



**FAKULTA
ELEKTROTECHNICKÁ
ČVUT V PRAZE**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vliv teploty na parametry baterií

Autor práce: Vojtěch Knotek

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

Praha 2019

Anotace

Tato diplomová práce se zabývá vlivem teploty na parametry baterií. V první části jsou popisovány elektrochemické procesy a jejich důsledky při vystavení baterií různým teplotám. Dále jsou popsány způsoby teplotního managementu používaného pro zabezpečení správného fungování baterií. V praktické části je měřeno oteplení bateriového článku při vybíjení na hraně povolených parametrů a následný rozbor vlivu na životnost baterie.

Abstract

This thesis deals with the influence of temperature on battery parameters. The first part describes electrochemical processes and their impacts when the batteries are exposed to different temperatures. Second part describes the thermal management methods used to ensure the correct operation of the batteries. In the last chapter, the battery cell temperature is measured during discharging and this measuring contains analysis of the battery lifespan.

Klíčová slova:

Baterie, termální management, vliv teploty, životnost baterie, monitoring baterií, lithium-železo-fosfátová baterie, simulace

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Knotek** Jméno: **Vojtěch** Osobní číslo: **396199**
Fakulta/ústav: **Fakulta elektrotechnická**
Zadávací katedra/ústav: **Katedra elektrotechnologie**
Studijní program: **Elektrotechnika, energetika a management**
Studijní obor: **Technologické systémy**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Vliv teploty na parametry baterií

Název diplomové práce anglicky:

The influence of temperature on battery parameters

Pokyny pro vypracování:

1. Popište chování lithiových baterií za různých teplot a specifikujte dopady provozu baterií při rozdílných teplotách.
2. Popište vhodné techniky pro monitoring a simulaci tepelného zatížení baterií.
3. Popište základní způsoby teplotního managementu používaného pro ochranu baterií.
4. Proveďte vybraná měření a ověřte teoretické poznatky.

Seznam doporučené literatury:

- [1] LINDEN, David. a Thomas B. REDDY. Handbook of batteries. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2002. ISBN 00-713-5978-8.
- [2] GARCHE, Jürgen, ed. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. Amsterdam, Netherlands: Elsevier Science, 2009. ISBN 9780444520937.
- [3] Datové listy výrobců baterií, firemní literatura a zdroje v síti internet

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

Ing. Pavel Hrzina, Ph.D., katedra elektrotechnologie FEL

Jméno a pracoviště druhého(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: **15.02.2018**

Termín odevzdání diplomové práce: **08.01.2018**

Platnost zadání diplomové práce: **30.09.2019**

Ing. Pavel Hrzina, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

prof. Ing. Pavel Ripka, CSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomant bere na vědomí, že je povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

Datum převzetí zadání

Podpis studenta



Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval svému vedoucímu práce p. doktoru Hrzinovi za cenné rady a pomoc při vypracovávání. Samozřejmě velký dík patří také mé rodině a všem blízkým za podporu během celého studia.

Prohlášení

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.

V Praze dne 8. 1. 2019

Vojtěch Knotek



Obsah

Úvod	6
1. Základní informace o bateriích	6
2. Chování lithiových baterií za různých teplot a dopady provozu baterií při rozdílných teplotách.	11
2.1. Teplotní rozsahy pro použití primárních a sekundárních článků	11
2.2. Mechanismus ovlivňování parametrů baterií vlivem teploty.....	16
2.3. Riziko vzplanutí či vybuchnutí baterie	19
3. Popište vhodné techniky pro monitoring a simulaci tepelného zatížení baterií.....	22
3.1. BMS – Battery Management System.....	22
3.2. Měření teploty.....	25
3.2.1. Druhy teplotních senzorů pro elektrické teploměry	27
3.3. Simulace	31
3.3.1. Příklad simulace oteplení LiFePO ₄ prizmatického akumulátoru.....	32
4. Teplotní management	39
4.1. Šíření tepla	40
4.2. Základní způsoby teplotního managementu používaného pro ochranu baterií	41
5. Měření oteplení LiFePO ₄ akumulátoru a ověření teoretických poznatků	43
Závěr	47
Seznam použitých zkratk	49
Seznam použité literatury.....	49

Úvod

V posledních letech nastal velký rozmach trhu s bateriemi vlivem stále většího počtu elektromobilů. Dále začíná být také slyšet o akumulaci elektrické energie do baterií a to jak ve velkých kontejnerových úložištích, které jsou primárně určeny ke stabilizaci elektrické sítě, tak malých domácích úložištích, kde pokrývají spotřebu domácnosti, když zrovna střešní fotovoltaické elektrárny nevyrábí dostatek elektrické energie. S novými aplikacemi však přichází i nové požadavky na bateriové systémy. Pokud vyžadujeme od bateriových systémů dlouhou životnost, bezpečnost a spolehlivost, tak je třeba věnovat teplotě baterií náležitou pozornost.

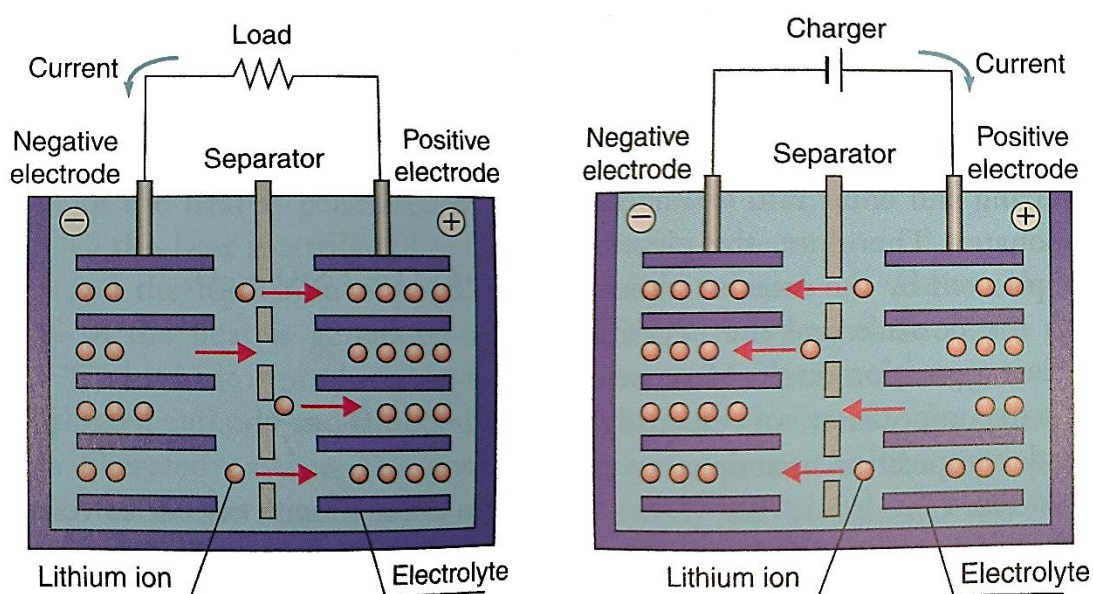
Teplota je totiž jeden z nejdůležitějších parametrů, které je nutné u baterií sledovat. Pro optimální využití baterií je nutné znát nejen principy, ke kterým v bateriích dochází, ale i konkrétní teplotní omezení při používání elektrochemických článků. Přestože například vysoké teploty mohou nenávratně baterii zničit nebo snížit životnost, tak ne vždy jsme schopni zamezit provozu ve vysokých teplotách. Příkladem může být používání baterie za vysoké okolní teploty v notebooku, startovací baterie pod kapotou auta nebo například stacionárních baterií uvnitř kovového přístřešku. Cílem této práce je stanovit konkrétní teplotní rozsahy, kdy je možné bezpečně provozovat jednotlivé baterie bez vlivu na životnost, jak se mění jednotlivé parametry baterie při různých teplotách a jaký vliv má teplota na výslednou životnost baterií.

1. Základní informace o bateriích

Na úvod je třeba popsat co je vlastně baterie. Obecně vzato je baterie souborem elektrochemických článků. Elektrochemický článek je zařízení převádějící chemickou energii přímo na energii elektrickou a tuto energii musí být schopen dodávat stabilně. Většinou chápeme pojem baterie jako soubor jednotlivých elektrochemických článků řazených do série tak, abychom dosáhli požadovaného napětí.

Jednotlivé články můžeme rozdělit na primární a sekundární. Sekundární článek může být nabíjen i vybíjen, a to na rozdíl od primárního článku, který je pouze na jedno použití. Nabíjení sekundárního článku probíhá obrácením směru proudu a díky tomu dochází k reverzní elektrochemické reakci vůči vybíjení. V současnosti existuje celá řada druhů jak primárních, tak sekundárních článků a každý druh má jiné vlastnosti a použití. V některých aplikacích je prioritou hmotnost článku, jinde životnost, rychlost samovybíjení nebo například cena atd.

Každý elektrochemický článek se skládá z kladné a záporné elektrody, které jsou obvykle oddělené porézním polymerem (separátor) impregnovaným vodičem iontů (elektrolyt). Separátor tedy zajišťuje bezpečné oddělení elektrod s různým potenciálem a elektrolyt obstarává průchod iontů mezi elektrodami. V primárním článku je zápornou elektrodou anoda (oxidace) a katoda je kladná (redukce). U sekundárního článku je lépe se neodkazovat k oxidaci / redukci, ale na kladné a záporné elektrody. Reakce při vybíjení je totiž obrácená k nabíjení a jak oxidace, tak redukce probíhá na obou elektrodách. Označení kladných a záporných elektrod zůstává však nezměněno.



Obr. 1: Popis principu fungování Li-Ion sekundárního článku [1]

Sekundární články se vyrábějí v rozdílných tvarech i velikostech a každá aplikace klade jiné nároky. Základními druhy z hlediska tvaru jsou články cylindrické (tvar válce), prismatické (tvar kvádrů s pevným obalem) a pytlíkové (tvar kvádrů s měkkým obalem nejčastěji z polymeru). Kapacita jednotlivých článků se řádově liší a to od jedné do tisíce ampérhodin. V posledních deseti letech dochází k obrovskému rozšíření lithiových baterií, které mají sice vyšší pořizovací cenu, ale výrazně delší životnost a vyšší energetickou hustotu. Tyto baterie tak postupně vytlačují NiMh a NiCd technologii ze spotřební elektroniky nebo například olověné akumulátory z trakčních aplikací (např. vysokozdvizné vozíky). Tento trend je způsobený zejména postupným snižováním ceny, ke kterému dochází i díky rozvoji elektromobility.

Každým rokem se navíc snižuje hmotnost lithiových baterií, zvyšuje kapacita i proudová zatížitelnost.

Tabulka 1: Základní druhy sekundárních článků a vzorce chemických reakcí

Druh akumulátoru	Chemická reakce při vybíjení	Nominální napětí [V]
Olověný	$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$	2,1
Li-Ion (LCO)	$Li_0C_6 + LiCoO_2 \rightarrow Li_xC_6 + Li_{(1-x)}CoO_2$	3,6
NiMh	$MH + NiOOH \rightarrow M + Ni(OH)_2$	1,2
NiCd	$Cd + 2NiOOH + 2H_2O \rightarrow Cd(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$	1,2

Tabulka 2: Parametry sekundárních článků [17]

Technologie	LFP	LTO	NCA	NMC	LMO	LCO	NiCd	NIMH	Pb
Chemický vzorec katody	LiFePO ₄	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	LiNiCoAlO ₂	LiNiMnCoO ₂	LiMn ₂ O ₄	LiCoO ₂	2Ni(OH) ₂	NiO(OH)	PbSO ₄
Nominální napětí článku [V]	3,2	2,4	3,6	3,7	3,7	3,6	1,2	1,2	2,1
Energetická hustota [Wh/kg]	90-110	50-70	200-260	150-210	100-150	150-200	40-60	60-120	30-40
Energetická hustota [Wh/dm ³]	200-240	110-160	440-550	320-440	220-300	310-420	50-150	140-300	60-75
Životnost [počet cyklů]	2000-4000	6000-10000	500	1000-2000	300-700	500-1000	2000	500-1000	500-800
Minimální napětí [V]	2,5	1,7	3	2,5	2,5	2,5	0	0	1,75
Maximální napětí [V]	4,0	2,8	4,2	4,2	4,2	4,2	1,4	1,4	2,3-2,45 (dle typu)
Maximální proudová zatížitelnost	3C	15C	1C	3C	3C	1C	různé (<2C)	různé (<2C)	různé

Pro návrh optimální bateriové technologie je dobré myslet na následující obecné požadavky. Vždy se samozřejmě jedná o kompromis těchto požadavků a některé aplikace vyžadují plnění všech požadavků, jiné vyžadují například prioritně jen nízkou cenu.

1. Dovolený teplotní rozsah při provozu – více v následující kapitole.
2. Chemická i mechanická stabilita – po celou životnost nesmí docházet k vedlejším chemickým ani fyzikálním reakcím (např. růst whiskerů).
3. Co nejnižší výrobní náklady – tento parametr omezuje baterie s drahými kovy nebo baterie s náročným výrobním procesem. Pro některé aplikace je tento požadavek jedním z nejzásadnějších, jindy je zanedbatelný (např. medicínské a vojenské aplikace)
4. Dlouhá životnost – obvykle udáváno v počtech kompletních cyklů, kdy kapacita akumulátoru klesne na 80 % původní kapacity. Závisí jak na chemickém složení, tak na proudovém namáhání během měření.
5. Krátká doba nabíjení – rychlé nabíjení vyžaduje, aby chemické reakce na elektrodách probíhaly spolehlivě i při průchodu velkého proudu. Při průchodu velkých proudů se zvyšuje pravděpodobnost nežádoucích vedlejších chemických reakcí, které snižují životnost.
6. Tvar vybíjecí charakteristiky – některé baterie mají téměř lineární pokles napětí, jiné drží napětí po celou dobu vybíjení. Funkce s konstantním napětím je výhodnější pro většinu elektronických zařízení. Naopak pokles napětí lze využít k odhadování zbylé kapacity (SOC), což je výrazně jednodušší ale méně přesná metoda vůči sčítání elektrického náboje.
7. Ochrana proti přebíjení – NiMh a NiCd baterie je možné bez větších problémů po nějakou dobu přebíjet bez dalších následků (přebytečná energie se uvolňuje do tepla). Baterie na bázi lithia je třeba vždy chránit pomocí BMS, což navyšuje cenu celého systému a je potencionálním rizikem zničení baterií.

2. Chování lithiových baterií za různých teplot a dopady provozu baterií při rozdílných teplotách.

2.1. Teplotní rozsahy pro použití primárních a sekundárních článků

Obecně vzato baterie pracují nejlépe při pokojové teplotě. Oteplení již téměř vybité baterie ale může poskytnout další dodatečnou využitelnou energii pro provoz jakéhokoliv zařízení kvůli vylepšené elektrochemické reakci. Provoz baterie při zvýšených teplotách zvyšuje využitelnou kapacitu, ale prodloužená expozice při těchto zvýšených teplotách zkracuje životnost baterie. Jak všichni řidiči vědí, ohřátá autobaterie umožní nastartovat motor auta lépe než chladná baterie. Studená teplota zvyšuje vnitřní odpor a snižuje kapacitu. Autobaterie, která poskytuje 100 % kapacity při pokojové teplotě dodá obvykle pouze 50 % kapacity při $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Konkrétní pokles kapacity se vždy liší v závislosti na chemii baterie.

Například polymerní baterie se suchým a tuhým elektrolytem dokonce vyžaduje teplotu $60\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$, aby se vůbec stala vodivou. Tento typ baterie pak našel výhradní využití pro stacionární energetické aplikace v horkém klimatu, kde vyšší teplo slouží spíše jako katalyzátor chemických reakcí než jako nevýhoda. Vestavěné topné články pak udržují baterii stále v provozuschopném stavu. Vysoké náklady na baterii a bezpečnostní opatření ale omezují použití tohoto systému i pro jiné aplikace. Častější lithium-polymerové baterie používají gelový elektrolyt pro zvýšení vodivosti.

Většina baterií dosáhne optimální životnosti při použití v teplotách okolo $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ nebo mírně nižší. Pokud například lithiová baterie pracuje nad teplotou $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, tak je životnost této baterie přibližně poloviční ve srovnání s použitím při $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Kapacita všech baterií klesá drasticky při nízkých teplotách. Zvýšený vnitřní odpor však způsobí určitý oteplovací efekt díky ztrátě účinnosti způsobené poklesem napětí při použití zatěžovacího proudu. Přestože NiCd může být vybíjena i při $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, tak povolený vybíjecí proud je obvykle pouze $0,2C$. Některé speciální Li-ion baterie mohou být vybíjeny také při teplotách $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, ale stejně jako u NiCd baterií, pouze při snížení vybíjecích proudů. Nabíjení při těchto teplotách je zakázané. U sekundárních článků na bázi lithia se vždy udává jiná minimální povolená teplota pro vybíjení a nabíjení. Není bez zajímavosti, že například automobilka Tesla má pro situace, kdy akumulátory mají příliš nízkou teplotu pro nabíjení, zakázaný režim rekuperace. Mnoho uživatelů seznámených s tímto faktem tak vždy nechává před jízdou nejdříve nahřát baterie z energie dodávané z nabíječky a až poté vyráží na cestu. Jinak by se

totiž zkracoval dojezd elektromobilu právě díky nemožnosti rekuperace. Dále je při nižších teplotách omezen výkon motoru tak, aby se snížil maximální vybíjecí proud. Dojezd zobrazovaný palubním počítačem u většiny elektromobilů je ovlivněn i teplotou okolí. To není způsobeno pouze nutností vyhřívání interiéru, ale i snížením kapacity baterií. Palubní počítač tedy snižuje předpokládanou dojezdovou vzdálenost právě vlivem snížení kapacity baterií při nízkých teplotách.

Olověným akumulátorům s tekutým elektrolytem hrozí nebezpečí zamrznutí elektrolytu, které může vést až k prasknutí celého akumulátoru. Kyselina v Pb akumulátorech zamrzá rychleji při nízkém nabití, když je měrná hmotnost vyšší.

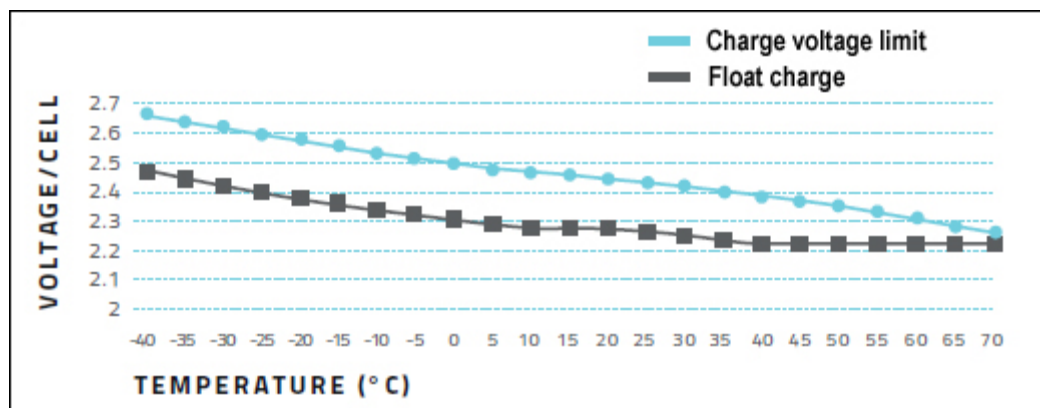
Při sériovém řazení sekundárních článků hrozí riziko podbití nebo přebití pouze jednoho článku ze série, i když je napětí celé série ještě v povoleném napěťovém rozsahu. Dochází k tzv. rozbalancování článků. Pokud není baterie osazena řídicí elektronikou (tzv. BMS – battery management system), tak hrozí riziko poškození tohoto článku. To hraje důležitou roli právě při vybíjení za nízkých teplot a při vysokém zatížení (více v kapitole o BMS, viz níže). Rozbalancování lze sice částečně omezit tříděním bateriových článků dle kapacity a následným spojením do série pouze těch článků, co mají srovnatelnou kapacitu, ale v praxi nenajdeme dva články s úplně totožnou kapacitou. Tato situace je v praxi jednou z nejčastějších příčin nevratného poškození baterií u elektrických zařízení.

Nabíjení sekundárních článků při nízkých teplotách je ještě problematictější než vybíjení a je třeba tomuto jevu věnovat zvláštní pozornost. Extrémní chlad i vysoké teplo vylučují nabíjení baterií, takže tyto baterie je třeba před nabitím nejdříve ohřát nebo ochladit na povolenou teplotu. Olověné a NiCd akumulátory mají obecně větší teplotní rozsahy pro nabíjení než novější systémy založené na bázi lithia. To jim umožňuje nabíjet i pod bodem mrazu, ale při sníženém nabíjecím proudu. Rychlé nabíjení většiny baterií je omezeno na 5 °C až 45 °C.

U baterií na bázi niklu (NiMH, NiCd) při nabíjení pod teplotou 5 °C dochází ke zvýšení tlaku uvnitř baterie a může dojít až k proniknutí vzdušné vlhkosti do vnitřní struktury. To je důvodem ke snížení nabíjecího proudu. Nabíjení při vysokých teplotách snižuje absorbování náboje během nabíjení, a přestože se akumulátor tváří jako nabitý, tak může být pouze na zlomku SOC.

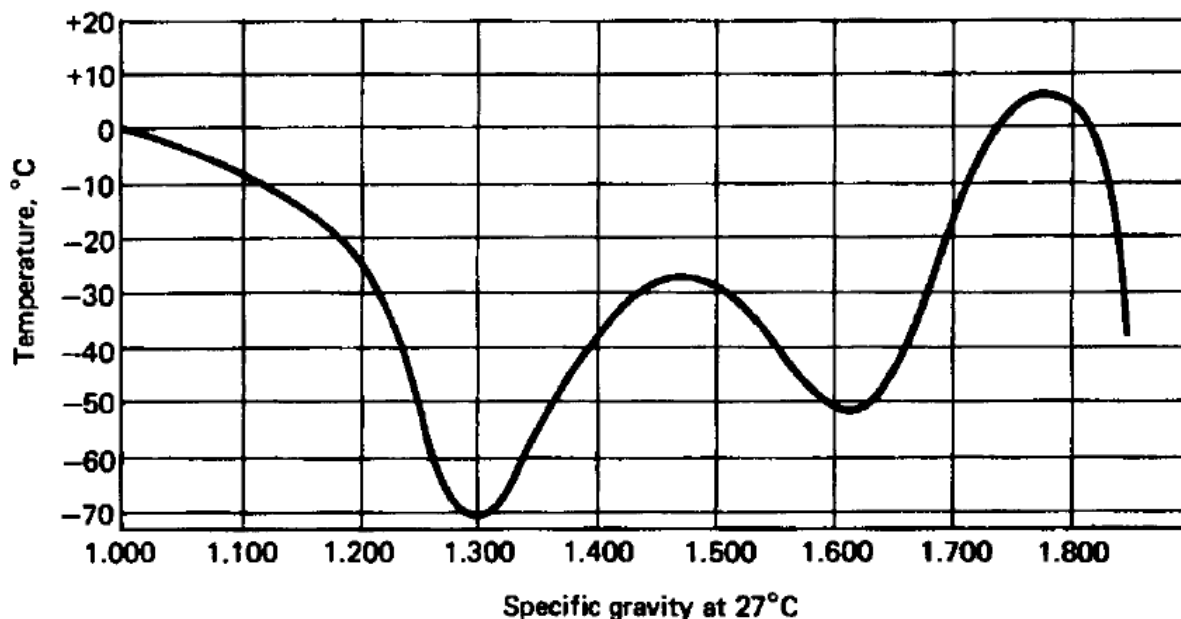
Olověné akumulátory mají pro nabíjení za nízkých teplot nejméně omezení. Nabíjecí proud by neměl být vyšší než 0,3 C, což je velmi podobná hodnota maximálního nabíjecího

proudu za pokojových teplot. Při nabíjení Pb akumulátorů je doporučeno zohledňovat teplotu baterie do hodnoty nabíjecího napětí, viz. následující graf:



Graf 1: Závislost nabíjecího napětí na teplotě pro Pb akumulátory, zdroj: <http://batteryuniversity.com>

Zmrazení olověné baterie vede k jejímu trvalému poškození. Pokud hrozí riziko zamrznutí, tak je vždy doporučeno udržovat baterie plně nabité, protože v nabitém stavu má elektrolyt vyšší objemovou hmotnost a nižší bod tuhnutí kyseliny sírové. Jednotlivé body tuhnutí pro kyselinu sírovou jsou zobrazeny v grafu 2. Při ztuhnutí elektrolytu u olověných akumulátorů může dojít k prasknutí obalu a úniku kyseliny. U gelových olověných akumulátorů nehrozí vytečení elektrolytu, ale při dosažení kritické teploty dochází k nevratnému poškození vnitřní struktury, což má za následek opět nevratné zničení akumulátoru. Obvykle mají olověné akumulátory elektrolyt z kyseliny sírové s koncentrací okolo 35 %, což představuje roztok o specifické hmotnosti 1,28. Při vybíjení akumulátoru na obou elektrodách vzniká bílý síran olovnatý a složení obou elektrod se mění na $PbSO_4$. Úbytkem síry z kyseliny se elektrolyt ředí, a tak u do plna vybitého akumulátoru (vybití na 1,75V/článek) je hustota asi 1,15. Na základě následující tabulky vidíme, že teplota tuhnutí se díky tomu promění přibližně z -70 °C na -15 °C , což je teplota, která i v podmínkách ČR představuje riziko například při použití startovacích baterií. Pro představu, pokud bychom používali olověné akumulátory s 92% koncentrací kyseliny sírové (specifická hmotnost 1,775), tak by elektrolyt tuhnul již při $+5\text{ °C}$.



Graf 2: Teplota tuhnutí kyseliny sírové pro různé objemové hmotnosti [2]

Li-ion baterie lze bez omezení nabíjet v rozmezí od 5 do 45 °C. Při nižších teplotách než 5 °C by měl být nabíjecí proud snížen a při teplotách pod bodem mrazu není povoleno žádné nabíjení. Důvodem je snížená rychlost difúze na anodě. Během nabíjení způsobuje vnitřní odpor baterie mírný nárůst teploty, který kompenzuje chlad. Vnitřní odpor všech baterií stoupá se sníženou teplotou a výrazně prodlužuje dobu nabíjení a snižuje celkovou účinnost nabíjení. Pokud bychom nabíjeli li-ion akumulátor pod bodem mrazu, tak dochází k pokovování anody kovovým lithiem, což vede k trvalému poškození akumulátoru. Sofistikovanější nabíječe li-ion akumulátorů mají integrovanou ochranu, která nedovolí spustit nabíjení pod bodem mrazu. V posledních letech se objevují i li-ion akumulátory, které dovolují nabíjet baterie i pod bodem mrazu, avšak pouze velmi malými proudy (0,02 C). Při takto malých proudcích však nabíjení trvá přes 50 h! Nabíjení i vybíjení za zvýšených teplot vede u li-ion baterií k výrobě plynů, které mohou vést k vniknutí vzdušné vlhkosti do baterie a k nafouknutí článku, a proto existují i nabíječky zakazující nabíjení nad 50 °C. Ztráta kapacity při používání článků za zvýšené teploty je přímo úměrné stavu nabití (SoC). Čím nabitější je baterie při zahřátí nad povolený teplotní rozsah, tím větší ztrátu kapacity baterie utrpí.

Celou situaci také komplikuje fakt, že každý výrobce udává odlišné povolené teplotní rozsahy pro různé druhy článků. To je způsobeno použitím různých příměsí v elektrolytu i na elektrodách, které mají za cíl vylepšit celé spektrum výsledných parametrů. Nelze tak exaktně stanovit jednu teplotu, kdy lze provozovat jednotlivé druhy baterií. Vždy je důležité

dodržet předepsané požadavky konkrétního výrobce. Orientační hodnoty pro použití sekundárních článků shrnuje následující tabulka:

Tabulka 3: Teplotní rozsahy sekundárních článků

Typ baterie	Teplota nabíjení	Teplota vybíjení	Poznámka
Pb	-20 °C až 50 °C	-20 °C až 50 °C	Nabíjení pod bodem mrazu je omezeno proudem 0,3 C. Snížení nabíjecího napětí o 3 mV/°C pro vyšší teploty.
NiCd, NiMH	-20 °C až 45 °C	-20 °C až 65 °C	Nabíjení při teplotách mezi -18 °C a 0 °C je omezeno proudem 0,1 C. Pro nižší teploty se výrazně snižuje účinnost nabíjení
Li-ion	0 °C až 45 °C	-20 °C až 60 °C	Nabíjení pod bodem mrazu je zakázané. Kapacita roste s teplotou, ale za cenu snížení životnosti.

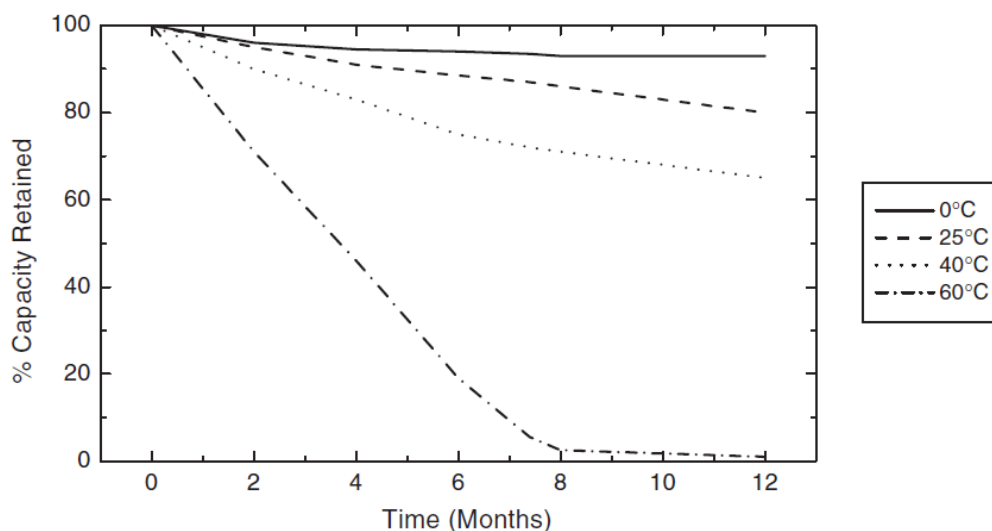
U primárních článků není třeba řešit fázi nabíjení, která je obvykle nejproblematictější část při správné péči o baterie. Samotné vybíjení je z hlediska teplotních závislostí velmi podobné sekundárním článkům popsaným viz výše. Konkrétní doporučené teplotní rozsahy se v různých zdrojích velmi liší a tak je třeba brát následující tabulku pouze jako orientační.

Tabulka 4: Teplotní rozsahy primárních článků [2]

Typ baterie	Anoda	Katoda	Minimální teplota [°C]	Maximální teplota [°C]
Zinko-uhlíkový	Zinek	Uhlík	-20	45
Zinko-vzdušný		Kyslík		
Zinko-rtuťová		Oxid rtuťnatý		
Alkalická		Oxid manganičitý		
Stříbro-oxidový		Oxid stříbrný		
Lithiový	Lithium	Oxid manganičitý	-20	60
		Monofluorid uhličitý	-20	80
		Pyrit	-40	70

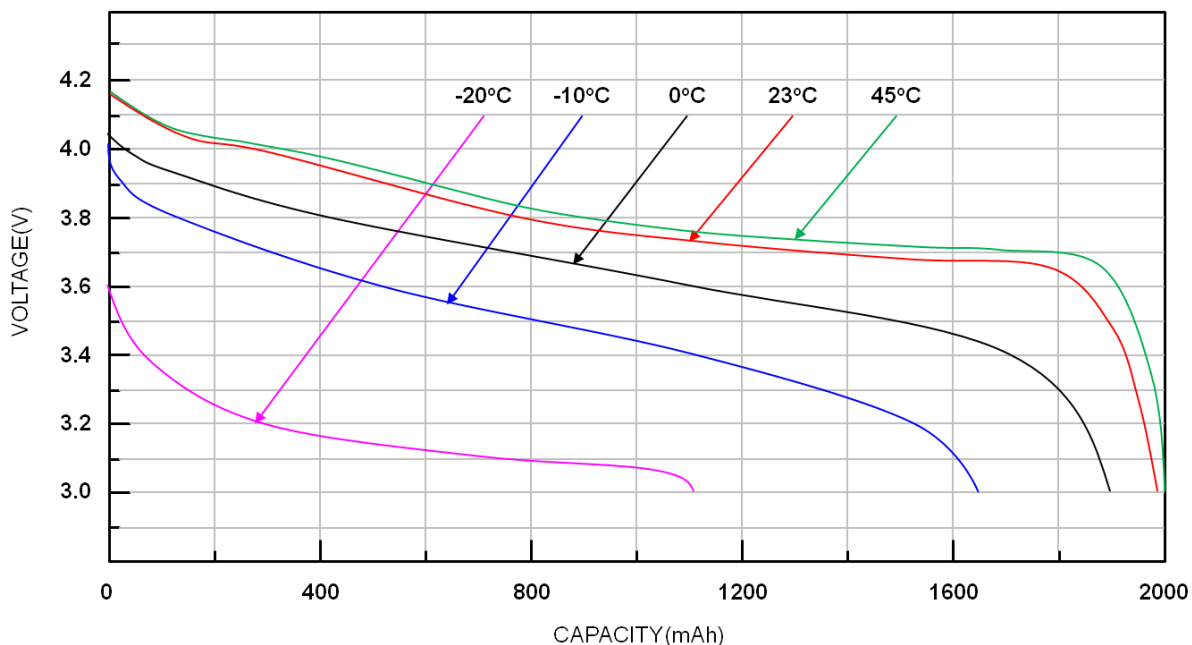
2.2. Mechanismus ovlivňování parametrů baterií vlivem teploty

V každém elektrochemickém článku probíhají různé chemické reakce, které jsou závislé na teplotě. Čím je baterie teplejší, tím rychleji dochází k chemickým reakcím. Obecně vzato díky vyšší teplotě jsme schopni získat z baterie více energie (zvyšujeme tím kapacitu), ale současně se zvyšuje i rychlost nežádoucích chemických reakcí, které vedou ke snížení životnosti baterie nebo rovnou k nenávratnému zničení baterie vlivem poškození vnitřní struktury. Rychlost samovybíjení je také přímo úměrná teplotě, jak plyne z následujícího grafu.



Graf 3: Rychlost samovybíjení li-ion baterie v závislosti na teplotě [2]

Při nízkých teplotách naopak dochází k výraznému snížení kapacity vlivem zpomalení chemických reakcí a s tím souvisejícím vzrůstem vnitřního odporu. Vliv teploty na kapacitu li-ion akumulátoru je popsán na následujícím grafu. Obdobný vliv má teplota na všechny elektrochemické články.

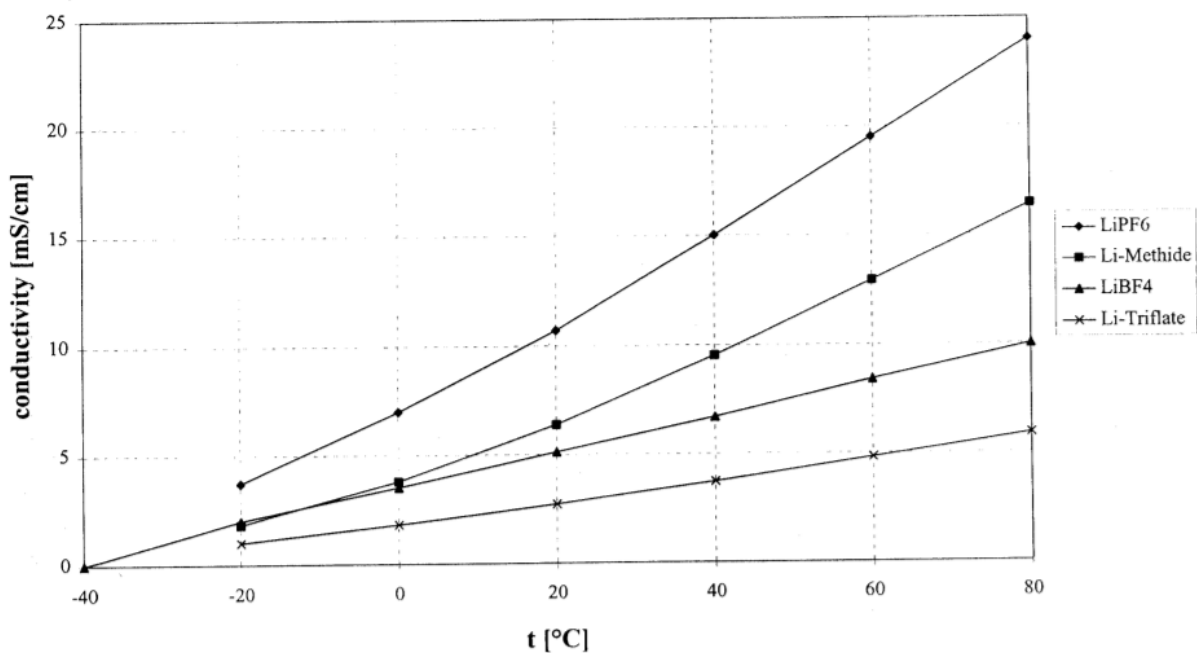


Graf 4: Vliv teploty na kapacitu li-ion baterie, zdroj: <http://www.richtek.com/>

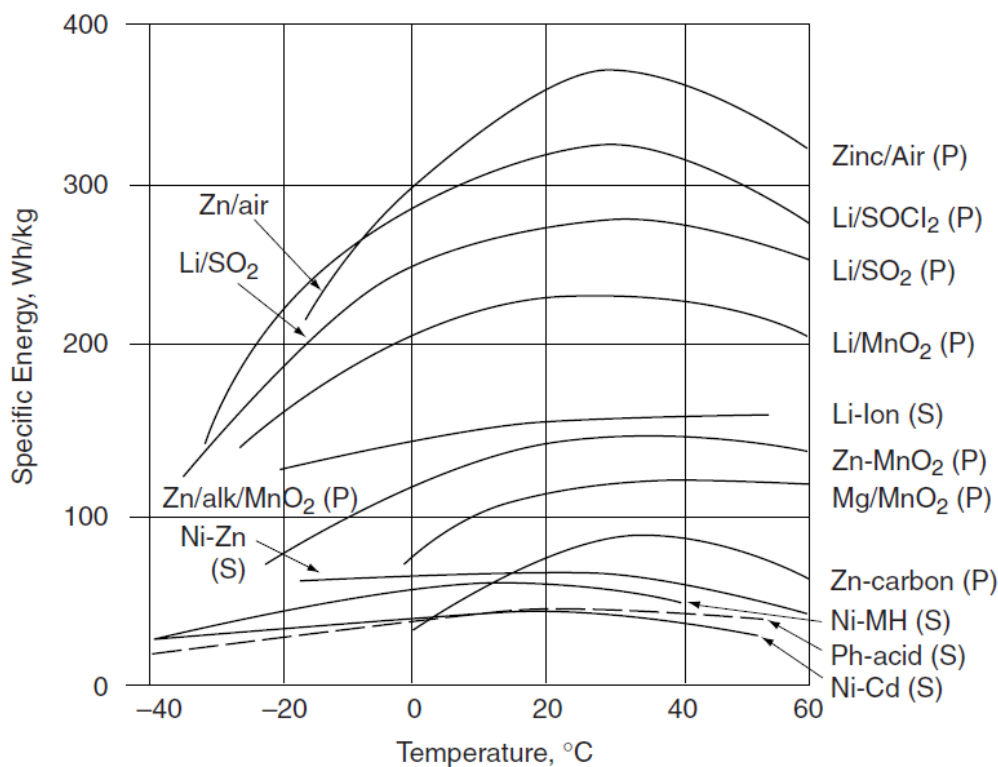
Jak již bylo řečeno výše, nejvyšší kapacitu mají baterie při horní hranici dovoleného teplotního rozsahu. [1] Provoz baterií při těchto teplotách však nese významné riziko poškození baterie, a to vzhledem riziku překročení nejvyšší dovolené teploty uvnitř bateriového článku. Obvykle jsme totiž schopni monitorovat teplotu pouze na povrchu článku, kdežto uvnitř je teplota při nabíjení nebo vybíjení vždy vyšší. Proto je optimální baterie provozovat při pokojových teplotách (okolo 20 °C).

Závislost vnitřního odporu baterie na teplotě je relativně dobře měřitelná, ale pro pochopení celého mechanismu je třeba si uvědomit, čím vším je vnitřní odpor ovlivněn. Zejména se jedná o kapacitu článku, chemické složení, stáří, vybíjecí proud, plocha povrchu elektrod a pak také parametry, na které má vysoký vliv teplota – rezistivita jednotlivých materiálů (kontakty, elektrolyt atd.), pohyblivost iontů a jiné makromolekulární procesy.

Na následujícím grafu je názorně vidět závislost vodivosti lithných solí používaných jako elektrolyt v li-ion bateriích na teplotě.



Graf 5: Vodivost jednotlivých druhů lithných solí [3]



Graf 6: Vliv teploty na měrnou energii u primárních (P) a sekundárních (S) článků [2]

2.3. Riziko vzplanutí či vybuchnutí baterie

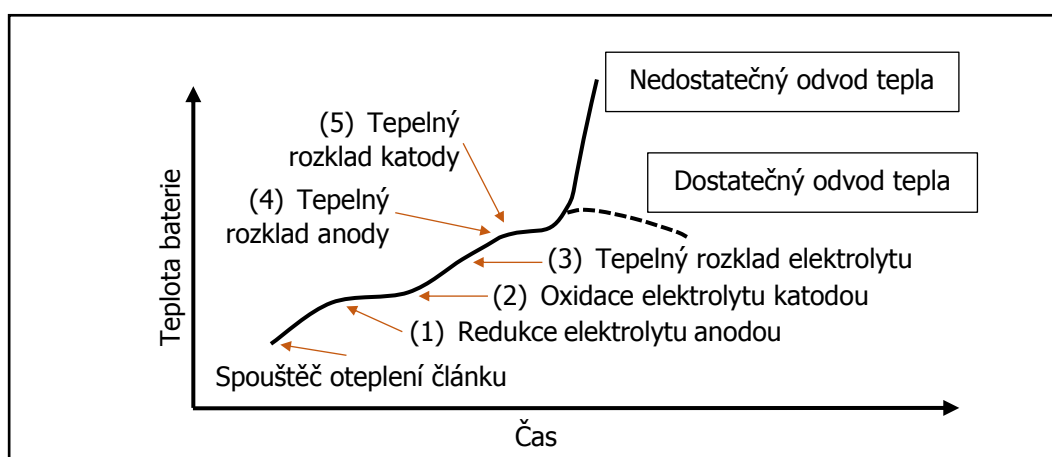
V předchozích kapitolách byly popisovány situace, kdy může dojít k poškození baterie a zkrácení životnosti. Při návrhu bateriového systému je však také třeba myslet na to, že baterie mohou začít při nesprávné manipulaci a dosažení kritické teploty hořet či rovnou explodovat. Největší riziko představují Li-Ion a Li-Pol akumulátory. Obecně lze prohlásit, že čím je větší energetická hustota akumulátoru, tím je vyšší riziko požáru či výbuchu, a to vzhledem k větší hustotě naakumulovaného elektrického náboje, který se během havárie uvolňuje. V minulosti došlo k množství incidentů, kdy baterie začala uvnitř elektronického zařízení hořet nebo se jinak přespříliš přehřívat. Například v roce 2006 došlo ke dvěma vzplanutím notebooků značky Apple, které vedlo ke nucené výměně akumulátoru u více než 1,8 miliónu zařízení. [4] Lithiové články jsou klasifikovány jako zboží ADR a je tak nutné se při přepravě řídit dohodou o mezinárodní přepravě nebezpečných věcí. Například pro nákladní přepravu letadlem je nutné baterie mít nabitě maximálně na 30 % SOC. Pokud dojde ke zkratu, tak čím je uložený náboj menší, tím menší škodu napáchá. Rozdíl je patrný z následujícího obrázku, kde byly baterie experimentálně vnitřně zkratovány pomocí hřebíku. Dále je například při osobním cestování letadlem obvykle zakázáno přepravovat baterie v odbaveném zavazadle, ale je nutné umístit baterie do kabinového zavazadla. Po zkušenostech z předchozích havárií se totiž dopravci rozhodli, že je lepší reagovat na nehodu na palubě například hasícím přístrojem než nechat zkratovanou baterii bez dozoru v zavazadlovém prostoru.



Obr. 2: Srovnání následků vnitřního zkratu na základě SOC [5]

Primárním důvodem při vzplanutí či výbuchu baterie je nedostatečný odvod tepla, ke kterému dochází při přebíjení nebo při poškození vnitřní struktury baterie (např. vnitřní zkrat či vnější mechanické poškození). Nejčastějším spouštěčem vzplanutí či exploze je na základě zaznamenaných incidentů z posledních let vnitřní zkrat (vztaženo k roku 2009). [1] Pro vyhodnocení bezpečnosti bateriových článků je nejlepší provést destruktivní test, a to odpojením ochranných systémů v napájeném zařízení. Na internetu je mnoho videí, které zachycují přebíjení, či zkratování baterií. Některé baterie uvolňují přebytečnou energii pouze do upouštění výparů přes ochranné ventily, jiné se vznítí. Důležité je také mít na paměti, že i když baterie sama o sobě hořet nezačne, tak je schopna dodat velmi vysoké zkratové proudy, které mohou zapálit okolní tělesa – například klíč spadlý na bateriové terminály při montáži nebo spotřebič, na jemuž došlo ke zkratu.

Samotné vzplanutí baterie je až závěrečnou fází nadměrného oteplování. Během tohoto procesu dochází k několika exotermickým reakcím, které dál baterii oteplují (viz následující graf). Jedná se o (1) chemickou redukci elektrolytu anodou, (2) oxidaci elektrolytu katodou, (3) tepelný rozklad elektrolytu, (4) tepelný rozklad anody, (5) tepelný rozklad katody a (6) roztavení separátoru. Pokud dojde k roztavení separátoru a propojení katody s anodou, tak dojde k vysokému vývinu tepla vlivem vnitřního zkratu. Pro představu teplota tání pro polyetylen je 125 °C a polypropylen pro 155 °C. [1] Pro jednotlivé druhy baterií se používají jiné chemické sloučeniny, a tak je možné, že jednotlivé exotermické reakce nemusí následovat přesně v uvedeném pořadí a také nelze přesně uvést přehlednou tabulku s teplotami u kterých dochází k jednotlivým reakcím.



Graf 7: Typický průběh chemických reakcí ovlivňující oteplování baterie

Samotnou teplotu vznícení nemůžeme posuzovat pouze z fyzikálních tabulek pro jednotlivé materiály. Vždy záleží na podmínkách a materiálech, které baterii obklopují. Obecně pokud

chceme zabránit vznícení, tak je třeba udržet odváděný tepelný výkon vyšší než výkon generovaný při jednotlivých chemických reakcích. Odváděný výkon můžeme zvýšit například použitím vhodných materiálů lépe odvádějící teplo, tvarem a velikostí baterie či aktivním chlazením. Snížení generovaného výkonu je v rukou výrobce baterií a záleží na vhodné konstrukci bateriového článku. Pokud není energetická hustota kritickým parametrem, tak můžeme zvolit baterie s nižší hustotou.

Během let byly vytvořeny směrnice pro hodnocení bezpečnosti primárních i sekundárních elektrochemických článků (např. UL 2054, UL 2580 nebo SAE J2464). Pozornost byla věnována zejména lithiovým bateriím, které představují potenciálně vyšší rizika. Obecně jsou zkoušky založeny na třech testovacích kategoriích: elektrické, mechanické a tepelné zatěžování. Elektrické zkoušky se provádějí formou přebíjení, podbíjení, vnějším zkratováním, nabíjením při nepovoleném napětí a vybíjením nadměrným proudem. Mechanické zkoušky se provádějí pouštěním z výšky, vystavení vibracím, vnitřním zkratováním hřebíkem, vystavení vysokému tlaku či naopak vakuu. Tepelné zkoušky spočívají ve vystavení vysokým teplotám – horké olejové lázni, ohni anebo cyklováním za vysokých i nízkých teplot.

S přibývajícemi aplikacemi baterií ve spotřební elektronice, rozšířením elektromobility a ukládáním elektrické energie z obnovitelných zdrojů se klade čím dál větší důraz na bezpečnost a stabilitu. Na základě předchozích odstavců je patrné, že je důležité zvyšovat odolnost zejména vůči vnitřnímu zkratu, proti přebití a všeobecně snižovat hořlavost použitých materiálů. Existuje celá řada vědeckých studií zabývajících se nahrazením v současnosti používaných materiálů za materiály vhodnější – například katody se stabilnější krystalickou strukturou, přidávání dodatečných vrstev na anodu pro zvýšení odolnosti vůči zkratu či používání elektrolytu s vyšším bodem varu a vyšší teplotou hoření. Postupné vylepšování materiálové struktury je samozřejmě velmi důležité, ale pro provoz baterií je vždy naprosto základním požadavkem pro bezpečný provoz osadit baterie pojistkou a spolehlivou ochranou proti přebití.

Následující tabulka popisuje kritické teploty pro jednotlivé typy lithiových sekundárních baterií, kdy už není možné baterii uchládit. Po této teplotě se spustí exotermické reakce, které vedou k rozkladu vnitřní struktury a případně i ke vzplanutí baterie. Teploty je třeba brát s určitou rezervou, protože, jak již bylo popsáno v předchozích odstavcích, každý výrobce používá mírně odlišnou konstrukci.

Tabulka 5: Srovnání kritických teplot u lithiových akumulátorů, Zdroj: <https://batteryuniversity.com/>

Název baterie	Lithium Kobalt Oxid	Lithium Mangan Oxid	Lithium Nikl Mangan	Lithium Železo Fosfát	Lithium Nikl Kobalt Hliník Oxid	Lithium Titanát
Chemické složení katody	LiCoC ₂ (LCO)	LiMn ₂ O ₄ (LMO)	LiNiMnCoO ₂ (NMC)	LiFePo ₄ (LFP)	LiNiCoAlO ₂ (NCA)	Li ₂ TiO ₃ (LTO)
Kritická teplota	150 °C	250 °C	210 °C	270 °C	150 °C	140 °C

3. Popište vhodné techniky pro monitoring a simulaci tepelného zatížení baterií.

3.1. BMS – Battery Management System

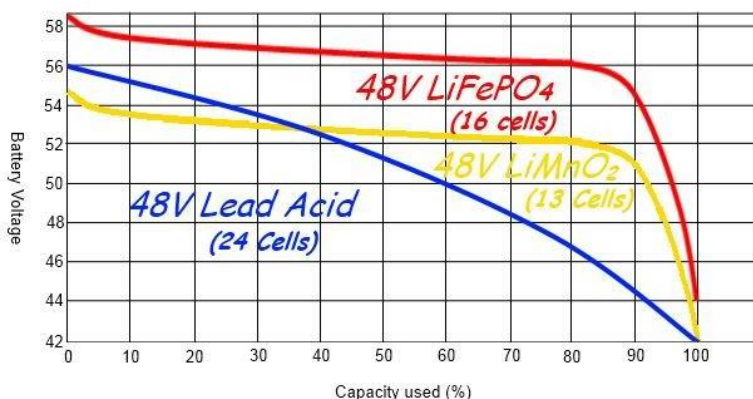
Obecně platí, že pokud chceme využít parametry baterií naplno, tak je třeba vybavit doplnit bateriový systém o BMS. Obzvláště u baterií na bázi lithia je BMS kritickou částí celého bateriového systému. Lithiové baterie mají sice velké množství pozitivních vlastností, ale bez kvalitní BMS je velmi jednoduché baterie nevratně poničit přebitím, podbitím nebo překročením povolené teploty.

BMS je jakýmsi „mozkem“ bateriového systému. Je to elektronické zařízení, které měří SoC, napětí všech bateriových článků, teplotu článků a často také procházející elektrický proud, SoH, vnitřní odpor a další důležité parametry. Dále na základě vyhodnocování těchto parametrů spíná odpojovače (stykače, relé, polovodiče) silových obvodů a zabraňuje tak přebití, podbití či přehřátí, komunikuje s nadřazenou řídicí jednotkou a balancuje jednotlivé články.

Pod pojmem balancování článků chápeme vyrovnávání energií v jednotlivých člancích, a to buď pasivně nebo aktivně. Pasivní balancování je realizováno paralelním připojením odporu k nejsilnějšímu bateriovému článku. Tento článek se tak postupně vybíjí do tohoto odporu a časem se tak všechny články srovnají na stejné napětí, což je přímo úměrně stavu nabití. Aktivní balancování je založené na přesouvání energie od nabitějšího článku k méně nabitému. Prakticky je realizováno za použití tranzistoru a transformátoru. Obecně platí, že pasivní balancování je jednodušší a výrazně levnější, ale snižuje účinnost celého bateriového systému (při balancování je elektrická energie přeměněna na tepelnou). Balancovací proudy se obvykle pohybují od desítek mA až po jednotky ampér v závislosti na kapacitě článků. Důvodem, proč je třeba balancovat bateriové články spočívá v nehomogenitě jednotlivých

článků. Každý článek má mírně odlišnou kapacitu i vnitřní odpor, což po několika cyklech vede k rozbalancování článků a pokud bychom neměřili napětí na úrovni jednotlivých článků, ale na úrovni celé sestavy (tzv. bateriového packu), tak by po čase došlo k přebití (resp. podbití) článků, které dosahují vyššího (resp. nižšího) napětí, přestože napětí celého packu je v dovoleném pracovním intervalu.

Pro měření SoC jsou nejčastěji použity dvě základní metody. První metoda vychází z napěťové charakteristiky baterií, kdy s klesajícím SoC klesá také napětí. Tato metoda je vždy méně přesná a u některých typů článků je vyloženě nepoužitelná. Napětí na baterii totiž závisí nejen na SoC, ale i na teplotě a zatížení. Jedná se o hrubou aproximaci a není příliš použitelná pro baterie s plochou napěťovou křivkou (viz LiFePO_4 a LiMnO_2 v grafu níže). Pokud chceme tuto metodu zpřesnit, tak SoC vypočítáme nejen z pouhého odečítání napětí baterie, ale také z odebíraného (dodávaného) proudu a teploty.



Graf 8: Vybíjecí charakteristiky různých druhů sekundárních článků,
zdroj: <https://homesecurity.press/quotes/lithium-battery-discharge-curve.html>

Druhou metodou měření SoC je sčítání náboje při vybíjení a nabíjení. Vstupní veličinou je tedy proud, který integrujeme v čase. Zde je nutné poznamenat, že měříme stejnosměrný proud a můžeme tak využít buď bočnicku nebo hallovu sondy. Bočník způsobuje určitou ztrátu v měřeném obvodu, je nutné ho obvykle galvanicky oddělit od obvodů BMS a pro zapojení bočnicku je nutné rozpojit obvod s baterií. Výhodou bočnicku je vysoká přesnost a nižší cena. Hallovu sondu je třeba kalibrovat (zejména při zapojení, ale také po čase), ale většinou není třeba rozpojovat obvod (rychlejší zapojení měřící sondy). Hallova sonda je už z principu galvanicky oddělena od měřeného obvodu. Pokud má hodnota SoC skutečně vyjadřovat reálný stav nabití baterie, tak je třeba počítat s aktuální kapacitou článků (během životnosti se kapacita snižuje a rychleji tak ubývá během vybíjení i SoC). Měřenou veličinou pro přepočet

SoC je napětí (na bočníku či hallově sondě), BMS z této hodnoty přepočítává funkci proudu $i(t)$ a po integrování v čase vypočítá odebranou či dodanou energii:

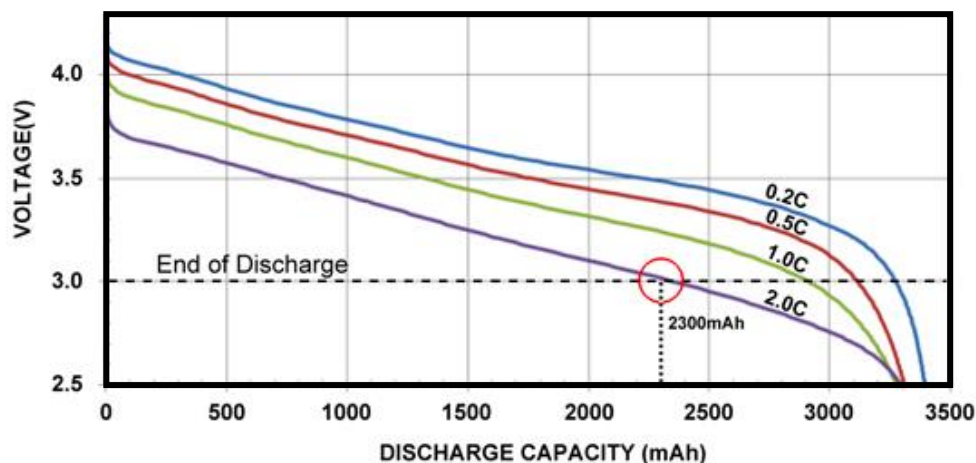
$$SoC(t) = \frac{C(t_0) - \int_{t_0}^t i(t)dt}{C_n} \cdot 100$$

kde: $SoC(t)$ – State of Charge [%],

$C(t_0)$ – náboj uložený v akumulátoru před vybitím (nabíjením) [Ah],

$i(t)$ – odebíraný (dodávaný) proud [A], C_n – nominální kapacita akumulátoru [Ah]


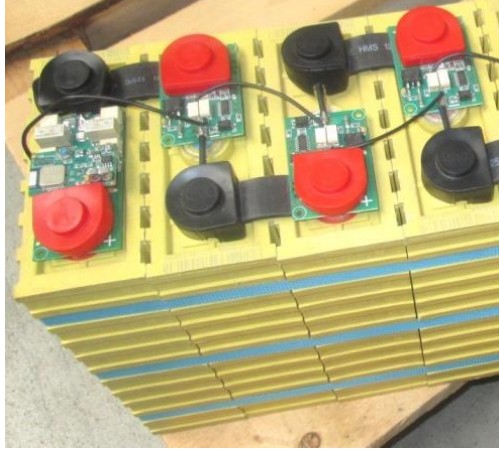
Nevýhodou tohoto způsobu měření může být nepřesnost při velkém samovybití. Z předchozí vzorce je patrné, že SoC se vždy dopočítává k referenční hodnotě $C(t_0)$, kdy baterii považujeme za zcela nabitou či vybitou. Jako vybití baterie obvykle považujeme stav, kdy je dosaženo určitého minimálního napětí, pod které není možné dál baterii bez trvalého poškození vybit. To vede k určité nepřesnosti při určování SoC ve fázi vybití, a to vzhledem k tomu, že při nižších vybíjecích proudech můžeme z baterie získat více energie. Naopak s vyšším vybíjecím proudem klesá napětí článku rychleji a získáme tak méně energie viz následující graf. Například z následujících vybíjecích křivek vidíme rozdíl 1 Ah mezi vybitím proudem 0,2C a 2C. Jedná se o Li-Ion akumulátor s nominální kapacitou 3200 mAh (Panasonic NCR18650B), takže rozdíl je více než 31 % nominální kapacity.



Graf 9: Závislost kapacity Li-Ion baterie na velikosti vybíjecího proudu,
zdroj: datasheet Panasonic NCR18650B 3200 mAh

Při nabíjení je tento problém určování úplného nabití eliminován díky použitím nabíječe, který zaručuje nabíjení za totožné nabíjecí charakteristiky pro jednotlivé cykly. Rozdíl pak může hrát pouze teplota.

Z hlediska konstrukce rozeznáváme dva základní druhy BMS:

<p style="text-align: center;">Centrální:</p> <ul style="list-style-type: none"> - BMS je pouze jedno zařízení s mnoha kabely, které vedou k jednotlivým pólům baterií - vhodná pro sofistikovanější systémy a pro větší počet článků - cena BMS je stejná pro jednotky i desítky článků (záleží na počtu vstupů) 	 <p style="text-align: center;"><i>Obr. 3: Centrální BMS, zdroj: http://gwl-power.tumblr.com/</i></p>
<p style="text-align: center;">Modulová:</p> <ul style="list-style-type: none"> - BMS je tvořena jednotlivými moduly, které jsou nejčastěji umístěny na jednotlivých člancích - obvykle je tvořena jedním vstupním modulem, prostředními moduly a master modulem - vhodná pro menší počet článků - cena BMS roste úměrně s počtem článků 	 <p style="text-align: center;"><i>Obr. 4: Modulová BMS, zdroj: http://gwl-power.tumblr.com/</i></p>

3.2. Měření teploty

Pro pochopení specifik měření teploty je nejdříve důležité stanovit samotnou definici. Obvykle je pojem teplota chápána jako srovnávací veličina, zdali je látka při tepelném kontaktu s jinou látkou v tepelné rovnováze či nikoliv. Teplota se úměrně zvyšuje s kinetickou energií částic určité látky a popisuje tak částečně vnitřní energii. V soustavě SI se teplota značí symbolem „T“ a udává se ve stupních kelvina (K). Odvozenou stupnicí a v běžném životě rozšířenější je stupnice Celsiova, obvykle značena „t“. Zatím stupnice Kelvinova je vztažena k absolutní nule ($0\text{ K} = -273,15\text{ °C}$), tak stupnice Celsiova používá jako referenční body teplotu tání ledu a teplotu varu vody při stanoveném tlaku ($101,325\text{ kPa}$). Jeden stupeň celsia se rovná jednomu stupni kelvina. V USA a několika dalších zemích je používána stupnice Fahrenheita, která se původně odvozovala od nejnižší teploty, jaké se podařilo Fahrenheitovi dosáhnout

(smíchal NH_4Cl s vodou a ledem) a teploty lidského těla (která je však relativní). Proto tyto referenční body bylo třeba časem pozměnit, a nakonec stejně jako Celsiova stupnice se odvozuje od teploty tání ledu ($32\text{ }^\circ\text{F}$) a teploty varu vody ($212\text{ }^\circ\text{F}$).

Měřit teplotu jsme schopni vždy za využití určitého fyzikálního principu – například známe konkrétní odpor materiálu při určité teplotě nebo známe objem, který daná látka zabírá při definované teplotě apod. Vždy vycházíme z nějaké empiricky ověřené závislosti, kterou daná látka má. Dotykové měření provádíme vždy tím, že měřený předmět spojíme se srovnávacím tělesem (teploměrem) a po vyrovnání teplotního rozdílu pozorujeme sledovanou fyzikální veličinu u tohoto tělesa (objem, elektrický odpor, délku, tlak apod.). U bezkontaktního měření detekujeme elektromagnetické vlny vyzařované měřeným předmětem. Abychom byli schopni přesně určit teplotu v širokém rozsahu hodnot, tak je třeba mít celou řadu teploměrných etalonů, ke kterým naměřené hodnoty vztahujeme. Proto byla vytvořena mezinárodní teplotní stupnice *International Temperature Scale of 1990*, ve které je 17 teplotních bodů různých látek. Při těchto teplotách měříme tlak nebo pozorujeme trojný bod, bod tání či bod varu pro různé látky. Na základě této stupnice pokrývající teploty od $-270\text{ }^\circ\text{C}$ do $1084,62\text{ }^\circ\text{C}$ pak cejkujeme teploměry. Interpolace mezi těmito teplotními body se provádí pomocí etalonových odporových teploměrů a termoelektrických článků. Pro vysoké teploty pak používáme spektrální hustotu zářivé energie nebo spektrální hustoty zářivosti černého tělesa. Základní způsoby měření teploty popisuje následující tabulka:

Tabulka 6: Rozdělení typu teploměrů a jejich fyzikální princip [6]

Skupina teploměrů	Typ teploměru	Fyzikální princip	Teplotní rozsah ($^\circ\text{C}$)	
dilatační teploměry	plynový	změna tlaku	- 5	500
	tenzní	změna tenze par	- 40	400
	kapalinový	změna objemu	- 200	750
	kovový	délková roztažnost	0	900
elektrické teploměry	termoelektrické	termoelektrický jev	- 200	1700
	odporové	změna elektrického odporu	- 250	1000
	odporové polovodičové, diodové	změna prahového napětí	- 200	400
speciální teploměry	keramické žároměrky	bod měknutí	600	2000
	teploměrná tělíska	bod tání	100	1300
	teploměrné barvy	změna barvy	40	1350
bezdotykové teploměry	širokopásmové pyrometry	zachycení veškerého teplotního záření	- 40	5000
	monokrystalické pyrometry	zachycení úzkého svazku teplotního záření	100	3000
	poměrové pyrometry	srovnání dvou svazků teplotního záření o různých vlnových délkách	700	2000
	termovize	snímání teplotního obrazu tělesa	- 30	1200

Typů teploměrů samozřejmě existuje nepřeborné množství, ale ne všechny jsou pro měření teploty baterií vhodné. Základními požadavky pro měření teploty baterií jsou zajištění digitálního vyčítání od BMS a samozřejmě také použitelný teplotní rozsah. Teplotním rozsahem ve standardních aplikacích většinou limitováni nejsme. Kvůli jednoduchému vyčítání teploty, nízké ceně a přesnosti se v praxi používá výlučně elektrických teploměrů. V této práci budou proto rozebírány pouze tyto teploměry. Informace z elektrických teploměrů jsme schopni získat velice snadno díky přímému připojení k měřicímu AD převodníku, který je již integrován ve většině dnešních procesorů. Tento procesor je pak osazený rovnou na desce BMS, která pak přepočítává naměřené hodnoty napětí na odpor čidla a následně na teplotu, a to podle výrobcem definované závislosti. Není tak třeba další složité elektroniky nebo jiného externího převodníku.

Při měření teploty je třeba vždy dodržovat určité zásady, které minimalizují nežádoucí rušivé vlivy ovlivňující měření. Nejen že je důležité vhodně zvolit vhodný typ teploměru, ale je třeba také brát do úvahy správné umístění teplotního čidla či potlačit rušivé vlivy. Při kontaktním měření musí mít čidlo teploměru zajištěno správný přestup tepla a co nejdokonalejší styk s měřeným objektem. Při měření v prostoru je nutné omezit nepříznivý účinek sálání či konvekčního proudění. Tepelnou vodivost můžeme zlepšit nanesením tepelně vodivé pasty. Přívody čidla mohou odvádět teplo, a tak je dobré vést dráty zpočátku po povrchu měřeného objektu. Dynamické vlastnosti tepelného oteplení čidla nehraje obvykle roli vzhledem k tomu, že u baterií nedochází ke skokovým změnám teploty (časové konstanty mohou být v řádech minut).

3.2.1. Druhy teplotních senzorů pro elektrické teploměry

Největší výhody měření teploty pomocí elektrických teploměrů je obecně malý vliv okolního rušení (při dodržení základních zásad), vysoká přesnost, jednoduchá a levná výroba či možnost měřit teplotu i pod povrchem tělesa. Při měření elektrickými teplotními senzory je třeba počítat zejména odporem měřících vodičů a s oteplením senzoru průchodem elektrického proudu. Při měření krátkými vodiči a malým měřícím proudem je nejistota měření obvykle zanedbatelná pro účely měření teploty baterií (nejistota v řádu jednoho °C není nic zásadního), ale je dobré mít tyto specifika na paměti. Pokud bychom chtěli tyto nejistoty kompenzovat, tak

je možné použít čtyřvodičové zapojení a volíme čidla s vysokým odporem. Elektrická čidla dělíme do těchto základních kategorií:

Kovové odporové senzory

Odporové senzory na bázi kovů jsou nejčastěji vyrobeny z platiny, niklu nebo mědi. Platinové odporové senzory jsou jakýmsi subnormálem pro ostatní teplotní senzory díky výborné chemické a teplotní odolnosti (bod tání Pt je 1773 °C), širokému teplotnímu rozsahu (-258 – 960 °C) a dobré stálosti v čase. Nevýhodou je malý teplotní součinitel (malá změna odporu) a dlouhá časová konstanta. Platinová čidla jsou vyrobena jako spirálky z tenkého drátu o průměru cca 0,03 mm, které jsou uloženy do keramického válečku či ovinuté kolem slídové destičky nebo jako tenkovrstvá naprášená vrstva na keramické destičce. Nejčastěji používané senzory mají hodnotu 100 Ω, ale na trhu jsou i senzory 50, 200, 500 či 1000 ohmové. Tyto čidla mají téměř lineární teplotní závislost.

Niklové snímače mají přibližně o polovinu vyšší teplotní součinitel, ale teplotní závislost již není tak lineární. Výhodou těchto snímačů je rychlejší odezva (kratší časová konstanta).

Polovodičové odporové senzory (termistory)

Termistorové teplotní senzory jsou nekovové sloučeniny na bázi oxidů kovů a někdy se lze setkat s označením kysličíkové polovodiče. Termistory existují ve dvou základních kategoriích – negistory (NTC) a pozistory (PTC). Rozdíl je v negativním či pozitivním teplotním součiniteli odporu (NTC – odpor klesá se vzrůstající teplotou, PTC – odpor roste se vzrůstající teplotou). Od kovů se liší hlavně strukturou materiálu, výraznou závislostí odporu na teplotě, mechanickými vlastnostmi, značnou nelinearitou závislosti na teplotě (pro výpočet tak nelze použít pouze trojčlenku) a také horší stabilitou v čase. Pro měření teploty baterií jsou používané hlavně negistory. U pozistorů dochází k prudkému zvýšení odporu s teplotou a používají se zejména jako dvoustavové senzory, kdy je kritická teplota daná chemickým složením čidla. Nejpoužívanějšími prvky pro výrobu termistorů jsou mangan, kobalt, nikl, měď, železo a titan. Oxidy z těchto kovů se rozemelou na prášek, poté se společně s různými příměsi či pojidly a za vysokých tlaků slisují do požadovaného tvaru. Na konec se tyto senzory spékají za teplot přes 1000 °C. Existuje celá řada tvarů, do kterých se senzory lisují – tyčinky, kuličky, kotouče či destičky a obvykle mají rozměr jednotek milimetrů. Termistory lze namáhat pouze malými proudy (desítky μA) a je tak třeba použít citlivých měřicích zařízení. Díky velkému odporu

samotného senzoru lze obvykle zanedbat odpor přívodních vodičů a díky malým rozměrům je možné měřit teplotu téměř bodově s krátkou časovou konstantou oteplení (ochlazení). Závislost odporu čidla na teplotě lze vyjádřit následující rovnicí:

$$R = A \cdot e^{\frac{B}{T}}$$

kde: R – odpor čidla [Ω], A – konstanta tvaru a materiálu,
 B – materiálová konstanta [K], T – teplota čidla [K]

Konstanty A a B lze získat buď z datasheetu čidla nebo experimentálně při měření odporu při dvou známých teplotách. Doporučeno je měření při 25 a 85 °C. Konstantu B pak získáme následovně:

$$B = \frac{\ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \quad \text{kde: } T_1 < T_2$$

Pokud je známá konstanta B , tak zbylou konstantu A dopočítáme následovně:

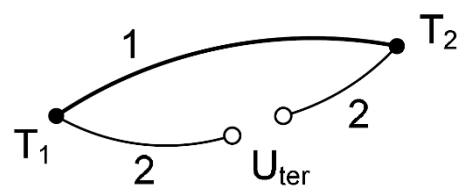
$$A = R \cdot e^{-\frac{B}{T}}$$

Monokrystalické křemíkové PN senzory

Tato teplotní čidla jsou založena, stejně jako kovová i polovodičová odporová čidla, na principu změny odporu v závislosti na teplotě. Oproti těmto čidlům však princip spočívá v teplotní závislosti napětí na přechodu PN v propustném směru. Teplotní koeficient je záporný. Mezi výhody polovodičů při měření teploty je vysoká změna odporu (vysoký teplotní koeficient), linearita, stálost v čase a možnost vytvoření čidla v malých rozměrech. Nevýhodou je pak malý teplotní rozsah (pro Si senzory typicky -50 až 125 °C). Jako teplotní senzor můžeme dokonce použít běžnou Si planární diodu nebo přechod B-E u tranzistoru. Tato čidla jsou o levnější než platinová čidla a lze je použít jako náhradu pro měření teploty na DPS BMS.

Termoelektrické

Tyto čidla využívají termoelektrického (Seebeckova) jevu. Pokud máme dva různé kovy (kov 1 a 2, viz obr. 4), kde jsou spoje těchto kovů (T_1 a T_2) zahřívány na odlišnou teplotu, tak vzniká na koncích elektrické napětí (U_{ter}).



Obr. 5: Schéma vzniku termoelektrického napětí

Podstata spočívá v tom, že v teplejší části vodiče mají nositelé náboje vyšší energii, a proto difundují do chladnější části více než nositelé náboje z chladnější do teplejší části. Velikost napětí závisí jak na teplotě, tak na materiálu, ze kterého je termočlánek vyroben. Jedná se tedy o aktivní senzory, které generují elektrické napětí. Koeficienty pro výpočet napětí termočlánu popisuje následující tabulka:

Tabulka 7: Napětí termočlánu pro jednotlivé kovy či jejich slitiny [7]

Kov	α ($\mu\text{V/K}$)		α ($\mu\text{V/K}$)
Bi	-80	Manganin	0,5
CuNi (konstantan)	-39	Ir,Rh	1,0
Co	-21	Zn,Ag,Au	1,5
Ni	-20	Cu	2,0
K	-14	Cd	3,5
Pd	-8	Mo	6,5
Pt,Hg	-5	Fe	12,5
Al,Mg	-1,5	NiCr	22
Pb,Sn	-1,0	Sb	42

Jednotlivé kovy mají buď záporné (levý sloupec) nebo kladné (pravý sloupec) napětí vůči nulovému potenciálu. Kombinací těchto materiálů vznikají termočlánekové dvojice. Platina, cín a olovo se používají jako vztažné prvky vůči ostatním kovům díky jejich malému koeficientu α . Teplotní závislost termoelektrického napětí není lineární a obvykle tuto závislost aproximujeme polynomem 2. stupně. Obecná závislost je vyjádřena následujícím vztahem:

$$U_{ter} = \sum_i \alpha_i \Delta t^i$$

kde: U_{ter} – termoelektrické napětí [V], α_i – koeficienty materiálových dvojic [V/K],

Δt – teplotní rozdíl spojů [K]

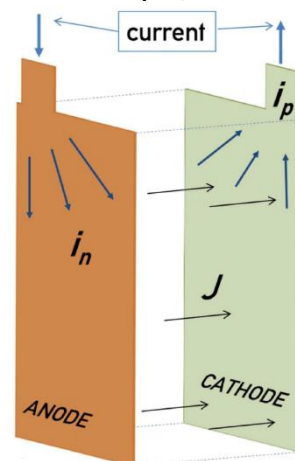
α_i lze dohledat v tabulkách či technických listech. Nejznámější materiálové dvojice jsou složeny z Fe-CuNi (J-článek), NiCr-NiAl (K-článek), Cu-CuNi (T-článek) a NiCr-CuNi (E-článek). Častěji se setkáváme rovnou s označením konstantan pro CuNi, chromel pro NiCr, alumel pro NiAl. Nejčastější chybou při měření teploty pomocí termočlánu je nestálost srovnávacího konce termočlánu. Měření teploty baterií pomocí termočlánu je zejména kvůli náročnosti zajištění stále referenční teploty příliš složité a tato čidla se používají primárně pouze pro měřicí aplikace při teplotách v řádu stovek stupňů celsia.

3.3. Simulace

Simulace teplotního chování baterií je v současnosti často skloňované téma a získává i v praxi náležitou pozornost. Existuje celá řada způsobů simulací a matematických modelů, které se liší zejména hloubkou zkoumaných elektrochemických principů a dále se zaměřují buď na rozložení teploty v různých elementech (terminály, katoda či anoda apod.), na povrchu bateriového článku nebo na rozložení teploty v komplexním bateriovém souboru. Hlavní motivací pro stálé zdokonalování jednotlivých modelů je získání neměřitelných údajů (např. teplota uvnitř baterie), můžeme také extrapolovat různé parametry nebo můžeme nedestruktivním způsobem získat hraniční hodnoty jako například maximální možný proud a teplota při kterém je schopna baterie ještě bez rizika vzplanutí či nevratného zničení fungovat. Cílem je tedy sestavit takový fyzikální model, který dovolí sledovat podstatné parametry pro správné fungování bateriového systému, povede k vylepšení parametrů baterií díky úpravě konstrukce (tloušťky a materiály jednotlivých vrstev apod.), dovolí předvídat chování baterie v širokém rozsahu provozních podmínek, a to vše v krátkém čase a uživatelsky přívětivě. Dalším přínosem je spojení modelu bateriového systému do komplexních modelů celého elektrického zařízení (např. elektromobilu). Většina spotřební elektroniky i elektromobily používají baterie obvykle na hraně svých možností, a proto je správný a dostatečně přesný fyzikální model nutností pro spolehlivé fungování těchto zařízení.

Při tvorbě matematického modelu je nejkritičtější částí správné určení generovaného tepla. Není možné pouze na základě násobení vnitřního odporu a kvadrátu proudu vyčíst ztrátový výkon. Celý mechanismus vzniku tepla je výrazně složitější a ohmické ztráty jsou pouze jedna část, která mechanismus ovlivňuje. Některé procesy jsou navíc endotermní, jiné exotermní (teplo pohlcují či vytváří). Primárním zdrojem tepla uvnitř baterie kromě ohmických ztrát také termolýza elektrod při chemickém rozkladu, dekompozice elektrolytu, rozkladné teplo elektrolytu apod. [8]

Obecně existují dva druhy matematických modelů, které zohledňují nehomogenitu uvnitř lithiových baterií. První kategorií je metoda zohledňující pouze elektrické ztráty, a to nejen pro elektrodové kolektory, ale i pro elektrolyt, terminály, separátor apod. Tato metoda tedy nezohledňuje velmi složité elektrochemické procesy, ale pouze určuje, jaká je proudová hustota na jednotlivých částech baterie a jaký je kde elektrický potenciál. Nevýhodou těchto modelů je zejména nemožnost určit



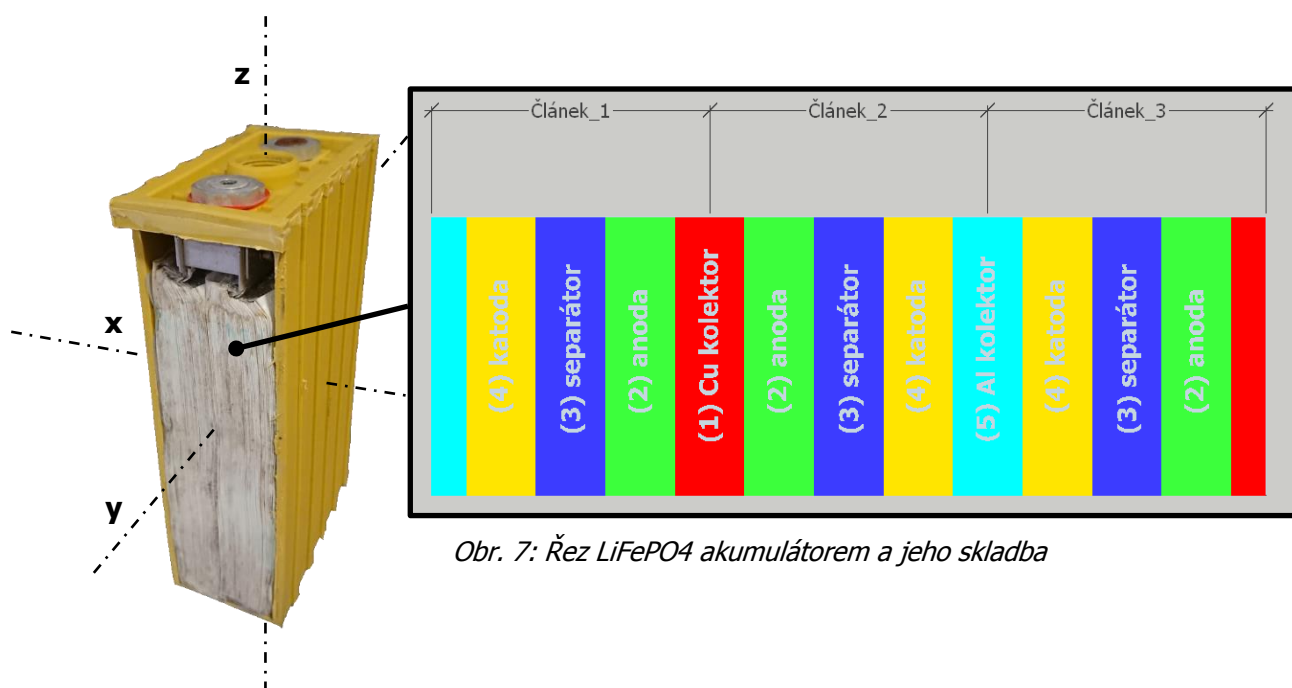
Obr. 6: Princip simulace elektrických ztrát [19]

reakční rychlost při elektrochemických procesech či koncentraci iontů v konkrétních místech.

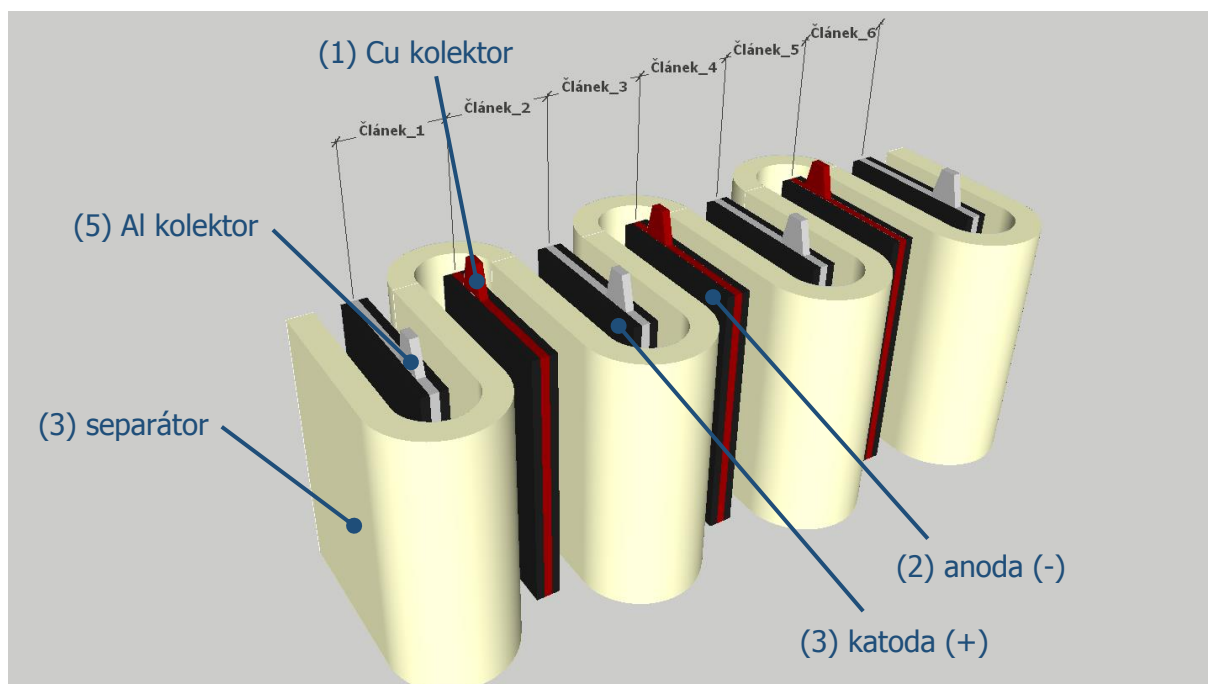
Druhá kategorie považuje elektrodové desky za homogenní z hlediska fyzikálně-chemických vlastností a zkoumá rozložení teploty na základě propojení materiálových charakteristik, náboje a chemické kinetiky. Tento typ modelování nahrazuje baterie elektrochemickým procesem v jednom směru protínající jednotlivé vrstvy a je schopen určit nehomogenitu například v koncentraci iontů v určitých místech, zatížení jednotlivých vrstev a díky tomu i životnost baterie. Simulace se stává nepřesnou při vyšším zatížení, kdy se projevuje nehomogenní zatížení zejména na elektrodách.

3.3.1. Příklad simulace oteplení LiFePO₄ prizmatického akumulátoru

Pro samotnou simulaci je nejdůležitější řádně definovat skladbu akumulátoru. Simulovat budeme LiFePO₄ akumulátor WB-LYP40AHA, který je dále popsán v kapitole 5. Uvnitř baterie je soubor paralelně propojených hliníkových a měděných proudových kolektorů, které propojují elektrody s terminály baterie. Na proudové kolektory je nanášena uhlíková vrstva (záporný pól) nebo vrstva lithium železo fosfátu (kladný pól). Tyto úzké plátky jsou odděleny separátorem a tvoří tak elektrochemický článek. Pro získání rozměrů jednotlivých elementů bylo třeba článek rozřezat a proměřit. Jako cíl této podkapitoly je přibližný výpočet vnitřní teploty akumulátoru při vybíjení se zatížením 3C (120 A). Výpočet bude pouze jednorozměrný, se zanedbáním tepelné kapacity materiálů (ustálený stav) a to v naznačené ose x (viz následující obrázek):

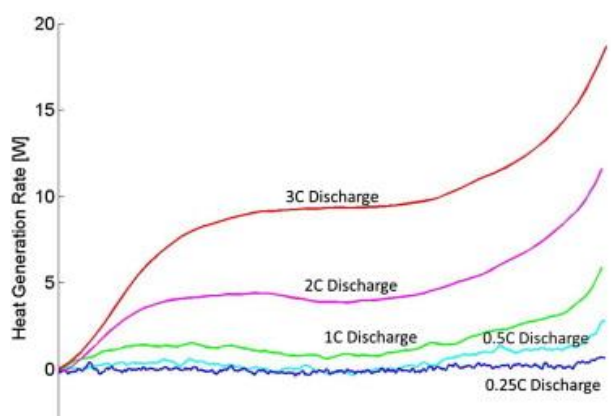


Obr. 7: Řez LiFePO₄ akumulátorem a jeho skladba

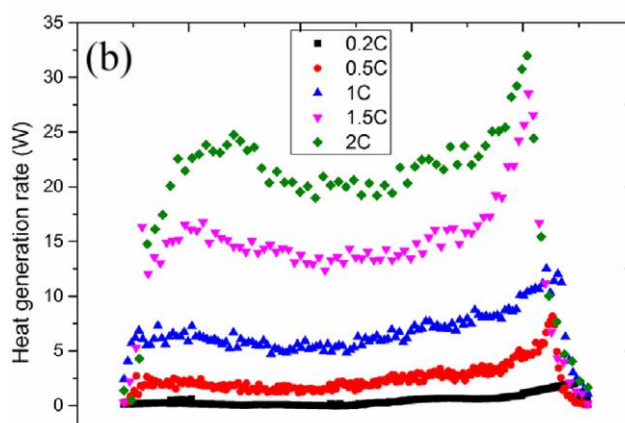


Obr. 9: Schématické znázornění skladby LiFePO₄ akumulátoru

Nejproblematictější část je určení ztrátového výkonu při vybíjení a jeho distribuce v prostoru. Zde budeme vycházet z dvou vědeckých článků, které se věnovaly měření tepla generovaného při vybíjení za pomoci kalorimetru. Při měření byly použity taktéž LiFePO₄ akumulátory, a to s kapacitou 20 a 40 Ah. U článku s kapacitou 40 Ah však měření však probíhalo pouze do maximálního zatížení 2C a druhé měření probíhalo zase pro 20 Ah článek, takže budeme muset odvodit ztrátový výkon na základě těchto závislostí. Grafy generovaného ztrátového výkonu již zohledňují tepelnou kapacitu baterie. Ztrátový výkon roste vždy s kvadrátem



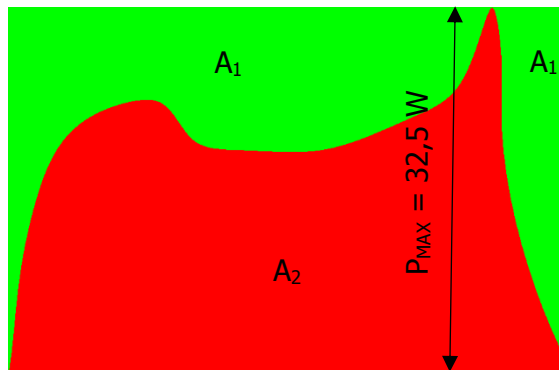
Graf 10: Měření ztrátového výkonu pomocí kalorimetru pro různá zatížení (LiFePO₄ 20 Ah při 20 °C) [9]



Graf 11: Měření ztrátového výkonu pomocí kalorimetru pro různá zatížení (LiFePO₄ 40 Ah při 25 °C) [18]

odebíraného proudu. [9] Pro zjednodušení budeme považovat ztrátový výkon za konstantní po celou dobu vybíjení a teplo bude vznikat rovnoměrně uvnitř objemu baterie.

Vzhledem k tomu, že v nemáme k dispozici číselné hodnoty, které bychom mohli jednoduše zprůměrovat, tak bylo třeba vycházet pouze z grafu pro měření 40 Ah článku při zatížení 2C. V programu ProgeCAD jsem grafický vzor proložil spline křivkou a z naměřené plochy pod křivkou a nad ní lze jednoduše zjistit průměrný ztrátový výkon pro toto zatížení:



Obr. 10: Proložení grafu spline křivkou pro 40 Ah článek při zatížení 2C

$$P_{AVG(2C)} = \frac{A_2}{A_2 + A_1} \cdot P_{MAX(2C)} = 0,61 \cdot 32,5 = 19,8 \text{ W}$$

Na základě kvadratické závislosti ztrátového výkonu na vybíjecím proudu lze dopočítat průměrný ztrátový výkon pro zatížení 3C:

$$\frac{P_{AVG(3C)}}{(I_{3C})^2} = \frac{P_{AVG(2C)}}{(I_{2C})^2} \Rightarrow P_{AVG(3C)} = P_{AVG(2C)} \cdot \left(\frac{I_{3C}}{I_{2C}}\right)^2 = 19,8 \cdot \left(\frac{120}{80}\right)^2 = 44,6 \text{ W}$$

Pro kontrolu lze ověřit závislost pro zatížení 1C:

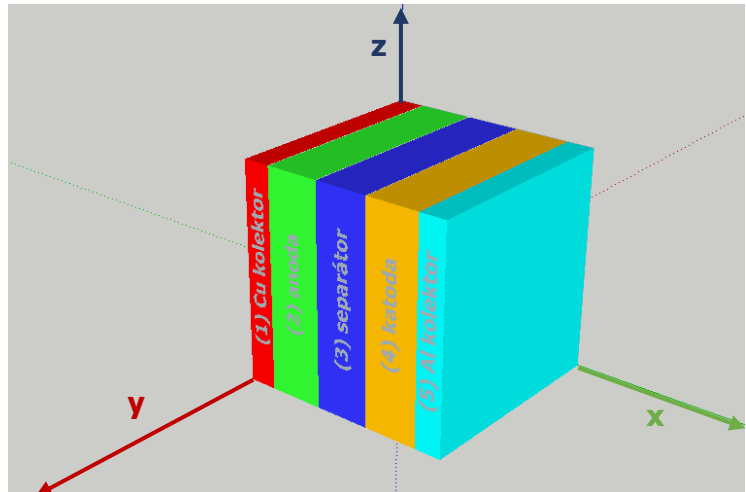
$$P_{AVG(1C)} = P_{AVG(2C)} \cdot \left(\frac{I_{1C}}{I_{2C}}\right)^2 = 19,8 \cdot \left(\frac{40}{80}\right)^2 = 5,0 \text{ W}$$

Výkon 5 W přibližně odpovídá hodnotám z grafu 11, takže lze považovat i výkon při zatížení 3C za správný. Pro výpočet termodynamických jevů uvnitř baterie je třeba znát konkrétní materiálové konstanty pro vedení tepla a tepelné kapacity. Ty jsou převzaty z vědeckého článku [10], šířky jednotlivých vrstev jsou naměřeny konkrétně pro LiFePO₄ akumulátor popsany v kapitole 5. Šířka proudových kolektorů je vydělena dvěma, protože jeden proudový kolektor přivádí proud vždy do dvou sousedních článků.

Tabulka 8: Materiálové parametry akumulátoru [10]

Parametr	Jednotka	Cu+Anoda (Li _x C ₆)	Separátor (PE)	Al+Katoda (Li _x FePO ₄)	Obal
Součinitel tepelné vodivosti - λ	W/m·K	1,04	0,34	1,48	0,20
Součinitel přestupu tepla - α	W/m ² ·K	-	-	-	15
Šířka - d	m	80·10 ⁻⁶	36·10 ⁻⁶	160·10 ⁻⁶	3·10 ⁻³
Tepelná kapacita - C _p	J/kg·K	1437	1978	1260	1920
Emisivita - ε	-	-	-	-	0,93
Objemová hustota - ρ	Kg/m ³	2660	1009	1260	1920

Pro další výpočet budeme počítat s jednotkovým elementem, díky kterému pomyslně vytvoříme homogenní prostředí uvnitř vrstvené struktury (výpočet platí pouze ve směru osy x). Pro představu, uvnitř 40 Ah článku je okolo 150 paralelně propojených „elektrochemických článků“ (jednotkových elementů).



Obr. 11: Pomyslný jednotkový element pro výpočet tepelného odporu

$$R_{tx1} = \sum_{i=1}^n \frac{d_i}{\lambda_i} = \frac{80 \cdot 10^{-6}}{1,04} + \frac{36 \cdot 10^{-6}}{0,34} + \frac{160 \cdot 10^{-6}}{1,48} = 291 \cdot 10^{-6} \frac{m^2 \cdot K}{W}$$

$$\lambda_{x1} = \frac{d}{R_{tx1}} = \frac{10^{-6} \cdot (80 + 36 + 160)}{291 \cdot 10^{-6}} = 0,948 \frac{W}{m \cdot K}$$

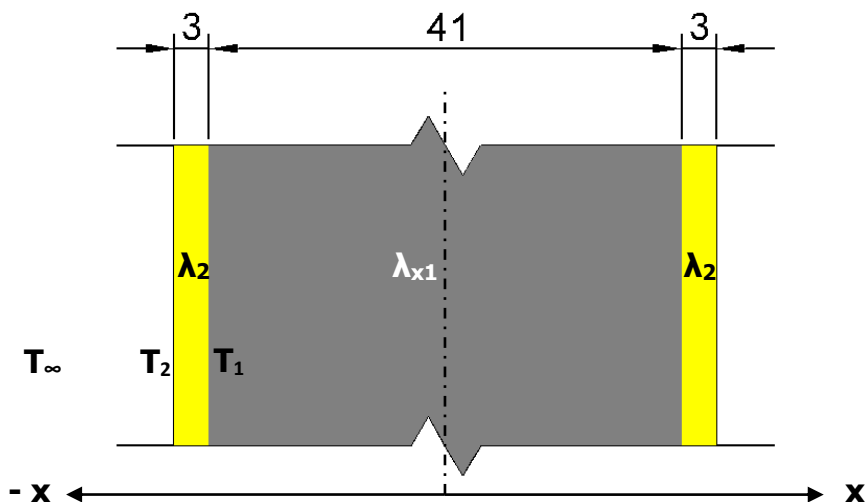
kde R_{tx1} je tepelný odpor a λ_{x1} součinitel tepelné vodivosti jednotkového elementu

$$q_{max} = \frac{1}{2} \cdot \frac{P_{AVG(3C)}}{A} = \frac{1}{2} \cdot \frac{44,6 W}{0,1 m \cdot 0,143 m} = 1559 \frac{W}{m^2}$$

kde q_{max} je maximální hustota tepelného toku z jedné poloviny baterie,

A je plocha aktivní části akumulátoru kolmé na q_{max}

Celý příklad rozložení teploty tak zjednodušíme na následující případ. Uvnitř akumulátoru je prostředí se součinitelem tepelné vodivosti λ_{x1} , které v celém objemu vytváří teplo s hustotou tepelného toku $q_{(x)}$.



Obr. 12: Zjednodušený řez akumulátorem

Nejdříve spočítáme teplotu na povrchu baterie (T_2) při teplotě okolí $27,5\text{ }^\circ\text{C}$ (stejně jako při měření v kapitole 5). Odvod tepla zářením zanedbáme a budeme tedy počítat pouze s přestupem tepla prouděním.

$$q_{max} = \alpha (T_2 - T_\infty) \Rightarrow T_2 = \frac{q_{max}}{\alpha} + T_\infty = \frac{1559}{15} + 27,5 = 131,4\text{ }^\circ\text{C}$$

Za předpokladu, že známe teplotu na povrchu baterie (T_2), hustotu tepelného toku (q) a součinitel tepelné vodivosti obalu (λ_2), tak jsme schopni spočítat z Fourierova zákona teplotu mezi obalem a aktivním materiálem (T_1). V obalu se žádné teplo nevytváří, takže q je v tomto případě konstantní.

$$q_{max} = -\lambda_2 \frac{T_2 - T_1}{d_2} \Rightarrow T_1 = \frac{q_{max} \cdot d_2}{\lambda_2} + T_2 = \frac{1559 \cdot 0,003}{0,2} + 131,4 = 154,79\text{ }^\circ\text{C}$$

Rozložení teploty uvnitř článku je problematictější o změnu hustoty tepelného toku v objemu (q již není konstantní). Ve středu osy x je hustota q nulová a lineárně roste se vzdáleností od počátku souřadnic. To reprezentuje odvod tepla, které vzniká v celém objemu. Nejdříve je třeba určit matematicky funkci $q_{(x)}$.

$$q_{(x)} = a \cdot x + b$$

$$0 = a \cdot 0 + b \Rightarrow b = 0 \quad (\text{pro } x=0)$$

$$q_{max} = a \cdot \frac{0,041}{2} \Rightarrow a = \frac{2 \cdot q_{max}}{0,041} = \frac{2 \cdot 1559}{0,041} = 76048,8 \quad (\text{pro } x=0,041/2)$$

Výsledná rovnice tepelného toku: $q_{(x)} = 76048,8 \cdot x$

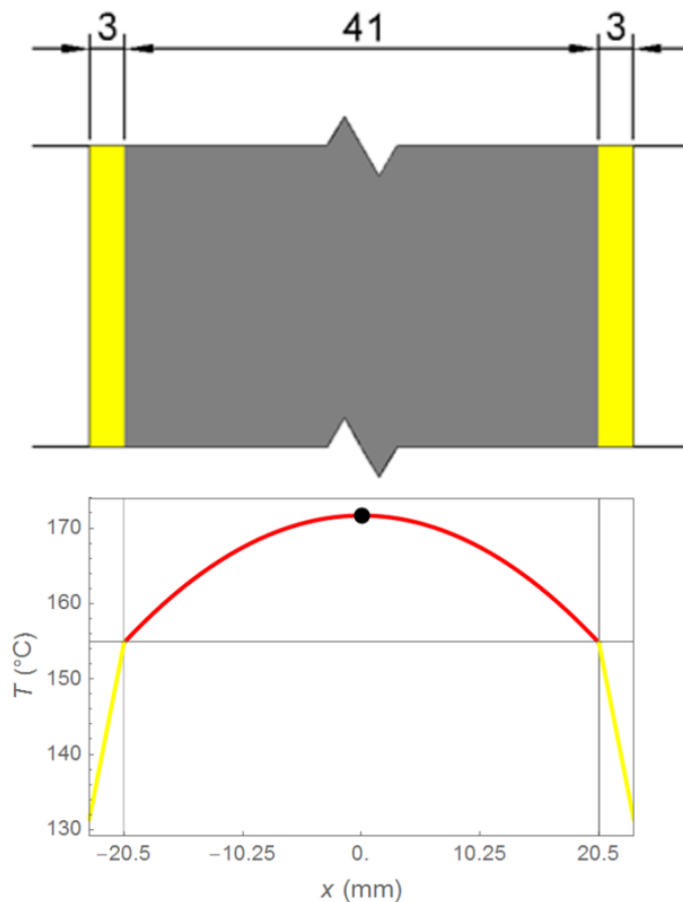
Rovnice popisující šíření tepla uvnitř aktivní zóny popisuje Fourierův zákon pro jednorozměrné prostředí:

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{q(x)}{\lambda_{x1}} \Rightarrow T(x) = -\frac{1}{\lambda_{x1}} \int q(x) dx = -\frac{76048,8 \cdot x^2}{2 \lambda_{x1}} + C = -\frac{38024 \cdot x^2}{\lambda_{x1}} + C$$

Konstantu C určíme teploty aktivního prostředí na okraji (T_1):

$$154,79 = -\frac{38024 \cdot \left(\frac{0,041}{2}\right)^2}{0,948} + C \Rightarrow C = 171,65 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Konstanta C je zároveň maximální teplota uvnitř baterie a této teploty by baterie za výše definovaných podmínek dosáhla v jejím středu ($x=0$).

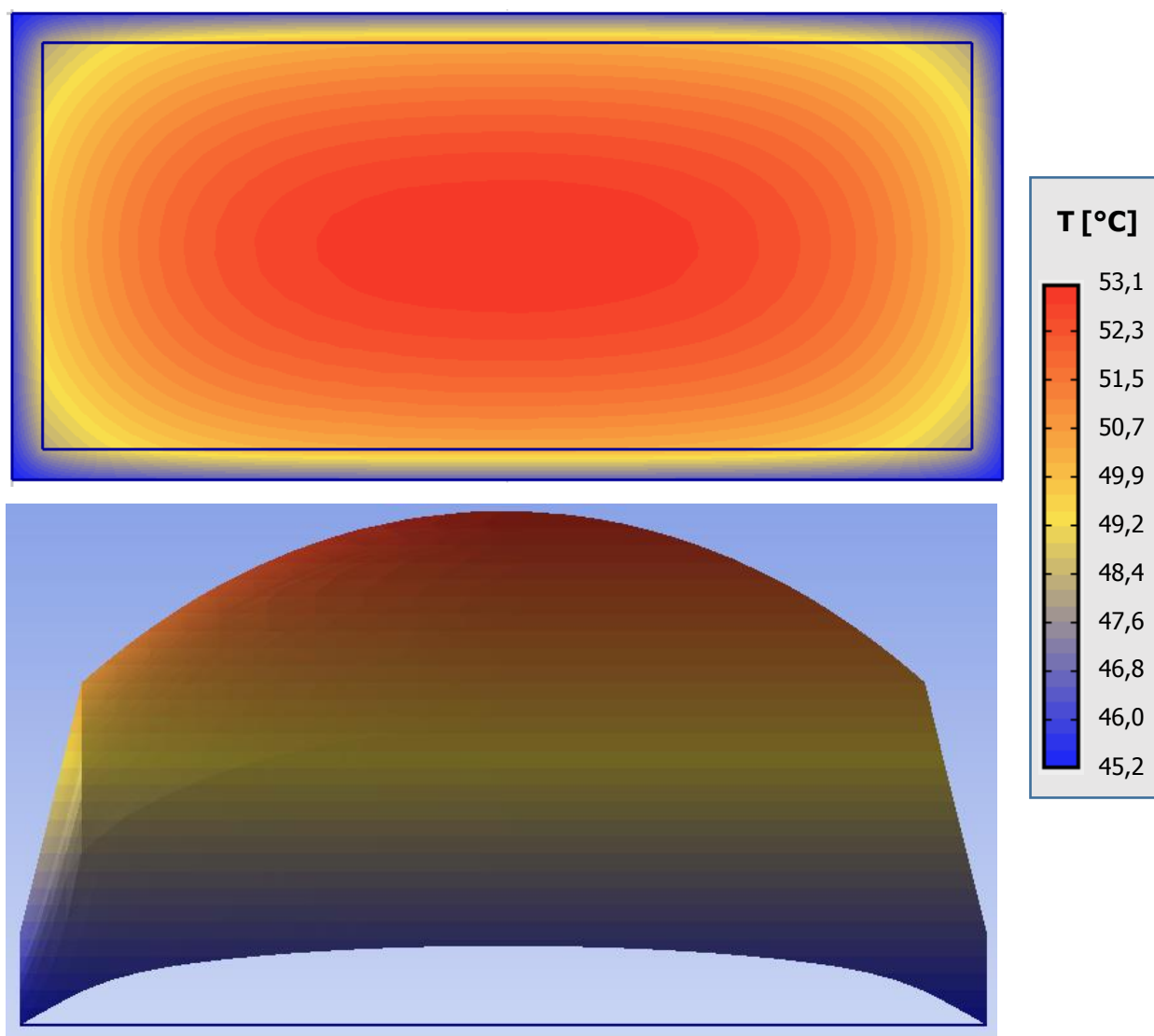


Obr. 13: Rozložení teploty uvnitř akumulátoru při ustáleném stavu

Rozložení teploty je nasimulováno v programu Wolfram Mathematica a přesně odpovídá výše popsaným rovnicím. Úskalím této simulace je zejména zanedbání několika důležitých parametrů. Primárně se jedná o zanedbání tepelné kapacity materiálů, rovnoměrný vznik tepla uvnitř aktivní hmoty, výpočet pouze v jedné ose a zanedbání sálání. Teploty 171,65 $^\circ\text{C}$ samozřejmě baterie nikdy nedosáhne, protože samotné vybíjení skončí dříve, než nastane

ustálený stav. Pokud bychom nezanedbali tepelnou kapacitu, tak tepelný tok by nebyl lineární a celý výpočet by byl velmi komplikovaný (neustálený stav s vnitřním zdrojem tepla). Z předchozího obrázku je patrný vysoký tepelný odpor obalu, díky kterému se může výrazně zkracovat životnost akumulátoru. Přestože na povrchu baterie bychom na základě této simulace naměřili teplotu 131,4 °C, tak teplota uprostřed je 171,7 °C. Kvůli zanedbání tepelné kapacity sice není matematický výpočet použitelný pro určení teplot, kterých baterie při vybíjení dosahuje, ale naznačuje obecný průběh. Důležité nejsou tím pádem absolutní hodnoty teplot, ale spíše trend, který jasně ukazuje vysoký tepelný odpor obalu. Zároveň výpočet slouží pro ověření správnosti následující simulace.

Pro rozložení teploty ve dvourozměrném prostoru je třeba použít metodu konečných prvků a vhodný simulační program. Na základě výše definovaných parametrů jsem vytvořil model rozložení teploty v programu Agros2D. Jde o řez v ose XY (viz obr. 7) v čase $t = 900$ s.



Graf 12: Rozložení teploty uvnitř akumulátoru

V předchozím grafu je opět patrný vysoký teplotní odpor obalu – na vzdálenosti 3 mm je podobný teplotní spád jako na vzdálenosti od vnitřní hranice obalu k počátku os (vzdálenost 21 mm v ose x , resp. 47 mm v ose y). Zároveň tento model prokazuje správný trend v předchozím matematickém výpočtu pro ustálený stav.

4. Teplotní management

Každé elektrické zařízení pracuje s účinností nižší než 100 % a toto zařízení vždy vytváří ztráty ve formě tepla. V elektrotechnice pod pojmem teplotní management chápeme systém pro odvod či přívod tepla k elektrickému zařízení tak, aby nedošlo k poškození tohoto zařízení a maximalizovala se tak jeho spolehlivost. Jedná se tedy o způsob, jakým monitorovat teplotu, vyhodnotit ji a zajistit odpovídajícím způsobem tepelnou výměnu mezi monitorovaným zařízením a okolím, případně zdrojem tepla či chladu. Zásadním milníkem se stal rozvoj elektroniky a její miniaturizace, kdy se stále výkonnější součástky byly osazovány stále v menším prostoru a bylo třeba odvádět čím dál větší množství energie z malého prostoru. V současnosti je například v každém notebooku systém pro chlazení procesoru, datová centra musí mít klimatizace, mnoho rozvaděčů se přehřívá, a tak jsou často chlazeny nucenou ventilací či každý elektromobil musí mít vyřešen ohřev i chlazení akumulátorů. Jak je patrné z těchto aplikací, existuje celá řada technologií zajišťujících chlazení či ohřívání tělesa – chladiče, termoelektrické články, ventilátory, tepelné trubice apod. Každá aplikace klade různé nároky na chladicí/topný systém z hlediska prostoru, okolní teploty, tepelného výkonu, ceny apod. Z hlediska teplotního managementu u baterií je to velmi podobné jako u jiných elektrických zařízení, pokud jsou baterie nabíjeny a vybíjeny malými proudy a teplota okolí je daleko pod maximální dovolenou teplotou, tak není třeba žádného přídavného chlazení, protože přebytečná tepelná energie se odvede do okolí a nestihne zahřát baterie nad maximální dovolenou teplotu. Jiná situace je však například u elektromobilů, kde je třeba zajistit spolehlivý provoz při teplotách hluboko pod bodem mrazu, ale i při tropických letních teplotách, a to je vše ztíženo vysokými vybíjecími proudy či malým prostorem, kde mohou být baterie uloženy.

4.1. Šíření tepla

Pro správný návrh teplotního managementu je naprosto zásadní pochopení principů, jakým se teplo šíří. Šíření tepla je v podstatě předávání kinetické energie částic z tělesa teplejšího ke studenějšímu. Teplo a tepelnou kapacitu je možné měřit za pomoci kalorimetrů, kdy při měření vztahujeme předané teplo k látce, u které přesně známe tepelnou kapacitu (směšovací kalorimetry) či měrné skupenské teplo (Blackův kalorimetr). Výměna tepla probíhá třemi základními způsoby – vedením (kondukcí), prouděním (konvekcí) a sáláním (radiací). Vedení tepla probíhá na principu srážek jednotlivých částic hmoty, které si tak navzájem předávají kinetickou energii. K proudění tepla dochází při pohybu hmoty v kapalinách a plynech (příp. v plazmatu). Při sálání dochází k přenosu tepla pomocí elektromagnetického záření a jako jediné tak nevyžaduje pro přenos tepla látkové prostředí. Rychlost přenosu tepla vedením definuje fyzikální pojem zvaný tepelná vodivost, který je číselně popsán tzv. součinitelem tepelné vodivosti:

$$q = -\lambda \text{ grad } T$$

kde: $q \left[\frac{W}{m^2} \right]$ – hustota tepelného toku, $\lambda \left[\frac{W}{m \cdot K} \right]$ – součinitel tepelné vodivosti,
 $T [K]$ – teplota

Součinitel λ je materiálová konstanta zjišťovaná experimentálně. Obecně platí, že nejlepší tepelné vodiče mají pevnou krystalickou strukturu umožňující efektivní přenos kmitů mezi jednotlivými atomy. Například přírodní diamant s čistotou 98,9 % uhlíku má tepelnou vodivost $2.200 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a předpokládá se, že vyšší čistotou můžeme dosáhnout i hodnoty $200.000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pro 99,999% uhlík (obojí platí pro uhlík-12). [11] U mnoha materiálů je pro stanovení λ nutné zohlednit také vlhkost materiálu a vztahovat součinitel λ k určité objemové hmotnosti daného materiálu.

Tabulka 9: Příklady součinitelů tepelné vodivosti λ pro různé materiály [11], [12]

Materiál [W/m·K]	Diamant	Měď	Hliník	Ocel uhlíková	Voda (20 °C)	PVC	Polystyren pěnový
λ	> 895	372	204	50	0,6	0,2	0,04

Součinitel λ nám popisuje obecné vlastnosti materiálu, ale pro samotný výpočet je třeba stanovit konkrétní tepelný odpor pro jednotlivé komponenty. Například pokud je λ konstantní a materiálem proudí rovnoměrný tepelný tok, tak lze vyjádřit tepelný odpor takto:

$$R_t = \frac{d}{\lambda \cdot S}$$

kde: $R_t \left[\frac{K}{W} \right]$ – tepelný odpor, $d [m]$ – tloušťka materiálu,

$\lambda \left[\frac{W}{m \cdot K} \right]$ – součinitel tepelné vodivosti,

$S [m^2]$ – plocha průřezu kolmá k tepelnému toku

Při výpočtech lze tepelné veličiny považovat jako analogické k elektrickému obvodu a využívat například sériového a paralelního řazení odporů.

Tabulka 10: Analogie mezi elektrickými a termodynamickými veličinami

Elektrické veličiny	Veličina	Napětí	Proud	Kapacita	Náboj	Odpor	Proudová hustota	Ohmův zákon: $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$
	Jednotka	$V = J/C$	$A = C/s$	F	C	Ω	A/m^2	
	Značka	U	I	C	q	R	j	
Termodynamické veličiny	Veličina	Teplota	Tepelný tok	Kapacita	Teplo	Odpor	Hustota tep. toku	Fourierův zákon: $\mathbf{q} = -\lambda \mathbf{grad} T$
	Jednotka	K	W	J/K	J	K/W	W/m^2	
	Značka	T	Φ	C	Q	R	q	

Každé těleso o určité hmotnosti lze analogicky považovat jako „tepelný kondenzátor“ s tepelnou kapacitou (ohřívání tělesa je ekvivalent nabíjení kondenzátoru) a tepelným odporem, který udává, jak rychle lze přes těleso teplo přenést. Tyto dvě složky pak tvoří RC obvod a lze stanovit i časovou konstantu.

4.2. Základní způsoby teplotního managementu používaného pro ochranu baterií

Teplotní management v elektrotechnice posunula kupředu zejména miniaturizace techniky (například přechod od stolních počítačů k přenosným) a elektromobilita. Masivní nárůst elektromobility je záležitostí až několika posledních let, a tak se i systémy teplotního managementu stále vyvíjí a zdokonalují. Obecně chceme udržet baterie ve vhodné provozní teplotě, a tak se jedná v podstatě o způsob jakým odvést nebo naopak přivést tepelnou energii. To lze vyřešit pomocí nucené ventilace vzduchu, systémem s kapalnými chladivými, tepelnými trubkami či přímo kovovými chladiči.

Tepelné trubice jsou založeny na změně skupenství uvnitř uzavřeného systému, kdy využíváme vysokého měrného skupenského tepla. Teplejší strana zahřívá z jedné strany trubici a látka uvnitř se tak začne vypařovat. Na druhém konci trubice dojde k ochlazení a pracovní

látka opět zkondenzuje. V malém objemu a při malých teplotních změnách jsme tak schopni přenést velké množství energie. Existuje celá řada pracovních látek, které mají různé měrné skupenské teplo, ale hlavně různé teplotní rozsahy. Obecně lze použít tepelné trubice od teplot několika stupňů Kelvina (tekuté helium s rozsahem 2 - 4 K) až po sodík (rozsah 873 - 1473K). Pro běžné rozsahy o pokojové teplotě se nejčastěji používá amoniak, alkohol nebo ethanol. Tepelné trubice neobsahují žádné pohyblivé částice, které by se mohly pokazit, takže se jedná o velmi spolehlivý způsob chlazení. Samotná trubice je vyrobena z mědi či oceli a uvnitř je buď hladká nebo má jakési drážky, díky kterým může kapalina uvnitř vzlínat a přesouvat se tak zpátky k teplejšímu konci. Hladké trubice využívají gravitace a je tak třeba mít teplejší okraj vždy níže, než je chladič. V praxi se tepelné trubice k chlazení baterií nepoužívají a nalézají svoje uplatnění například při chlazení procesorů uvnitř notebooků.

Kovové chladiče mají za úkol zvětšit plochu pro přenos tepla prouděním. Teplo se tedy přesouvá od baterie přes chladič až k okolnímu vzduchu. Snad nejdůležitějším požadavkem na chladič je jeho dobrá tepelná vodivost, a proto se nejčastěji vyrábí buď z mědi nebo z hliníku. Velkou nevýhodou je velká hmotnost chladiče, a tak lze využít tento systém pouze ve stacionárních aplikacích, kde není překážkou vysoká hmotnost a velký objem zařízení.

Nucená ventilace využívá zvýšené konvekce při rychlejším proudění vzduchu okolo chlazeného tělesa. Tento systém je poměrně jednoduchý a levný, ale není příliš účinný ve srovnání například s chlazením kapalinou. Chlazení vzduchem se používalo například v prvních verzích Nissan Leaf, ale dnes už také není v elektromobilech používáno. Ve stacionárních aplikacích však stále uplatnění nalézá a například kontejnerová či malá domácí bateriová úložiště jsou vybavena pouze tímto systémem.

Systémy s kapalnými chladivými mají vyšší účinnost (ve srovnání s nucenou ventilací) kvůli dobré tepelné vodivosti a vyšší tepelné kapacitě ve srovnání se vzduchem. Díky tomu je možné celý systém zmenšit. Nejčastěji používaným chladivem je glykol či polyglykol. To je zároveň i úskalím, protože tato látka může být pro člověka toxická a je v přírodě špatně odbouratelná. Tyto systémy jsou v současnosti používány téměř všemi automobilkami (např. Tesla, Jaguar a BMW). Chladit baterie lze buď přímo (baterie přichází do styku rovnou s chladivem) nebo nepřímo (baterie ohřívá chladivo přes systém kovových trubek či tepelných trubic). Přímé chlazení vyžaduje speciální typ elektricky nevodivého chladiva, ale potenciálně má vyšší účinnost chlazení. Tento typ je v současnosti ve vývoji a není v praxi využíván. Důležitým požadavkem na chladiva je vysoká tepelná kapacita, nesmí způsobovat korozi (za tímto účelem se do chladiva přidávají různá aditiva) a nízký bod tuhnutí. Každý výrobce elektromobilů má jinou konstrukci chlazení, která samozřejmě vychází z konstrukce samotného

vozu, takže nelze unifikovaný systém pro celý segment elektromobility. V zásadě jsou však základní principy chlazení podobné chladícím systémům používanými v běžných spalovacích motorech. Ve srovnání s nimi je však u elektromobilů mnohem větší důraz kladen na malou energetickou náročnost a nízkou hmotnost. Dojezd je totiž jedním z nejdůležitějších parametrů při výběru vhodného elektromobilu.

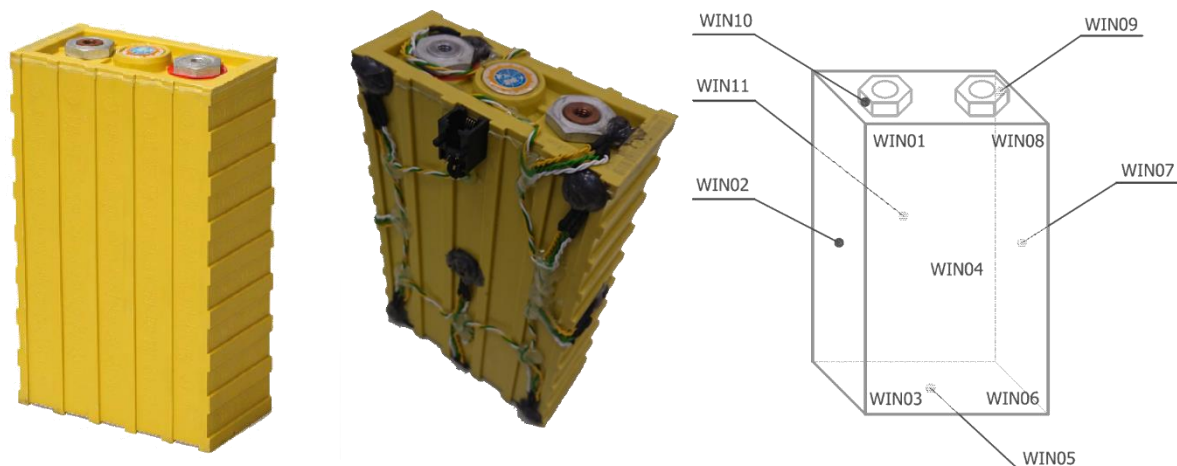
5. Měření oteplení LiFePO₄ akumulátoru a ověření teoretických poznatků

Úkolem tohoto měření je praktické navázání na simulaci provedenou v kapitole 3.3.1. V této kapitole si provedeme měření oteplení akumulátoru a následně na základě těchto dat zhodnotíme dopady oteplení na testovaný vzorek. Vzorkem je LiFePO₄ akumulátor s kapacitou 40 Ah od výrobce Thunder Sky Winston Battery (obchodní kód WB-LYP40AHA). Jedná se o akumulátory s poměrně robustním obalem, a proto lze očekávat větší tepelnou kapacitu baterie než například u pytlíkových článků.

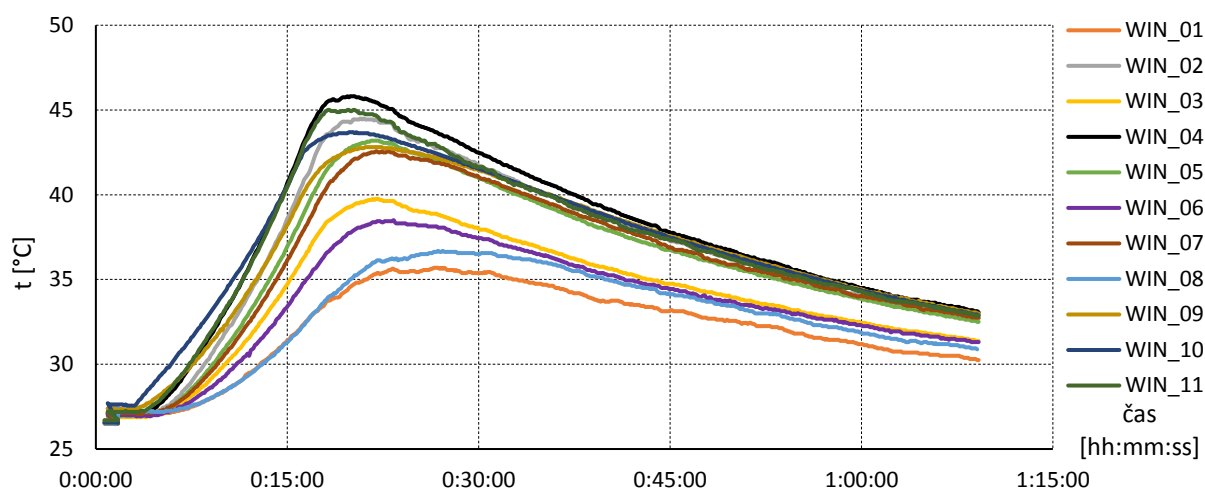
Baterie byla připojena na elektronickou zátěž, která stabilně odebírala proud 120 A (3C), což je maximální výrobcem povolená hodnota. Přesná kapacita akumulátoru 40,8 Ah byla naměřena při zatížení C5. Před měřením byla baterie osazena jedenácti digitálními teplotními čidly DS18B20 připevněnými epoxidovým lepidlem na povrch baterie. Tato čidla automaticky po 1-vodičové sběrnici přenášejí údaje o naměřené teplotě do počítače ve formě 12bitového zápisu. Provozní rozsah teplot je od -55 °C do +125 °C a přesnost je

± 0,5 °C (v rozmezí od -10 °C do +85 °C). Každé čidlo má jedinečný 64bitový sériový kód uložený v paměti ROM, díky kterému je možné paralelně propojit velké množství čidel a nehrozí záměna čidel. Další výhodou je to, že můžeme použít jeden mikroprocesor pro vyčítání dat z mnoha čidel a nejsme limitováni počtem měřících vstupů na procesoru. Čidla je možné napájet napětím v rozsahu od 3,0 V do 5,5 V.

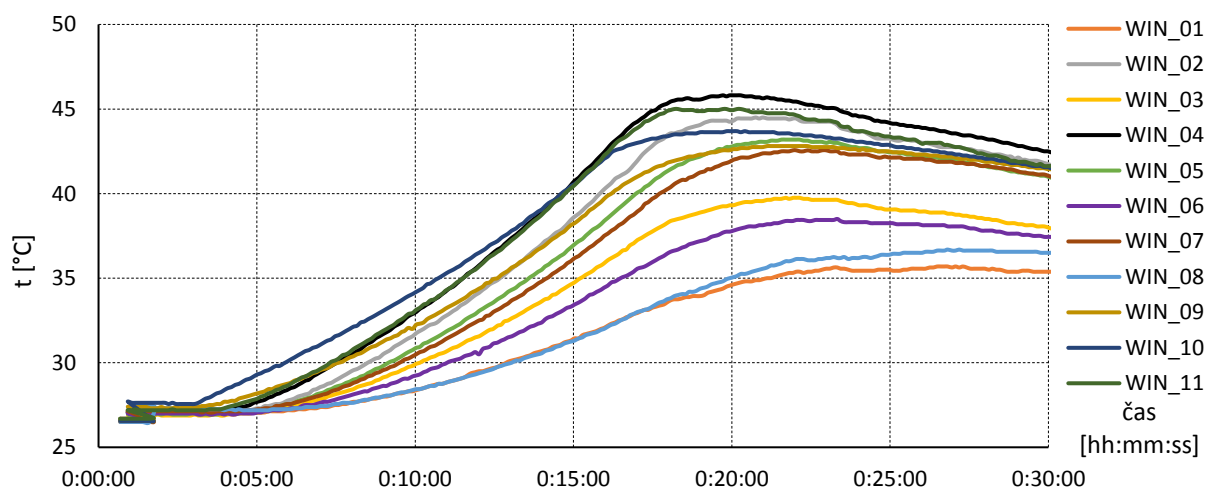
Specifikace WB-LYP40AHA [13], [14]	
Váha (kg)	1,6
Výška (mm)	183
Šířka (mm)	115
Hloubka (mm)	47
Jmenovité napětí (V)	3,2
Kapacita (Ah)	40
Maximální vybíjecí proud (A)	400
Optimální vybíjecí proud (A)	20
Maximální nabíjecí proud (A)	120
Optimální nabíjecí proud (A)	20



Obr. 14: Baterie bez čidel, s teplotními čidly a schéma rozmístění čidel



Graf 13: Průběh oteplení pro jednotlivá teplotní čidla (celý průběh)



Graf 14: Průběh oteplení pro jednotlivá teplotní čidla (primárně fáze vybíjení)

Teplota okolí byla 27,5 °C. Z předchozích grafů můžeme konstatovat následující fakta:

- vybíjení probíhalo do 17. minuty měření
- rozdíl mezi největším (max WIN_04 = 45,8 °C) a nejmenším (max WIN_01 = 35,7 °C) oteplením čidel je 10,1 °C
- čidlo WIN_04 se oteplilo o 18,3 °C a WIN_01 pouze o 8,2 °C
- největší oteplení zaznamenalo čidlo na středu největší plochy (WIN_04)

Také vidíme, že počítačová simulace v kapitole 3.3.1 se mírně liší od naměřených dat. Teplota na všech okrajích baterie vyšla při simulaci 45,2 °C. Z následující tabulky je zřejmá mírná nesymetrie rozložení teploty uvnitř bateriového článku způsobená například různou vodivostí elektrod (WIN_02 a WIN_07).

Tabulka 11: Naměřené teploty po skončení vybíjení v řezu simulace

Označení čidla	WIN_02	WIN_04	WIN_07	WIN_11
t [°C] v čase 17:01	41,94	44,25	38,94	43,88

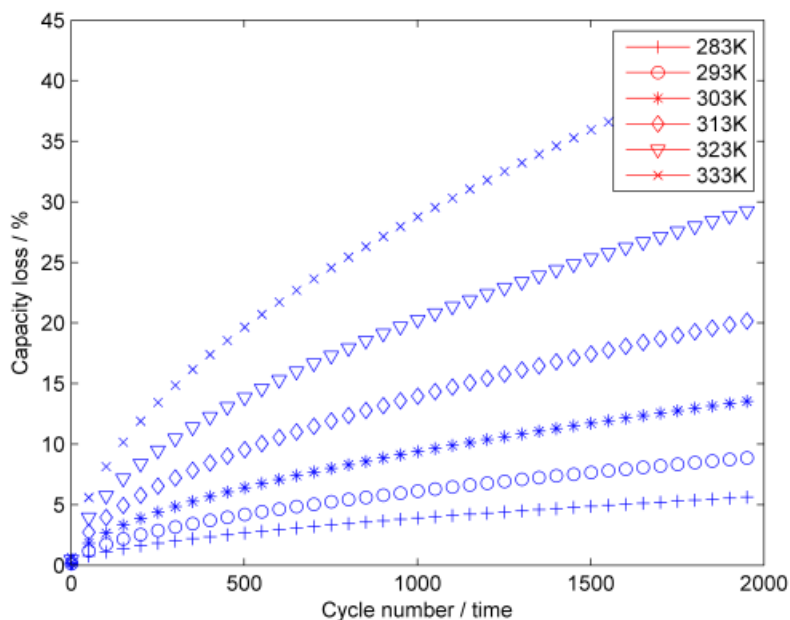
Čidla u horního okraje (WIN_01 a WIN_08) zaznamenala nejnižší teploty kvůli vzduchové mezeře u terminálů. Jednotlivé vrstvy tak byly izolovány od čidel touto vzduchovou mezerou. Baterie byla také chlazena přes připojená kabelová oka vedoucí do zátěže. Bohužel na nich teplotní čidlo umístěno nebylo, takže nelze přesně říci do jaké míry připojené kabely s oky baterii přesně ochladily. Samotná konstrukce prismatických článků vede k větším teplotním rozdílům uvnitř baterie než například články cylindrické. S větší kapacitou akumulátoru a s tím i spojeným větší objemem bude docházet k velkému zahřívání uvnitř hmoty. Stejný výrobce (Thunder Sky Winston) vyrábí až 10.000Ah články s váhou 335 kg. Při vyšším zatížení tak u těchto akumulátorů nelze předejít případnému nadměrnému oteplení uvnitř, a to i s velmi kvalitním způsobem odvodu ztrátového tepla.



Obr. 15: Thunder Sky Winston 10.000Ah článek, Zdroj: <http://winston-battery.com/>

Maximální teplota uprostřed simulovaného článku je 53,1 °C, což je o 7,9 °C víc než na jeho povrchu (teplota na povrchu simulovaného článku je 45,2 °C). Přestože tento rozdíl se na první pohled nezdá tak markantní, je třeba myslet na to, že baterie byla chlazena téměř ze všech stran, což v praxi není možné. Zpravidla jsou bateriové články řazeny sériově a v podstatě tak sousedí s dalšími zdroji tepelné energie. Není výjimkou, když je baterie chlazena

pouze po její nejmenší straně. Stanovení teploty uvnitř baterie je sice zajímavým údajem zejména pro bezpečnost, ale neméně zajímavým údajem je vliv generovaného tepla na životnost, respektive na jeho snižující se kapacitu. Zde budeme vycházet z následujícího grafu a matematického výpočtu pro snižování kapacity.



Graf 15: Vliv teploty na úbytek kapacity LiFePO₄ akumulátoru při 1C [15]

Tento model úbytku kapacity vychází ze studie [16]. Úbytek kapacity podle této studie závisí na vybíjecích proudech, teplotě, počtu cyklů a DoD, a to dle následujícího vztahu:

$$Q_{loss}[\%] = B \cdot \exp\left(\frac{-31700 + 370,3 \cdot C_{rate}}{R \cdot T}\right) (A_h)^{0,55}$$

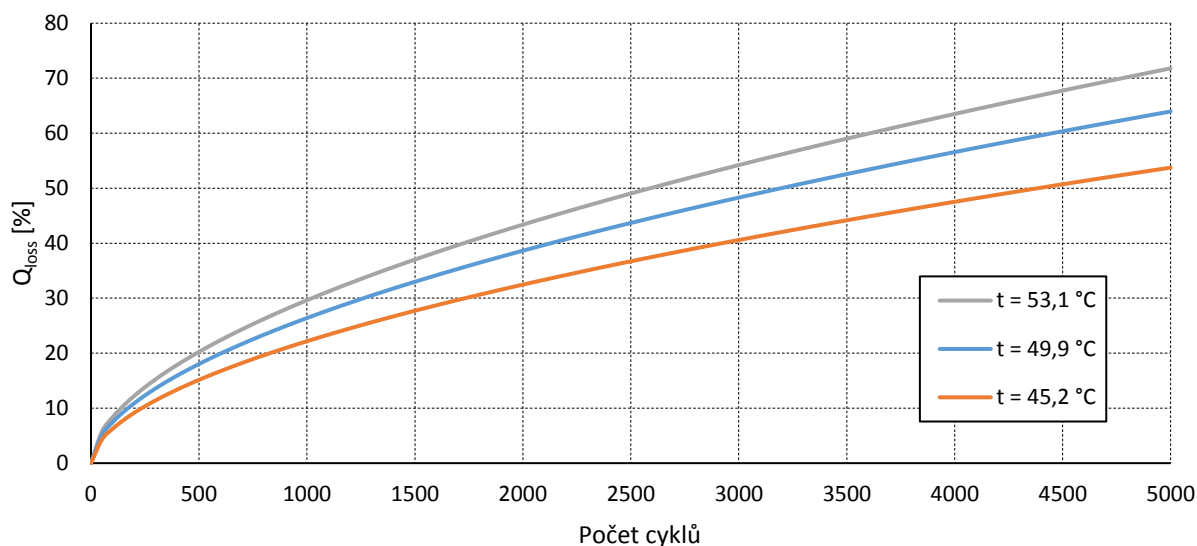
$$\text{kde parametr } B = 10000 \cdot \left(\frac{15}{C_{rate}}\right)^{1/3},$$

$$\text{Zatížení baterie: } C_{rate} = \frac{\text{vybíjecí proud [A]}}{\text{kapacita akumulátoru [Ah]}} [h^{-1}],$$

$$\text{Molární plynová konstanta: } R = 8,314 \frac{J}{K \cdot mol}, \quad \text{Teplota: } T[K],$$

$$\text{Celková odebraná energie: } A_h[Ah] = \text{počet cyklů} \cdot \text{kapacita akumulátoru} \cdot \text{DoD}$$

Tento vzorec vznikl jako empirický model na základě testování LiFePO₄ akumulátoru pro nejrůznější způsoby vybíjení. Bylo tak třeba udělat tisíce cyklů při různých teplotách, vybíjecích proudech a různé hloubce vybíjení. Pokud použijeme tento vztah pro náš případ 40Ah LiFePO₄ akumulátoru používaného při 80 % DoD, tak se životnost bude snižovat následujícím tempem. Q_{loss} je ztráta kapacity v procentech.



Graf 16: Ztráta kapacity pro různé teploty při zatížení 3C

Výpočet pro tyto teploty byl zvolen záměrně jako příklad vlivu špatné tepelné vodivosti obalu baterie. Teplota 53,1 °C je teplota uprostřed bateriového článku, 49,9 °C je teplota na vnitřní hranici obalu a teplota 45,2 °C je na povrchu baterie (vnější hranice obalu). Odhadovaná ztráta kapacity testovaného akumulátoru je tedy přibližně pomyslný střed mezi šedou a modrou křivkou. Pokud by baterie neměla takovýto plastový obal, tak se kapacita bude snižovat pomalejším tempem (přibližně mezi modrou a oranžovou křivkou). Například po 2 tis. cyklech při podmínkách totožnými s tímto měřením (3C, 80 % DoD) by byl rozdíl v kapacitě akumulátoru 5 %.

Závěr

I když o tomto tématu je samozřejmě možné napsat tisíce stran, tak tato práce v podstatně menším rozsahu popisuje to nejdůležitější, co se týče vlivu teploty na baterie. V úvodní kapitole byl představen princip fungování elektrochemického článku a jeho základní konstrukce. Dále byly vyjmenovány nejdůležitější parametry baterií a následně byl popsán vliv teploty na tyto parametry. Důležitou součástí správného návrhu bateriového systému je

zajištění dostatečného odvodu tepla od baterií, a to nejen z důvodu prodloužení životnosti, ale také bezpečnosti. Každý typ akumulátoru již od určité teploty není možné uchládit, protože dojde ke spirále exotermických procesů, které jsou nevratné a končí nejčastěji vznikem požáru nebo rovnou explozí. Čím menší je pak celkový náboj uložený v baterii, tím menší škody při havárii napáchá, a i proto je zakázaná přeprava plně nabitých sekundárních článků.

Obecně vzato nízké i vysoké teploty mohou baterii nevratně poškodit. Téměř všechny akumulátory je tak výhodné provozovat při pokojové teplotě. Vždy toho samozřejmě nelze dosáhnout, a tak je třeba dalšího přídavného chladicího či topicího zařízení, které udržuje baterie v optimálních podmínkách. S klesající teplotou se zpomalují elektrochemické reakce a roste tak vnitřní odpor. I díky tomu pak při nižších teplotách klesá využitelná kapacita akumulátoru, což zná každý řidič či uživatel mobilního telefonu. Navíc při velmi nízkých teplotách hrozí i zamrznutí vnitřní struktury a nevratné poškození. S rostoucí teplotou se pak elektrochemické reakce urychlují a zvyšuje se využitelná kapacita, ale přibližně od 45 °C se výrazně zkracuje životnost baterie. Dále je při vyšší teplotě i vyšší samovybíjení, takže je výhodné skladovat nezapojené baterie spíše v nižších teplotách.

Při měření teplot jsou primárně využívány termistory napojené na BMS, a to hlavně kvůli jednoduchému zapojení. Chlazení v elektromobilech současnosti je založeno na kapalinovém oběhu, které má nejlepší poměr mezi efektivitou, váhou a chladícím výkonem. Do budoucna je třeba počítat s chladicími systémy, které používají nevodivé kapaliny a nebude tak třeba složitých rozvodů trubek. Baterie bude rovnou v přímém kontaktu s chladičem.

Celý mechanismus elektrochemických procesů uvnitř baterií je velmi komplikovaný, a tak i v dnešní době není jasně kvantifikováno jakým způsobem k přeměnám během vybíjení a nabíjení dochází. To představuje podstatný problém při simulování baterií, a tak se v technické praxi spoléháme spíše na empirické údaje o chování baterií než na přesné výpočty.

V kapitole věnované simulaci byl názorně předveden způsob, jakým lze odvodit teplotu uvnitř akumulátoru a můžeme stejným postupem propočítat i velmi složité bateriové systémy o napětí stovek voltů. Na simulaci pak navazovalo měření ve školní laboratoři, které chování simulace ověřilo. Závěrečnou fází pak bylo určení odhadované životnosti baterie při definovaných podmínkách.

Seznam použitých zkratk

BMS – z angl. *Battery Management System*, systém pro monitorování a ochranu baterií

SoC – z angl. *State of Charge*, aktuální stav nabití baterie obvykle udávaná v procentech

SoH – z angl. *State of Health*, aktuální stav baterie z hlediska zbývajících kapacity (100 % SoH = kapacita baterie odpovídá deklarovaným parametrům)

DoD – z angl. *Depth of Discharge*, dlouhodobý údaj o hloubce vybití (80 % DoD = baterie je vybita vždy z 80 % kapacity akumulátoru)

Seznam použité literatury

- [1] GARCHE, Jürgen, ed. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. 1st edition. Amsterdam, Netherlands: Elsevier Science, 2009. ISBN 9780444520937.
- [2] LINDEN, David. a Thomas B. REDDY. *Handbook of batteries*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 2002. ISBN 00-713-5978-8.
- [3] Liquid electrolyte systems for advanced lithium batteries. *Merck KGaA*. Darmstadt, Německo, 1998, **1998**(1), 14.
- [4] KELLEY, Rob. *Apple recalls 1.8 million laptop batteries* [online]. CNNMoney.com, b.r. [cit. 2018-11-19]. Dostupné z: https://money.cnn.com/2006/08/24/technology/apple_recall/index.htm
- [5] COMAN, Paul. *THERMAL RUNAWAY INITIATION METHODS, FIT-FOR-PURPOSE TESTING RELATED TO EXTERNAL AND INTERNAL ABUSE TRIGGERS* [online]. Petten, Netherlands, 2018 [cit. 2018-11-20]. Dostupné z: <https://ec.europa.eu/jrc/sites/jrcsh/files/battery-thermal-runaway-testing-methods.pdf>. Presentation for: "Safer Li-Ion Batteries by Preventing Thermal Propagation?" Workshop. SDU, Denmark.
- [6] *Měření teploty* [online]. Praha: VŠCHT, 2005 [cit. 2018-11-13]. Dostupné z: <http://uprt.vscht.cz/kminekm/mrt/F4/F4k43-tepl.htm>
- [7] KOBLÍŽEK, Vilém. *Metody měření teploty: Studijní materiál pro předmět B1M13MAD*. Praha: FEL ČVUT, b.r.
- [8] QI, Chuang, Yanli ZHU, Fei GAO, Kai YANG a Qingjie JIAO. Mathematical model for thermal behavior of lithium ion battery pack under overcharge. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2018, **124**, 552-563. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.03.100. ISSN 00179310. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0017931017342801>

- [9] CHEN, Kaiwei, Grant UNSWORTH a Xianguo LI. Measurements of heat generation in prismatic Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2014, **261**, 28-37. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.037. ISSN 03787753. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775314003504>
- [10] MIRANDA, D., C.M. COSTA, A.M. ALMEIDA a S. LANCEROS-MÉNDEZ. Computer simulation of the influence of thermal conditions on the performance of conventional and unconventional lithium-ion battery geometries. *Energy*. 2018, **149**, 262-278. DOI: 10.1016/j.energy.2018.02.026. ISSN 03605442. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544218302548>
- [11] WEI, Lanhua, P. K. KUO, R. L. THOMAS, T. R. ANTHONY a W. F. BANHOLZER. Thermal conductivity of isotopically modified single crystal diamond. *Physical Review Letters*. 1993, **70**(24), 3764-3767. DOI: 10.1103/PhysRevLett.70.3764. ISSN 0031-9007. Dostupné také z: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.70.3764>
- [12] RAŽNJEVIČ, K. *Termodynamické tabulky*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1984.
- [13] *Thunder Sky Winston WB-LYP40AHA Specifications* [online]. In: . b.r. [cit. 2018-12-11]. Dostupné z: <http://en.winston-battery.com/index.php/products/power-battery/item/wb-lyp40aha>
- [14] *Winston LFP040AHA Technical specification* [online]. In: . b.r. [cit. 2018-12-11]. Dostupné z: https://files.i4wifi.cz/inc/_doc/attach/StoItem/1123/GWL-Winston-LFP040AHA.pdf
- [15] SUN, Jinlei, Peng YANG, Rengui LU, Guo WEI a Chunbo ZHU. LiFePO₄ Optimal Operation Temperature Range Analysis for EV/HEV. *Intelligent Computing in Smart Grid and Electrical Vehicles*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014, , 476-485. Communications in Computer and Information Science. DOI: 10.1007/978-3-662-45286-8_50. ISBN 978-3-662-45285-1. Dostupné také z: http://link.springer.com/10.1007/978-3-662-45286-8_50
- [16] WANG, John, Ping LIU, Jocelyn HICKS-GARNER et al. Cycle-life model for graphite-LiFePO₄ cells. *Journal of Power Sources*. 2011, **196**(8), 6. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.11.134. ISSN 03787753.
- [17] KNOTEK, Vojtěch. *Porovnání současných technologií pro akumulaci elektrické energie v systémech s obnovitelnými zdroji energie*. Praha, 2016. Bakalářská práce. ČVUT v Praze, FEL.
- [18] CHUNJING, Lin, Xu SICHUAN a Liu JINLING. Measurement of heat generation in a 40 Ah LiFePO₄ prismatic battery using accelerating rate calorimetry. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018, **2018**(43), 9.
- [19] DARCOVICH, K., D.D. MACNEIL, S. RECOSKIE a B. KENNEY. Coupled electrochemical and thermal battery models for thermal management of prismatic automotive cells. *Applied Thermal Engineering*. 2018, **133**, 9. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2018.01.094. ISSN 13594311.