,0082

## 7.2 Ověření výsledku podle normy

Na závěr celého experimentu bylo rozhodnuto provést srovnávací měření vnitřního odporu elektrochemického zdroje dle EN ČSN 60896-21. Vybralo se několik testovacích vzorků, na kterých bylo provedeno měření vnitřního odporu dle příslušné normy.

### Pokyny EN ČSN 60896-21 pro měření vnitřního odporu:

1. plně nabitá baterie je v prvním kroku měření vybíjena proudem 0,4CA po dobu 20 s
2. poté je při tomto zatížení změřeno první napětí na svorkách  $U_1$  a proud  $I_1$
3. zátěž je odpojena
4. po regenerační době 5 min je baterie zatížena proudem 2CA a po 5 s při zatížení změřeno druhé napětí  $U_2$  a proud  $I_2$
5. Z rozdílu napětí a proudů je vypočtena hodnota vnitřního odporu

$$Rv = \frac{U_1 - U_2}{I_2 - I_1} [\Omega]$$

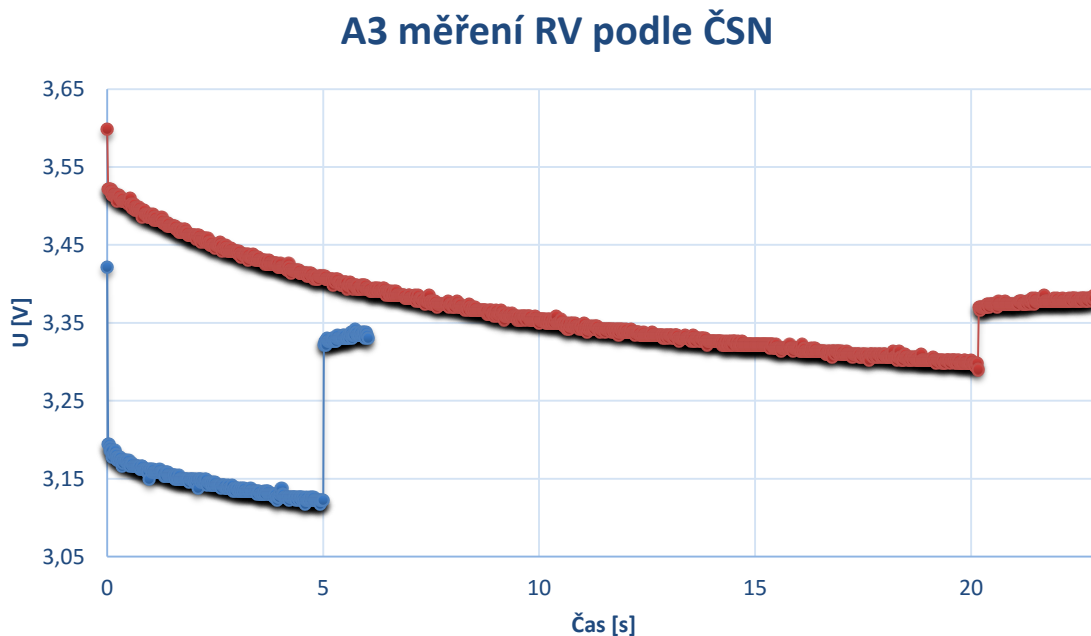
Měření má probíhat při teplotě  $25 \pm 3^\circ\text{C}$ , jinak je třeba provést teplotní korekci napětí.

#### Orientační měření:

Postup jako při měření podle normy, není třeba dodržet hodnoty zatěžovacích proudů. Proud  $I_1$  musí odpovídat malému zatížení (ale ne naprázdno),  $I_2$  podstatně většímu zatížení.

### 7.2.1 Výsledky pro baterie A3, B3, B4 a Pb

#### 7.2.1.1 Vzorek baterie A3





Tabulka 17: Výsledků pro A3 test podle ČSN

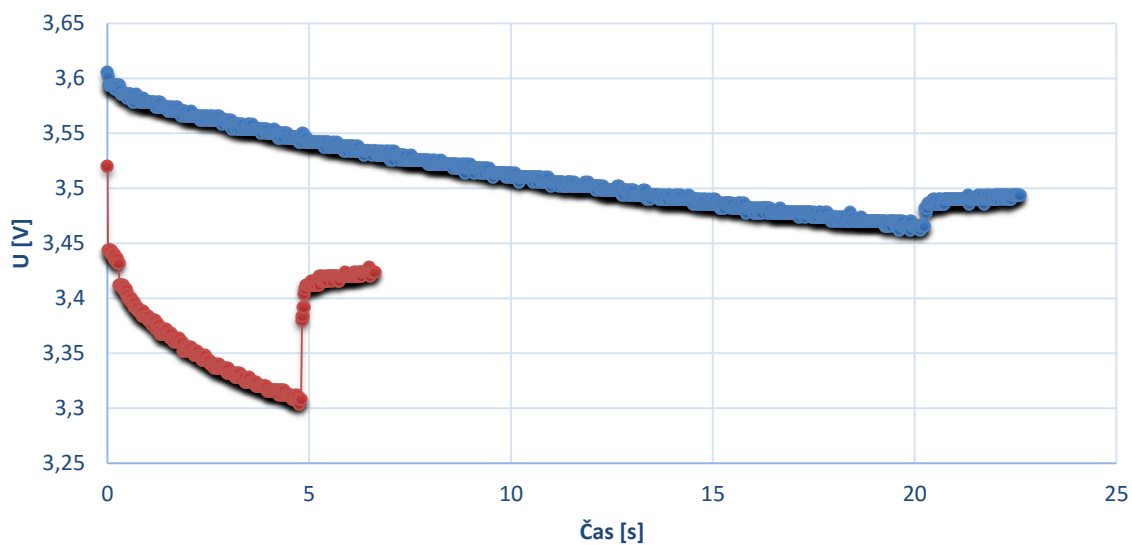
Rv podle ČSN	
$U_1$ [V]	3,47
$I_1$ [A]	1,12
$U_2$ [V]	3,31
$I_2$ [V]	5,2
$R_v$ [m $\Omega$ ]	38,48

Tabulka 18: Výsledků pro A3 impulzní metoda

Impulzní metoda		
Proud [A]	3,6	10,6
$R_{i1}$ [m $\Omega$ ]	20,0	20,0
$R_{i2}$ [m $\Omega$ ]	20,0	18,0

### 7.2.1.2 Vzorek baterie B3

## B3 měření RV podle ČSN



Tabulka 19: Výsledků pro B3 test podle ČSN

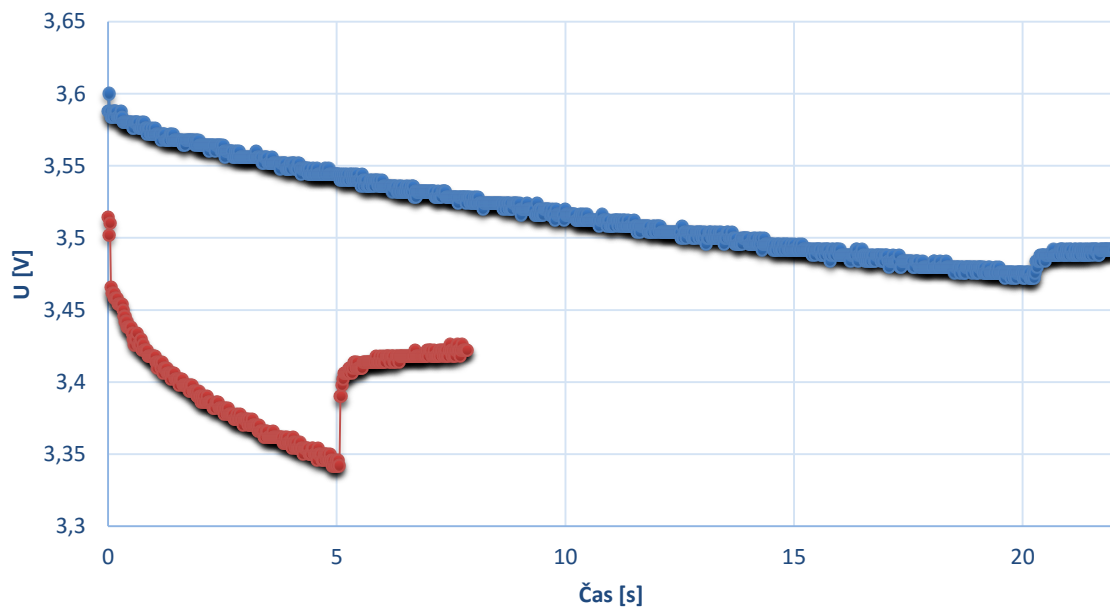
Rv podle ČSN	
$U_1$ [V]	3,46
$I_1$ [A]	1,12
$U_2$ [V]	3,31
$I_2$ [V]	5,2
$R_v$ [m $\Omega$ ]	38,72

Tabulka 20: Výsledků pro B3 impulzní metoda

Impulzní metoda		
Proud [A]	5,0	7,0
R <sub>i1</sub> [mΩ]	20,0	18,3
R <sub>i2</sub> [mΩ]	20,0	19,4

### 7.2.1.3 Vzorek baterie B4

## B4 měření RV podle ČSN



Tabulka 21: Výsledků pro B4 test podle ČSN

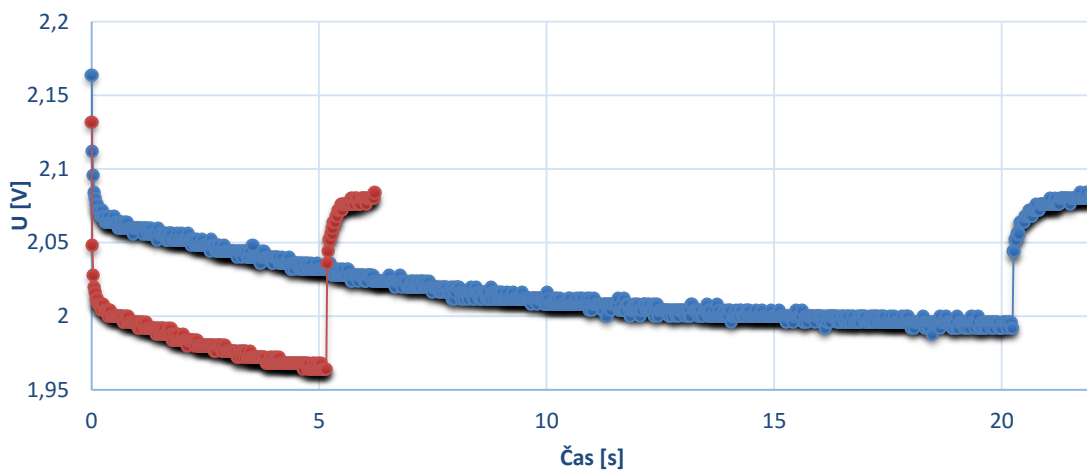
Rv podle ČSN	
U <sub>1</sub> [V]	3,48
I <sub>1</sub> [A]	0,88
U <sub>2</sub> [V]	3,34
I <sub>2</sub> [V]	5,28
R <sub>v</sub> [mΩ]	30,45

Tabulka 22: Výsledků pro B4 impulzní metoda

Impulzní metoda		
Proud [A]	5,0	7,0
R <sub>i1</sub> [mΩ]	15,8	14,4
R <sub>i2</sub> [mΩ]	15,9	14,5

### 7.2.1.4 Vzorek olovněné baterie

## Olovněná technologie



Tabulka 23: Výsledků pro olovněnou tech. test podle ČSN

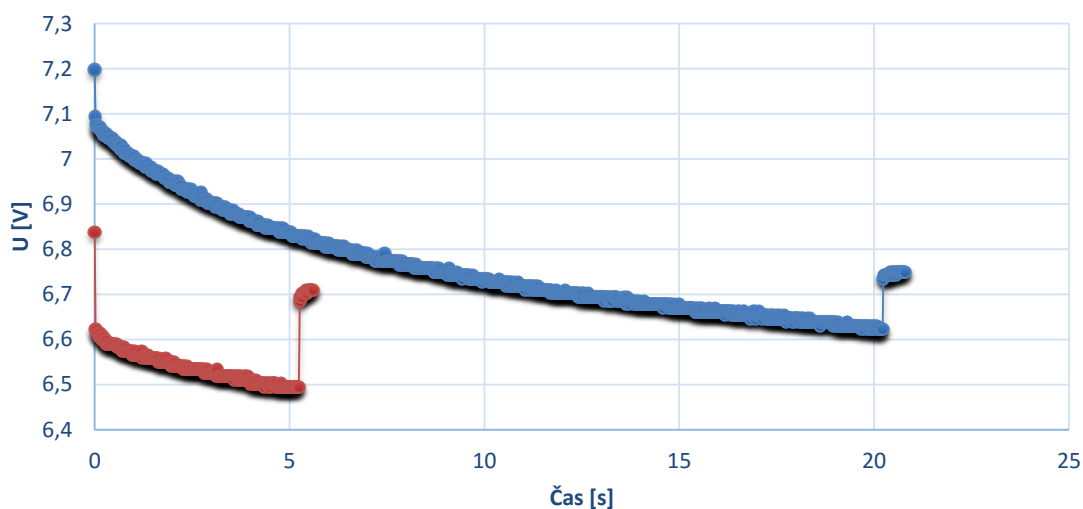
Rv podle ČSN	
$U_1$ [V]	1,99
$I_1$ [A]	3,0
$U_2$ [V]	1,96
$I_2$ [V]	4,7
$R_v$ [m $\Omega$ ]	17,28

Tabulka 24: Výsledků pro olovněnou tech. impulzní metoda

Impulzní metoda		
Proud [A]	3,0	4,7
$R_{i1}$ [m $\Omega$ ]	15,3	16,0
$R_{i2}$ [m $\Omega$ ]	16,0	15,2

## 7.2.2 Výsledky pro vzorek sériové baterie B3-4 6,6V

### B3-4



Tabulka 25: Výsledků pro B3-4 test podle ČSN

Rv podle ČSN	
$U_1$ [V]	6,94
$I_1$ [A]	1,2
$U_2$ [V]	6,68
$I_2$ [V]	5,4
$R_v$ [m $\Omega$ ]	61,2

Tabulka 26: Výsledků pro B3-4 impulzní metoda

Impulzní metoda		
Proud [A]	3,8	6,4
$R_{i1}$ [m $\Omega$ ]	30,5	33,7
$R_{i2}$ [m $\Omega$ ]	29,5	30,0

Z výsledku je patrné, že vnitřní odpory z impulzní zátěžové metody jsou menší než vnitřní odpor změřený podle české statní normy. To odpovídá teoretickým poznatkům, které jsou detailněji popsány v kapitole teorie impulsu.

Stručně řečeno zjištění vnitřního odporu podle ČSN vyhodnocuje i polarizační odpor, kdežto impulzní zatěžovací metoda měří jenom vnitřní odpor článku bez polarizačního odporu.

## 8 Závěr

Cílem této diplomové práce bylo provést rešerši impulzní diagnostiky elektrochemických zdrojů. Impulzní diagnostická metoda poskytuje oproti starším diagnostickým metodám určité výhody. Hlavní výhodou impulzních metod je krátká doba potřebná na test elektrochemického zdroje. Nevýhodou impulzních diagnostik je velká náročnost na rychlost záznamu dat.

Dalším cílem této práce byl návrh měřicí metody a ověření teoretických poznatků pro impulzní zatěžování elektrochemických zdrojů.

Elektrochemická přeměna je velmi složitý proces. Proto z teoretických poznatků byly vybrány dva nejzásadnější procesy, který ovlivňují celkovou elektrochemickou přeměnu. Navíc tyto dva parametry musí splňovat předpoklad, že existuje určitá závislost mezi těmito parametry a životností elektrochemického zdroje.

Z teoretických poznatků a požadavků na tyto parametry bylo v práci zaměřeno na parametr nazývaný vnitřní odpor a na difúzní proces přenosu náboje. Tyto parametry splňují požadavky cílené na pro komplexní diagnostiku elektrochemických zdrojů.

Oba zvolené parametry se matematicky dopočítávají z průběhu napětí. Odtud plyne velký nárok na rychlý a přesný záznam pro impulzní diagnostiku.

Během práce vznikly dva návrhy na impulzní měřicí diagnostiku. Oba návrhy potvrdily teoretické poznatky.

Byly ověřeny poznatky o tom, že se vnitřní odpor akumulátoru skládá z dalších dílčích složek odporového charakteru. Celkový vnitřní odpor se skládá s vnitřního odporu kolektoru a aktivní vrstvy a polarizačního odporu.

Zjištěno bylo například, že olovněná technologie má menší polarizační odpor než lithiová technologie.

Další poznatek, který byl zaznamenán u lithiové technologie, vnitřní odpor  $R_i$  u baterií, které jsou delší dobu skladovány je na začátku cyklování větší než po několika cyklech. Toto zjištění nám potvrzuje teoretický závěr, že během skladování se ve vnitřní struktuře článku vytváří odporová vrstva.

Zhodnocení navržených diagnostických metod. První návrh měl omezení v rychlosti záznamu, jak se později ukázalo tak i v elektronické zátěži. Tyto omezení měly za následek, nepřesnosti a nemožnost ověřit všechny teoretické závěry. Pokud zhodnotíme výsledky prvního návrhu. Tento návrh by mohl sloužit pouze jako orientační měření pro praktické aplikace.

Druhý návrh odstranil nedostatky předešlé metody. Byly ověřeny zbývající teoretické závěry. Veškeré teoretické závěry tak nakonec byly potvrzeny. Druhý návrh metody ale je náročnější na přístroje a zařízení. Díky tomu, ale druhá metoda podává mnohem podrobnější informace. Pokud zhodnotíme druhou metodu její využití je v tomto stadiu spíše laboratorní. Ale přechod k samostatné implementaci nebude se současným výpočetním vybavením příliš obtížný. Tento přechod je logickým pokračováním této práce do budoucnosti.

V závěru lze tedy shrnout, že: Impulzní metoda diagnostiky poskytuje výhody na rozdíl od starších měřících metod. Hlavními přednostmi impulzních metod je doba trvání testu, která se může pohybovat v jednotkách sekund. Dále byla zjištěna i malá proudová závislost. Je zde limitující děj Tafelovy rovnice s přepětím, ale i tak hodnota proudového impulzu nemusí dosahovat vysokých hodnot.

Obrázek 1: Ukázka elektrochemických procesů a dějů v závislosti na čase .....	10
Obrázek 2: Průběh napětí na baterii při zatěžovacím impulzu .....	11
Obrázek 3: Radlesův náhradní obvod .....	11
Obrázek 4: Průběh napětí v závislosti na odebíraném proudu .....	14
Obrázek 5: Závislost přepětí na proudu .....	17
Obrázek 6: Elektro-kapilární křivka .....	18
Obrázek 7: Přístup kationtu k elektrodě .....	19
Obrázek 8: Závislost koncentračního gradientu na vzdálenosti .....	22
Obrázek 9: Ukázka průběhu kdy nastává další chemická reakce .....	23
Obrázek 10: Závislost přepětí na difúzním proudu .....	23
Obrázek 11: Ukázka průběhu napětí a proudů pro tuto měřicí metodu .....	28
Obrázek 12: Ukázka zatěžovacího impulzu .....	31
Obrázek 13: Ukázka vyznačených důležitých hodnot napětí .....	32
Obrázek 14: Ukázka principu odhadnutí difúzního procesu .....	33
Obrázek 15: Ukázka průběhu napětí a proudu pro impulzní metodu .....	35
Obrázek 16: Ukázka průběhu napětí pro metodu HPPC .....	35
Obrázek 17: Obrázek testovacího vzorku pro lithiovou technologii .....	36
Obrázek 18: Ukázka testovacího vzorku pro olovněnou technologii .....	37
Obrázek 19: Nabíjecí elektrický obvod .....	39
Obrázek 20: První návrh měřicí metody .....	39
Obrázek 21: Návrh druhé měřicí metody .....	50

Použitý SW: Microsoft Word, Excel, PowerPoint, MATHWORKS MATLAB,

## ZDROJE

Literatura:

[1] REDDY, Thomas B a David LINDEN. *Linden's handbook of batteries*. 4th ed. New York: McGraw-Hill, c2011, 1 v. (various pagings). ISBN 9780071624213.

[2] LINDEN, David a Thomas B REDDY. *Handbook of batteries*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2002, 1 v. (various pagings). ISBN 0071359788.

Sborníky a články v odborné literatuře:

[3] PIAO, Changhao, Mingliang LIU, Ling SU, Zuncheng LI, Chongdu CHO a Sheng LU. Study on Stable Estimation Method for Lead-acid Battery SOC by Extended Kalman Filter. DOI: 10.14257/ijca.2014.7.4.39. ISBN 10.14257/ijca.2014.7.4.39. Dostupné také z: [http://www.sersc.org/journals/IJCA/vol7\\_no4/39.pdf](http://www.sersc.org/journals/IJCA/vol7_no4/39.pdf)

[4] HE, Hongwen, Hongzhou QIN, Xiaokun SUN a Yuanpeng SHUI. Comparison Study on the Battery SoC Estimation with EKF and UKF Algorithms. DOI: 10.3390/en6105088. ISBN 10.3390/en6105088. Dostupné také z: <http://www.mdpi.com/1996-1073/6/10/5088/>

[5] HARRIS, Anthony, Peter O'CONNOR a COX. A Time-Domain Approach for Monitoring Battery State of Health (SOH) and Remaining Useful Life (RUL). IEEE 2014 978-1-4799-40325/14

[6] LIN, Ho-Ta, Tsorng-Juu LIANG a Shih-Ming CHEN. Estimation of Battery State of Health Using Probabilistic Neural Network. DOI: 10.1109/TII.2012.2222650. ISBN 10.1109/TII.2012.2222650. Dostupné také z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=6323023>

[7] NG, Kong Soon, Chin-Sien MOO, Yi-Ping CHEN a Yao-Ching HSIEH. Enhanced coulomb counting method for estimating state-of-charge and state-of-health of lithium-ion batteries. DOI: 10.1016/j.apenergy.2008.11.021. ISBN 10.1016/j.apenergy.2008.11.021. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261908003061>

[8] BU-907: Testing Lithium-based Batteries. [www.batteryuniversity.com](http://batteryuniversity.com) [online]. [cit. 2015-12-27]. Dostupné z: [http://batteryuniversity.com/learn/article/testing\\_lithium\\_based\\_batteries](http://batteryuniversity.com/learn/article/testing_lithium_based_batteries)

[9] NUHIC, Adnan, Tarik TERZIMEHIC, Thomas SOCZKA-GUTH, Michael BUCHHOLZ a Klaus DIETMAYER. Health diagnosis and remaining useful life prognostics of lithium-ion batteries using data-driven methods. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.11.146. ISBN 10.1016/j.jpowsour.2012.11.146. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775312018605>

[10] HUANG, Wangxin a Jaber A. QAHOUQ. An Online Battery Impedance Measurement Method Using DC–DC Power Converter Control. DOI: 10.1109/TIE.2014.2311389. ISBN 10.1109/TIE.2014.2311389. Dostupné také z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=6766212>

[11] JOSSEN, Andreas. Fundamentals of battery dynamics. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.10.041. ISBN 10.1016/j.jpowsour.2005.10.041. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775305014321>



[12] ANR26650 Lithium Ion Cylindrical Cell [online]. [cit. 2016-01-03]. Dostupné z: <http://www.a123systems.com/collateral/Images/English-US/26650.jpg>

[13] Hawker Enersys [online]. [cit. 2016-01-03]. Dostupné z: <http://batteryguy.com/images/P/0800-0004.jpg>

[14] TANG, Shengjin, Chuanqiang YU, Xue WANG, Xiaosong GUO a Xiaosheng SI. Remaining Useful Life Prediction of Lithium-Ion Batteries Based on the Wiener Process with Measurement Error. DOI: 10.3390/en7020520. ISBN 10.3390/en7020520. ISSN 1996-1073. Dostupné také z: <http://www.mdpi.com/1996-1073/7/2/520/>