

ČESKÁ ELEKTROTECHNICKÁ SPOLEČNOST PRAHA

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ
VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

HATĚ 2024



www.nzee.cz

ELEKTROTECHNICKÁ SPOLEČNOST PRAHA
VUT V BRNĚ

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

www.nzee.cz

Hatě 2024

Organizační výbor konference:

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

Programový výbor konference:

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

Výbor recenzentů:

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

ISBN 978-80-02-03054-6

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

Tato publikace obsahuje zkrácená znění původních sdělení a některých referátů přednesených na mezinárodní konferenci 45. Nekonvenční zdroje elektrické energie uspořádané v Hatích u Znojma ve dnech 24. - 26. června 2024 Českou elektrotechnickou společností (UOS pro chemické zdroje elektrické energie) a Fakultou elektrotechniky a komunikačních technologií VUT v Brně.

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

OBSAH SBORNÍKU

J. Báňa a T. Kazda: Recyklace lithia z Li-ion baterií pro výrobu nového katodového materiálu pro Na-ion baterie	6
O. Čech, A. Šimek, L. Chladil, D. Trochta, O. Klvač, P. Čudek a T. Kazda: Sodno-iontové akumulátory a rentgenová difrakční spektroskopie	9
Z. Dostál a P. Šimon: Selected Photovoltaic Assembly.....	13
H. Hálová a L. Chladil: Battery Energy Storage System – Planned Development, Promising Systems, and Pilot Projects	16
K. Jandová, M. Janda a P. Vanýsek: Diagnostika PV modulů různými druhy termokamer.....	19
K. Jaško a V. Kutnar: Ekologie různých druhů vozidel provozovaných v České republice	22
T. Kazda: Li-ion akumulátory pro mobilní aplikace.....	27
O. Klvač, T. Kazda a D. Trochta: Preparation of Battery Samples for Scanning Electron Microscope Analysis	30
P. Křivík: Teplotní změny při cyklování olověného akumulátoru.....	33
J. Kurcz, J. Longauer, F. Simančík a J. Poničan: Porovnanie prevádzkových režimov a optimalizácia manažmentu výroby obnoviteľných energií v energetickom hube ÚMMS SAV.....	37
J. Lang: Využití sdílení fotovoltaiky pro bytové domy	41
J. Libich, M. Sedlaříková a P. Čudek: Sodno-iontové baterie: záporná elektroda.....	44
J. Longauer, J. Kurcz, J. Poničan a F. Simančík: Prevádzka a poruchové stavy batériového úložiska.....	47
V. Niščáková, A. Gubóová, M. Almáši, N. Podrojková; J. Asenjo a A. S. Fedorková: Štúdium vybraných viologenov ako alternatívnych organických elektrolytov v redoxných prietokových batériách	52
M. Sedlařík a P. Vyroubal: Přehled metod strojového učení pro predikci SoH lithno-iontových baterií	55
P. Sobotka a V. Knap: Systematické stanovení dolní hranice SoC a následný vliv na životnost lithium-iontových článků	58
M. Šedina a T. Kazda: Battery Energy Storage System and How to Optimize Battery Life in it.....	62

A. Šimek, O. Čech, T. Kazda: Sodium-ion batteries: potential use of affordable anode materials.....	65
D. Trochta, O. Klvač a T. Kazda: Scanning Electron Microscopy for in-situ Battery Analysis.....	68
J. Vaněk a P. Maule: Stav současné fotovoltaiky ve světě s v ČR 2023.....	71
P. Vanýsek: Třetí stavová funkce - Role entropie ve zdrojích energie	74
P. Vyroubal, M. Sedlařík a T. Kazda: Tvorba digitálního dvojčete v kontextu bateriových úložišť elektrické energie	77

RECYKLACE LITHIA Z LI-ION BATERIÍ PRO VÝROBU NOVÉHO KATODOVÉHO MATERIÁLU PRO NA-ION BATERIE

J. Báňa a T. Kazda

Brno University of Technology, Faculty of Electrical Engineering and communication, Department of Electrical and Electronic Technology, Technická 10, 616 00 Brno, Czech Republic

Abstract

Lithium-ion battery production is increasing significantly due to the growth of electromobility. Since 2031 every battery used in electromobility will need to be recycled at the end of its life, achieving a recycling efficiency of over 70 %. Hydrometallurgical recycling methods and underwater crushing often leave some lithium in the wastewater. Efficiently recovering lithium from this wastewater can reduce the reliance on lithium mining. This paper focuses on recovering lithium carbonate from wastewater through thermal precipitation and crystallization of waste lithium using sodium carbonate.

Úvod

Obecně se lithno-iontové baterie (LIBs) skládají z pěti hlavních prvků: katody, anody, elektrolytu, separátoru a obalu. Katoda obsahuje hliníkový kolektor a aktivní materiál, který obvykle obsahuje oxidy přechodných kovů a lithium. Anoda je obvykle složena z grafitu naneseného na měděný proudový kolektor, i když jsou případy, kdy se místo grafitu nebo křemíku používá lithný titaničitan ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nebo LTO). Obal je často vyroben z hliníku, nerezové oceli nebo plastu, zatímco separátor je obvykle vyroben z polymerního materiálu. [1] [2]

Rostoucí potřeba zdrojů energie pro mobilní elektronická zařízení a elektrická vozidla pohání rychlý nárůst spotřeby lithia. Zajištění nákladově efektivní a spolehlivé dodávky lithia se stalo zásadním. K uspokojení této poptávky se vedle tradičních solných jezer a rud zkoumají různé potenciální zdroje lithia, včetně mořské vody, geotermální vody a odpadních vod. Tento diverzifikovaný přístup má za cíl zajistit stabilní a odolnou dodávku lithia tváří v tvář rostoucí globální poptávce. Recyklace lithia z vyřazených baterií je často přehlížena. [3]

Hydrometalurgický proces se stal důležitou komerční technikou pro recyklaci kovů z vyřazených LIBs. V tomto přístupu jsou baterie rozdrceny a rozpuštěny v koncentrovaných kyselinách, především katodový materiál. Účinnost loužení Li, Mn, Co a Ni z různých katodových materiálů vyřazených LIBs závisí jak na teplotě procesu, tak na jeho délce. S rostoucí teplotou se obvykle zvyšuje účinnost, což je přičítáno endotermické povaze rozpouštění katodových materiálů. Vliv času na účinnost loužení je závislý na proměnných, jako je typ loužícího činidla, teplota a charakteristiky katodového materiálu. Obecně platí, že delší doba loužení zvyšuje účinnost, přičemž po určité době již další prodloužení nepřináší významné zlepšení. [4]

Loužení usnadňuje následné získávání rozpuštěných kovů extrakcí, srážením nebo elektrodepozicí. Nicméně v tomto procesu jsou ionty lithia obvykle vypouštěny jako odpad, což vede k významné ztrátě cenných lithných zdrojů. [5]

Jednou z možných nevýhod hydrometalurgie je generování velkého množství odpadní vody obsahující chemické reagenty a nečistoty, které vyžadují úpravu a likvidaci. Kromě toho může být extrahováno některých kovů, jako je lithium, náročné kvůli jejich vysoké rozpustnosti a reaktivitě. Celkově však hydrometalurgie nabízí slibný přístup k udržitelnému recyklování vyřazených LIBs. [4] [5]

Výzkum regenerace lithia je v raných fázích, s navrhovanými metodami, včetně sorpce, nanofiltrace a elektrolýzy. Srážení lithia pomocí CO_3^{2-} umožňuje regeneraci z relativně čistého vodného roztoku, ale kvůli vysoké konstantě rozpustnosti lithného karbonátu ($K_{\text{sb}} = 1,7 \times 10^{-3}$ při 25 °C) není možné úplné srážení iontů lithia. Adsorpce se jeví jako nákladově efektivní a ekologicky přívětivý prostředek regenerace lithia z vodných roztoků. Nicméně, většina adsorbentů postrádá specifitu, vykazuje nízkou selektivitu pro konkrétní kov. Proto se stává zkoumáním nových adsorbentů pro selektivní separaci lithia z vodných roztoků nezbytným. [6]

Lemaire et al. [7] se zaměřili na vývoj metody sorpce/desorpce pro regeneraci lithia z vodných roztoků, zejména výluhů z použitých LIB během hydrometalurgické recyklace. Předběžný výzkum byl proveden na různých pevných materiálech, včetně aktivních uhlí. Tato metoda se ukázala být neúčinnou pro regeneraci lithia. Studie odhalila iontovou výměnu jako mechanismus pro sorpci a desorpci, s rychlou kinetikou a dobře padnoucím modelem k experimentálním datům. Byly pozorovány koncentrační změny a ačkoli koncentrace lithia

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

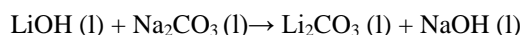
po desorpci již nemusí být dostatečná pro tradiční srážení lithných solí, byly vyzdvižnuty možnosti opětovného srážení na Li_3PO_4 .

Srážení je stále nejpoužívanější metodou pro oddělování lithia z loužených roztoků. Tato metoda využívá rozdílu v rozpustnosti kovových sloučenin, která závisí na konkrétním pH a teplotě. Sráží se materiály s nízkou rozpustností, jako jsou hydroxidy nebo šťavelany přechodných kovů. Proto se hlavně používají srážedla, jako NaOH , Na_3PO_4 a Na_2CO_3 k vysrážení ostatních rozpustnějších kovů, následované extrakcí lithia ve formě Li_2CO_3 nebo Li_3PO_4 reakcí Li^+ a srážedel. Například Li_2CO_3 má větší tendenci tvořit nízko rozpustné Li_2CO_3 při vysokém pH. Tento fakt je způsoben tvorbou iontů CO_3^{2-} . [8]

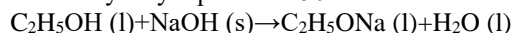
V tomto článku se zaměřujeme na recyklaci lithia z odpadních vod pomocí Na_2CO_3 a různých přístupů. Výsledný produkt byl podroben skenovací elektronové mikroskopii (SEM) s energiově disperzní spektroskopií (EDS) a rentgenovou difrakční spektroskopií (XRD) k určení čistoty. Bylo zjištěno, že je možné dosáhnout extrakční účinnosti přesahující 80 %.

Experiment

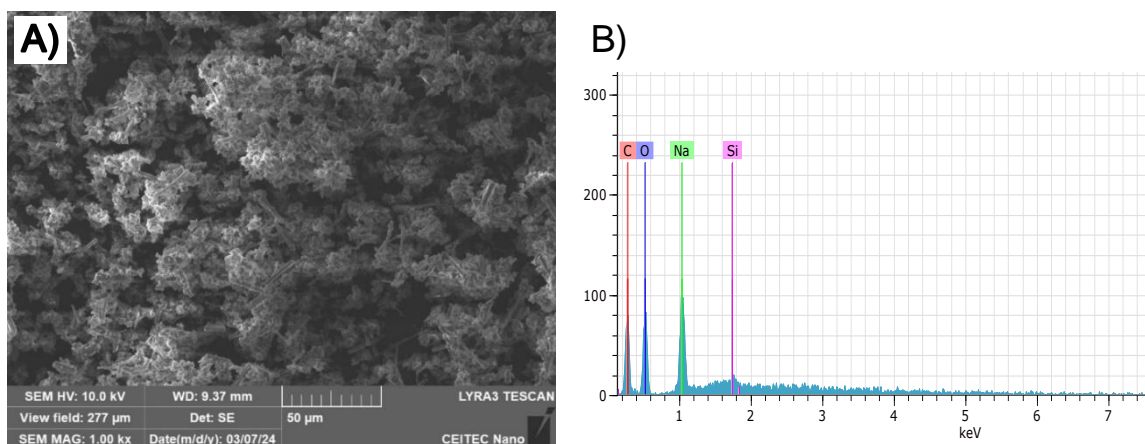
Bylo rozpuštěno 0,5 g kovového lithia z půlčlánku. Lithium bylo vysráženo pomocí ekvivalentního množství Na_2CO_3 a roztok byl rekrystalizován. Předpokládá se, že ve zkrystalizované směsi je přítomen NaOH , který vznikl reakcí:



Krystalický materiál byl vložen do kádinky a bylo přidáno 150 ml etanolu kvůli rozpuštění NaOH .



Výsledná suspenze byla přefiltrována a promyta etanolem, jelikož je Li_2CO_3 v etanolu nerozpustný. Vzniklý filtrát byl vysušen, rozdrcen a podroben analýze EDS a XRD.

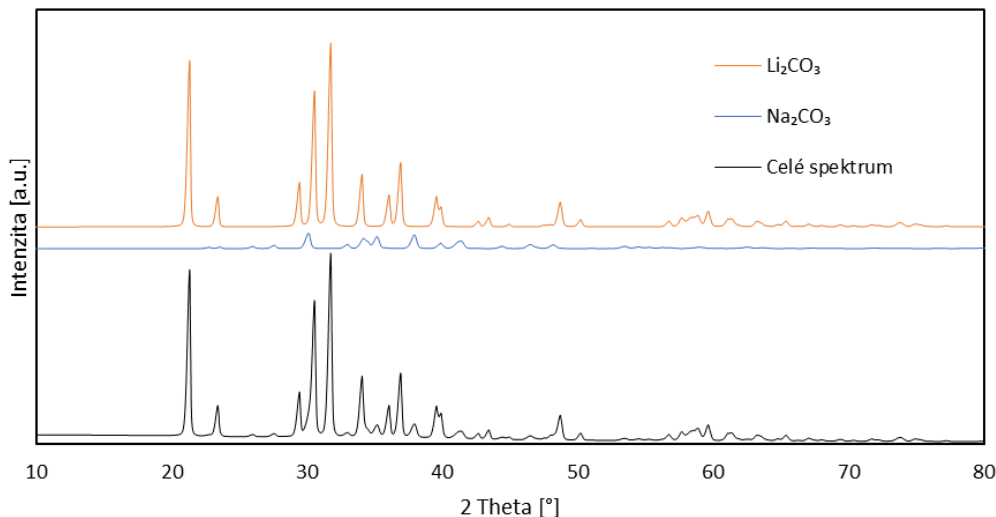


Obr. 1: A) SEM snímek krystalického uhličitanu lithného, B) EDS spektrum uhličitanu lithného.

Na Obr. 1A je znázorněn SEM snímek krystalického materiálu. Lze pozorovat shluky menších krystalů do větších krystalových skupin. Na Obr. 1B lze pozorovat EDS spektrum vzorku vykrytalizovaného Li_2CO_3 . EDS analýza ukazuje přítomnost uhlíku, kyslíku, sodíku a křemíku. Kontaminace křemíkem je méně než 1 %.

Měření XRD je ukázáno na Obr. 2. Bylo zjištěno, že 84,6 % směsi je čistý uhličitan lithný. Zbývajících 15,4 % je Na_2CO_3 sraženina. Žádný křemík nebyl detekován. Ze známé koncentrace Li_2CO_3 ve filtrované látce a počáteční koncentrace lithia v roztoku jsme zjistili účinnost celého procesu ve prospěch zpětného získání lithia na 89,7 %. Celkové získané množství lithia bylo vypočítáno podle molární hmotnosti na 0,45g. Zkoumaný vzorek neobsahoval zjištěitelné množství zbytků elektrolytu nebo jiné kontaminace kromě malého množství křemíku. Hydroxid sodný byl kompletně rozpuštěn a odstraněn z produktu pomocí ethanolu.

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE



Obr. 2: XRD spektrum uhličitanu lithného.

Shrnutí výsledků

Metoda krystalizace směsi s následným promytím etanolem poskytuje produkt o čistotě 84,6 %. Srážení s následnou krystalizací lze použít i pro nízké koncentrace lithia v odpadních vodách. Výsledný produkt je po extrakci hydroxidem sodným s etanolem prostý zbytkových prvků z elektrolytu. Lze tedy říci, že metoda srážení lithia pomocí uhličitanu sodného za vzniku uhličitanu lithného je účinnou recyklační metodou, která dosahuje účinnosti využití lithia kolem 90 %. Výstup Li_2CO_3 bude následně využit pro syntézu katodového materiálu pro Na-ion akumulátory a budou porovnány fyzikální a elektrochemické vlastnosti aktivního materiálu využívajícího komerční Li_2CO_3 a recyklovaný.

Poděkování

Tato práce byla podpořena specifickým vysokoškolským výzkumem VUT v Brně č. FEKT-S-23-8286.

Literatura

- [1] L. Martins, L. Guimarães, A. Botelho Junior, J. Tenório and D. Espinosa, "Electric car battery: An overview on global demand, recycling and future approaches towards sustainability", *Journal of Environmental Management*, vol. 295, 2021.
- [2] E. Foreman, W. Zakri, M. Hossein Sanatimoghaddam, A. Modjtahedi, S. Pathak, A. Kashkooli, N. Garafolo and S. Farhad, "A Review of Inactive Materials and Components of Flexible Lithium-Ion Batteries", *Advanced Sustainable Systems*, vol. 1, no. 11, 2017.
- [3] S. Kim, J. Kim, S. Kim, J. Lee and J. Yoon, "Electrochemical lithium recovery and organic pollutant removal from industrial wastewater of a battery recycling plant", *Environmental Science: Water Research & Technology*, vol. 4, no. 2, pp. 175-182, 2018.
- [4] A. Zanoletti, E. Carena, C. Ferrara and E. Bontempi, "A Review of Lithium-Ion Battery Recycling: Technologies, Sustainability, and Open Issues", *Batteries*, vol. 10, no. 1, 2024.
- [5] F. Larouche, F. Tedjar, K. Amouzegar, G. Houlachi, P. Bouchard, G. Demopoulos and K. Zaghbi, "Progress and Status of Hydrometallurgical and Direct Recycling of Li-Ion Batteries and Beyond", *Materials*, vol. 13, no. 3, 2020.
- [6] X. Luo, B. Guo, J. Luo, F. Deng, S. Zhang, S. Luo and J. Crittenden, "Recovery of Lithium from Wastewater Using Development of Li Ion-Imprinted Polymers", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 3, no. 3, pp. 460-467, 2015.
- [7] J. Lemaire, L. Svecova, F. Lagallarde, R. Laucournet and P. Thivel, "Lithium recovery from aqueous solution by sorption/desorption", *Hydrometallurgy*, vol. 143, pp. 1-11, 2014.

SODNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY A RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ SPEKTROSKOPIE

O. Čech, A. Šimek, L. Chladil, D. Trochta, O. Klvač, P. Čudek a T. Kazda

Vysoké učení technické v Brně, Ústav Elektrotechnologie, Česká republika

Abstract

Sodium-ion batteries (Na-ion) are gaining attention as a viable alternative to lithium-ion batteries (Li-ion) due to sodium's abundant availability and utilization of low cost, cobalt and nickel free electrodes. Developing efficient electrode materials is crucial to improving the performance and commercial feasibility of Na-ion batteries. This study investigates various types of hard carbon as a negative electrode material for Na-ion batteries, comparing X-ray diffraction spectroscopy (XRD) data for these samples. XRD analysis is used to investigate the crystallographic structures and phase compositions of the anode materials. The diffraction patterns provided insights into the degree of graphitization, crystallite sizes, and the presence of amorphous phases, which are crucial factors influencing the sodium storage capacity and cycling stability of the anodes. Tailored heat treatments and chemical modifications significantly improved the structural properties of coal and pitch-derived anodes, leading to enhanced sodium ion intercalation and deintercalation kinetics. Hard carbon samples can be synthesized by pyrolyzing wide types of precursor types, such as biomass, petroleum or coal products at temperatures ranging from 1200 °C to 1400 °C. XRD analysis of such product usually reveal broad diffraction peaks at $2\theta = 26^\circ$ and $2\theta = 43^\circ$, indicative of a predominantly amorphous structure with short-range graphitic order. The presence of sharper peaks at specific angles suggested crystalline domains, essential for enhancing the electrochemical performance of the electrodes. The correlation between XRD patterns and electrochemical properties provides insights into the structural optimization of biomass-derived, coal-derived, petroleum-derived and pitch-derived hard carbon. This study shows the way to investigate properties of pyrolytic carbons, mainly the hard carbon (HC) as anode materials for sodium-ion cells. This research underscores the potential of cheap and abundant coal and pitch derivatives in developing high-performance electrode materials for next-generation energy storage systems. The findings contribute to understanding the relationship between the structural properties of hard carbon and its performance in Na-ion batteries, highlighting the importance of optimizing synthesis conditions to achieve the desired electrochemical characteristics.

Úvod

Sodno-iontové akumulátory (SIB) jsou považovány za slibnou alternativu k lithium-iontovým bateriím (LIB) díky dostupnosti a nízkým nákladům na sodík. SIB mohou hrát klíčovou roli v budoucích energetických úložištích, zejména pro velkokapacitní aplikace, jako jsou obnovitelné zdroje energie a síťové úložiště. Přestože SIB sdílí s LIB mnoho elektrochemických vlastností, jednou z hlavních výzev je vývoj vhodných materiálů pro anody, které by měly vysokou kapacitu, dlouhou životnost a stabilitu při cyklování.

Uhlíkaté materiály, zejména ty odvozené z uhlí a ropného koksu, představují atraktivní možnosti pro anody v SIB díky své vysoké dostupnosti, nízkým nákladům a možnostem strukturální modifikace. Antracit, ropný koks a biomasa jsou jen některými zdroji uhlíku, které mohou být efektivně přeměněny na tvrdý uhlík (hard carbon) prostřednictvím procesů, jako je pyrolýza a chemická aktivace. Tyto materiály mají schopnost efektivního ukládání sodíkových iontů díky své specifické mikroporézní struktuře a neuspořádaným grafenovým vrstvám, což umožňuje rychlou interkalaci a deinterkalaci iontů.

Rentgenová difrakční spektroskopie (XRD) je klíčová analytická technika používaná k charakterizaci krystalických materiálů. Princip této metody spočívá v interakci rentgenového záření s atomovými rovinami v krystalové mřížce materiálu, což umožňuje detailní analýzu jeho strukturálních vlastností. Rentgenové záření je generováno v rentgenové trubici, kde elektrony urychlené vysokým napětím dopadají na kovový terč, což vede k emisi rentgenových fotonů.

Když rentgenové záření dopadne na krystalický materiál, část záření je rozptýlena atomy v materiálu. Podle Braggova zákona dochází ke konstruktivní interferenci rozptýleného záření, pokud splňuje difrakční podmínku.

Difrakční vzor, neboli difraktogram, je graf zobrazující intenzitu difraktovaného záření v závislosti na úhlu θ . Z tohoto vzoru lze odvodit informace o krystalové struktuře materiálu, velikosti krystalitů, vnitřních napětích a přítomnosti různých fází. XRD se často používá k identifikaci krystalických fází v materiálech, protože

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

každá fáze má jedinečný difrakční vzor. Kromě toho umožňuje podrobné stanovení prostorového uspořádání atomů v krystalu. Další důležitou aplikací XRD je analýza šířky difrakčních piků, která poskytuje informace o velikosti krystalitů a mikronapětích v materiálu. Tato technika je nezbytná pro vývoj nových materiálů a jejich aplikací, protože umožňuje detailní porozumění jejich vnitřní struktury a vlastnostem.

Rentgenová difrakce (XRD) je klíčová technika pro charakterizaci strukturálních vlastností uhlíkatých anodových materiálů. XRD umožňuje detailní analýzu krystalinity, velikosti krystalitů a přítomnosti amorfních fází, které ovlivňují elektrochemické vlastnosti materiálů. Tato studie se zaměřuje na analýzu uhlíkatých materiálů získaných z uhlí a ropného koksu a dalších zdrojů pomocí XRD.

Typy uhlíkatých pyrolytických materiálů a jejich využití v SIB

Grafit

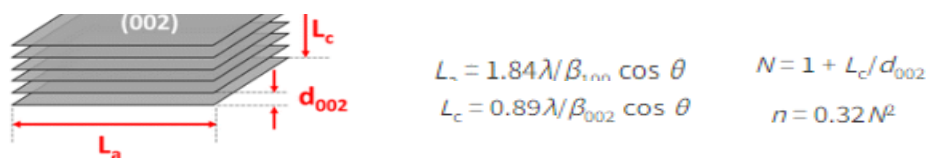
Grafit je nejpoužívanějším materiálem v LIB a slouží jako hostitelská struktura anody s vysokou měrnou kapacitou 372 mAh g^{-1} . Jeho použití v SIB obsahujících elektrolyt s karbonáty jako rozpouštědlem je však značně omezeno, neboť kapacita klesá na méně než 50 mAh g^{-1} . Nicméně grafit má vysokou stabilitu a je plně komercializován, je teoreticky možné jeho použití v SIB jako anoda, pokud by se podařilo překonat neschopnost sodného iontu tvořit grafitové interkalační sloučeniny (Na-GIC). Mezi hlavní účinná řešení pak může patřit: (i) zavedení funkčních skupin obsahujících kyslík prostřednictvím redoxní reakce (kvantové first-principle studie) nebo morfologického designu - zvětšení rozestupu grafenových vrstev pomocí exfoliace pro stabilní tvorbu Na-GICs; a (ii) použití mechanismu kointerkalace sodného iontu s rozpouštědlem v kombinaci s elektrolytem na bázi éteru. Ze studií tedy vyplývá, že existují přístupy, které umožňují do značné míry grafit jako anodu použít. [1]

Soft carbon (měkký uhlík)

Pokud jde o amorfní uhlík, včetně HC a měkkého uhlíku, hlavní rozdíl je v tom, že spočívá v grafitizaci nebo negrafitizaci při vysoké pyrolytické teplotě. Stupeň grafitizace se zvyšuje se zvyšující se pyrolytickou teplotou a vytváří turbostratickou neuspořádanou strukturu. Ve srovnání s HC má měkký uhlík tendenci vytvářet velké, ve směru stohování a v základní rovině naskládané vrstvy grafenu. HC se však vyznačuje malou plochou mikrokrytalického grafitu a větší plochou náhodně orientovaných nanoměřítkových pórů i při zvýšených teplotách syntézy nad $2800 \text{ }^\circ\text{C}$. Díky nízké ceně, laditelného rozestupu vrstev a značné elektrické vodivosti vykazuje měkký uhlík dobré vlastnosti také jako anodový materiál pro SIB. Porézní nanovrstvy měkkého uhlíku bohaté na defekty mohou při použití jako anodového materiálu dosáhnout kapacity 232 mAh g^{-1} . Li a spolupracovníci [2] připravili měkký uhlík z pyrolytického antracitu a dosáhli dobré rychlostní a cyklické výkonnosti s reverzibilní kapacitou 222 mAh g^{-1} . Prakticky měkký uhlík trpí nízkou energetickou hustotou při sestavení plně baterie, protože má vyšší pracovní napětí než hard carbon.

Hard carbon (tvrdý uhlík)

Hard carbon (HC), tvrdý uhlík, nazývaný také negrafitizující uhlík, se skládá hlavně z krátkých uspořádaných oblastí zakřivených grafenových listů členěných na malé oblasti a z množství nanopórů vytvořených z mikrokrytalických oblastí. Přesná struktura, velikost grafitové mikrokrytalické zóny, počet uhlíkových vrstev a nanopórů jsou ovlivněny teplotou karbonizace. Již v roce 2000 Dahn [3] poprvé informoval o použití HC jako anody, přičemž k přípravě pyrolytického HC použil jako zdroj uhlíku glukózu, která poskytla vysokoreverzibilní kapacitu přes 300 mAh g^{-1} . Od té doby HC jako anoda přitahuje obrovskou pozornost a postupně byly popsány různé HC materiály připravené pomocí velkého množství prekurzorů. Na Obr. 2. je patrný typ a tvar difrakčního spektra pro jednotlivé typy uhlíku, jejich grafenová struktura a její vývoj s rostoucí teplotou pyrolýzy.

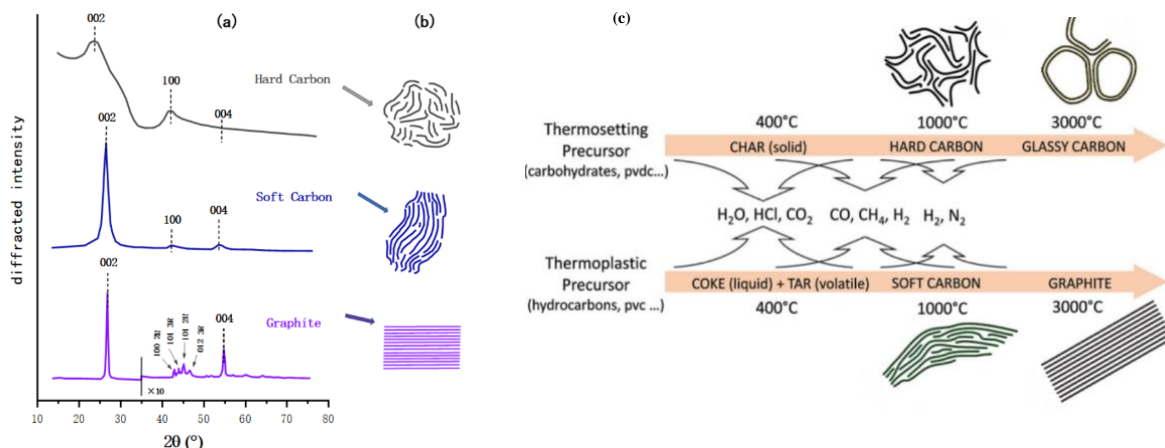


Obr. 1: Charakterizace tvrdých uhlíků HC pomocí vyhodnocení difrakčních spekter, výpočet laterální délky a šířky a počtu vrstev.

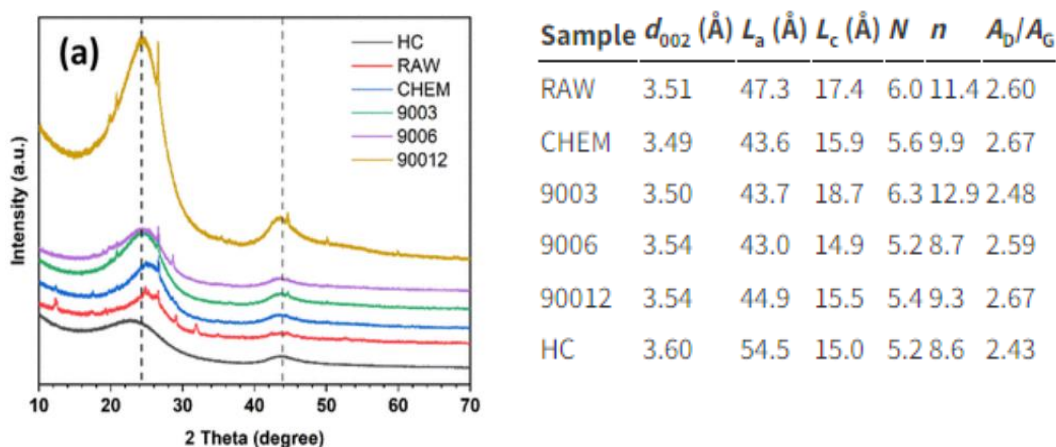
Analýza tvrdých uhlíků (HC) pomocí difrakční analýzy

Výsledky spekter rentgenových difrakčních analýz se vyhodnocují jednak ve smyslu průměrných mezivrstevných vzdáleností grafenových vrstev a poměru amorfni a krystalické složky, ale také se k charakterizaci používají parametry L_a a L_c jako laterální výška a laterální šířka zrna struktury tvrdého uhlíku (podél osy-a a podél osy-c). Dále se vyhodnocuje počet paralelních vrstev zrna (N) a počet uhlíkových atomů na jednu atomovou lamelu (n). Toto je znázorněno na Obr. 1.

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE



Obr. 2: Vývoj uhlíkatého produktu v závislosti na typu prekurzoru (a) tvar difrakčního spektra hard carbonu, soft carbonu a grafitu (b) grafenová struktura HC, SC, a G a (c) typy prekurzorů a jejich pyrolytické produkty [4] [5]



Obr. 3: Způsoby vyhodnocení difrakčních spekter pro určování vlastností pyrolyticky připravených uhlíků - derivátů uhelných a ropných produktů [6].

Tímto byl představen způsob, jakým charakterizovat tvrdé uhlíky pomocí metody rentgenové difrakční spektroskopie a jak pomocí této metody svázat elektrochemické výsledky se strukturními daty. S dodáním dalších informací je pomocí analýzy L_a a L_c možné stanovit, zda vzniklý pyrolytický uhlík patří do skupiny hard nebo soft carbonů, což jej předurčuje k dalšímu zpracování a úpravám, společně s jeho vlastnostmi a využitím. Je třeba také dalších strukturně-charakterizačních metod, které jsou schopny stanovit porozitu a míru grafitizace, jako je třeba SAXS, Ramanova spektroskopie a měření měrné plochy k predikci využití materiálu pro sodno-iontové akumulátory.

Poděkování

Tato práce byla podpořena specifickým vysokoškolským výzkumem VUT v Brně č. FEKT-S-23-8286. Projektu CzechNanoLab LM2023051 financovaný MŠMT ČR vděčíme za finanční podporu měření v nanotechnologické výzkumné infrastruktuře CEITEC. Tato práce vznikla za podpory projektu „Konverze a skladování energie“, reg. č.: CZ.02.01.01/00/22_008/0004617, financovaného z OP JAK v rámci výzvy Špičkový výzkum.

Literatura

- [1] LIU, Liyang, Ye TIAN, Abubakar ABDUSSALAM, Muhammad Rehan Hasan Shah GILANI, Wei ZHANG a Guobao XU. Hard Carbons as Anodes in Sodium-Ion Batteries: Sodium Storage Mechanism and Optimization Strategies. *Molecules* [online]. 2022, 27(19) [cit. 2024-06-10]. ISSN 1420-3049. Dostupné z: doi:10.3390/molecules27196516
- [2] LI, Yunming, Yong-Sheng HU, Xingguo QI, Xiaohui RONG, Hong LI, Xuejie HUANG a Liquan CHEN. Advanced sodium-ion batteries using superior low cost pyrolyzed anthracite anode: towards practical applications. *Energy Storage Materials* [online]. 2016, 5, 191-197 [cit. 2024-06-10]. ISSN 24058297. Dostupné z: doi:10.1016/j.ensm.2016.07.006

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

- [3] SAUREL, Damien, Brahim ORAYECH, Biwei XIAO, Daniel CARRIAZO, Xiaolin LI a Teófilo ROJO. From Charge Storage Mechanism to Performance: A Roadmap toward High Specific Energy Sodium-Ion Batteries through Carbon Anode Optimization. *Advanced Energy Materials* [online]. 2018, 8(17) [cit. 2024-06-10]. ISSN 1614-6832. Dostupné z: doi:10.1002/aenm.201703268
- [4] SAUREL, Damien, Julie SEGALINI, María JAUREGUI, Afshin PENDASHTEH, Barbara DAFFOS, Patrice SIMON a Montse CASAS-CABANAS. A SAXS outlook on disordered carbonaceous materials for electrochemical energy storage. *Energy Storage Materials* [online]. 2019, 21, 162-173 [cit. 2024-06-10]. ISSN 24058297. Dostupné z: doi:10.1016/j.ensm.2019.05.007
- [5] MUÑOZ-MÁRQUEZ, Miguel Ángel, Damien SAUREL, Juan Luis GÓMEZ-CÁMER, Montse CASAS-CABANAS, Elizabeth CASTILLO-MARTÍNEZ a Teófilo ROJO. Na-Ion Batteries for Large Scale Applications: A Review on Anode Materials and Solid Electrolyte Interphase Formation. *Advanced Energy Materials* [online]. 2017, 7(20) [cit. 2024-06-10]. ISSN 1614-6832. Dostupné z: doi:10.1002/aenm.201700463
- [6] LIU, Yaxiong, Xing GUO, Xiaodong TIAN a Zhanjun LIU. Coal-Based Semicoke-Derived Carbon Anode Materials with Tunable Microcrystalline Structure for Fast Lithium-Ion Storage. *Nanomaterials* [online]. 2022, 12(22) [cit. 2024-06-10]. ISSN 2079-4991. Dostupné z: doi:10.3390/nano12224067

SELECTED PHOTOVOLTAIC ASSEMBLY

Z. Dostál¹ a P. Šimon²

1 Pod slivkou 519/5, 031 04 Liptovský Mikuláš, Slovakia, zdeno.dostal@gmail.com

2 Žilinská univerzita v Žiline, Fakulta elektrotechniky a informačných technológií, Inštitút Aurela Stodolu v Liptovskom Mikuláši, Slovakia, pavel.simon@uniza.sk

Abstract

The main power supply assembly with photovoltaic panels is analysed in the article. The assembly is installed on the workshop building. Determining the assembly stable supply of electricity for lighting and small appliances. The functional nodes of the assembly are supplemented with measuring elements for experimental needs.

Key words:

Renewable energy sources, RAPS, experimental photovoltaic assemblies

Introduction

The construction of the workshop required electrification. The basic method of electrification was to bring in the mains supply by means of a power cable. This made it possible to install lighting and spotlights above the workbench. However, this meant a dependence on the electricity grid.

For the independent power supply needs of the workshop, especially for providing lighting and power for small appliances, it was necessary to design a power system based on the use of photovoltaic (PV) panels. This resulted in a main assembly, which is complemented by measuring instruments, switches and controls that will allow the system to be used as an experimental one [1, 2, 3].

In this paper, we want to share the lessons learned from a larger, real-world PV panel assembly.

Composition of the main assembly

The assembly is designed to power the workshop during normal operation. It is necessary to power the lighting with 5 lights and 4 spotlights. All these lighting fixtures are energy saving, i.e. they are constructed on the basis of LED diodes. It is necessary to minimize the power consumption of appliances, not just lighting, wherever possible. Larger appliances have a considerable power consumption, so it is necessary to find a way to use them in this workshop. If it is not possible to power the larger appliances from the main PV set-up, it is necessary to switch to site power for the required period of time.

Composition of the assembly, Fig. 1:

- 4 × polycrystalline PV Victron energy SPP041751200, $U_{mpp} = 19.28$ V, $I_{mpp} = 9.08$ A, active area 1 m²,
- 6 × lead acid flooded Banner battery, 12 V, 100 Ah, station design,
- 1 × MPPT controller, EPsolar XTRA 40 A, 100 V,
- 1 × inverter Victron energy 12/1200, Input = 12 V, Output = 200 A, P = 1200 W.

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

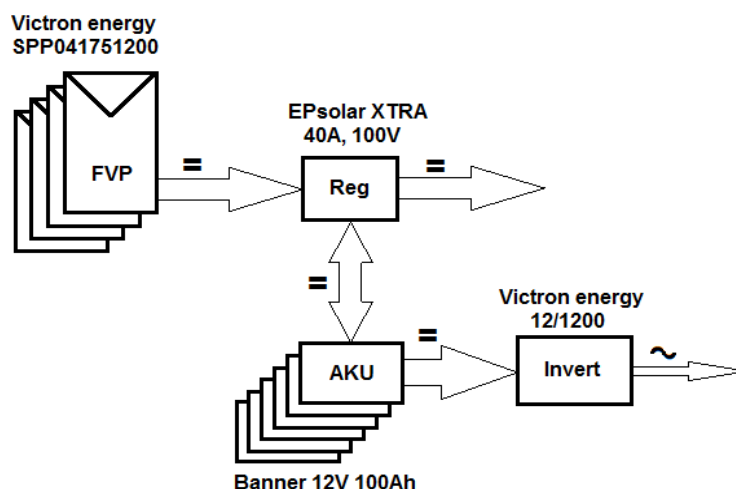


Fig. 1: Configuration of the elements of the main PV assembly.

Operation of the main assembly

The assembly was tested for short-term operation of some appliances. This is to ensure that the input current from the batteries to the inverter is not exceeded so as not to overload the batteries. In our case the current was 60 A.

Tab. 1: Examples of connection of some appliances in the main PV setup

Main PV assembly		
	Inverter input current I_{INV} (ADC)	Inverter output current I_{SP} (AAC)
Open circuit, no load	1	0
Reflector 150 W	14.2	0.71
Reflector 2×150 W	27.6	1.37
Reflector 500 W	45.6	2.11
Lighting 2× LED bulb	3	0.22
Lighting 2× LED bulb + 1× Tungsten bulb	10.8	0.54
Incandescent bulb 60 W	4.4	0.23
Incandescent bulb 100 W	9.2	0.45
Incandescent bulb 150 W	12.5	0.63
LED bulb (18 LED)	1.2	0.01
Grinder	15.2	2.8
Line saw 520 W	20	1.03
Bench drill 350 W	15.4	1.03
Patriot charger	4	0.3

The assembly was also tested for all-day traffic. To ensure that energy was not wasted, two fruit dryers were used as appliances. One had an input power of 250 W and the other 460 W.

Ideal and favorable cycle

The ideal cycle for drying the fruit took place on a day when the Sun shone all day from the morning. Insolation was almost maximum that day. It should be noted that the Sun started to shine on the area of the photovoltaic panels around 9:30 AM. At that time, the power from the PV panels began to be delivered to the batteries and to the appliance.

The second cycle of fruit drying took place on a day when it was cloudy, with occasional sunshine. Insolation was low that day, close to minimal. The electricity supply from the PV panels to the batteries and to the appliance was low. The electricity stored in the batteries was predominantly used, Fig. 2.

Cycle with excessive load

Since this dryer has a larger power draw, it is suitable for testing how the PV assembly will also provide a larger current draw, Fig. 3.

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

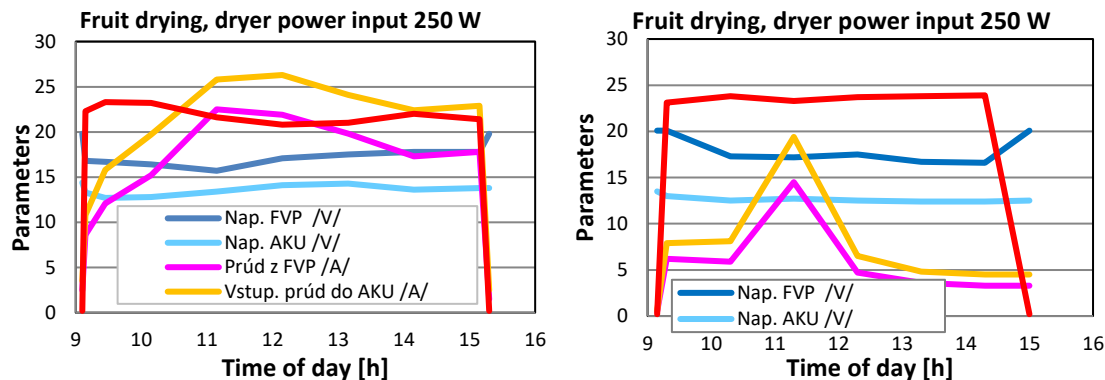


Fig. 2: Ideal and favourable cycle.

This cycle was run on a day when the Sun was shining all day since morning. Insolation was approximately maximum that day. Again, it should be noted that the Sun started shining on the PV panel area around 9:30 AM.

In this case, the dryer was used for drying using Stage 2 (250 W) and was also switched to Stage 3 (460 W).

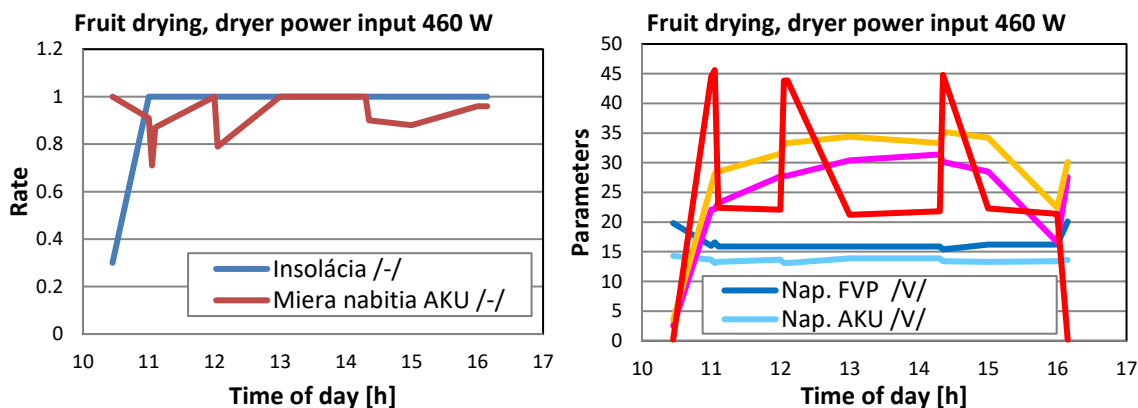


Fig. 3: Relationship between insolation and battery charge rate and overload cycle.

Recommendations obtained from the operation of the main assembly

- Select a battery or set of batteries so that the storage unit is capable of supplying the required electricity during the day.
- The electricity consumption should be at the level of the electricity supplied directly from the PV panels. The energy of the batteries should only cover fluctuations in energy supply and consumption and provide power for only small appliances such as energy saving room lighting.
- Keep the batteries in a constantly charged state. Recharge any uncharged batteries from the previous day immediately the next morning.

Acknowledgment

This work was supported by project only by enthusiasm of authors, mainly Zdeněk Dostál.

References

- [1] P. Bača, „Přehled možností akumulace elektrické energie z OZE,“ rev. ALER 2011, Liptovský Ján, 2011.
- [2] D. REKIOUA a E. MATAGNE, Optimization of Photovoltaic Power System, Optimization of Photovoltaic Power System, ISBN 978-1-4471-2348-0, 2012.
- [3] P. RYBÁR, P. TAUŠ a R. RYBÁR, Alternatívne zdroje energie 1: Slnecná energia., Košice: Elfa, 2001.

BATTERY ENERGY STORAGE SYSTEM – PLANNED DEVELOPMENT, PROMISING SYSTEMS, AND PILOT PROJECTS

H. Hálová a L. Chladil

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

Abstract

The integration of renewable energy sources (RES) into modern energy systems presents significant challenges due to the variability in electricity production from solar and wind sources. As the share of RES increases, managing these fluctuations becomes critical. Solutions include electricity imports and exports, backup power sources, and large-capacity energy storage systems. This paper examines the current state, promising systems and pilots projects of large-capacity solutions, including batteries and gravitational storage.

Úvod

Rozvoj moderních energetických systémů se potýká s výzvami, které přináší integrace nestabilních obnovitelných zdrojů energie (OZE) do existující energetické infrastruktury. V kontextu obnovitelných zdrojů je klíčovým aspektem nestabilita produkce elektřiny ze solárních a větrných zdrojů, která je zcela závislá na aktuálních klimatických podmínkách. [1]

S narůstajícím podílem OZE v energetické směsi je stále důležitější otázka, jak efektivně reagovat na výkyvy v produkci elektřiny z těchto zdrojů – ať už tedy kompenzovat nedostatek elektřiny v době snížené produkce OZE, tak i naopak, reagovat na přebytek elektřiny v době nadměrné produkce.

Tyto výkyvy mohou být nejčastěji řešeny prodejem, či dovozem elektřiny ze zahraničí, ale také záložními zdroji elektrické energie, jakožto například uhelné elektrárny či elektrárny na biomasu. Velkokapacitní úložiště energie představují další efektivní a inovativní prostředek, jak kompenzovat kolísání v produkci OZE. [1] [2]

Technologie velkokapacitních úložišť

Technologie velkokapacitních úložišť energie se neustále vyvíjejí a zahrnují širokou škálu inovativních řešení. Tato úložiště mohou být realizována pomocí různých technologií, včetně baterií, čerpadel, tepelných úložišť, ale také mechanických úložišť.

Bateriová úložiště, realizovaná lithno-iontovými bateriemi, poskytují vysokou energetickou hustotu a rychlou odezvu při vyrovnávání krátkodobých výkyvů. Další možností dočasného uchování energie je tepelné úložiště, uchovávající energii ve formě tepla, či mechanická úložiště, jako jsou gravitační úložiště nebo setrvačnický. [3]

V současnosti se využívání velkokapacitních úložišť rychle rozšiřuje, a to zejména díky klesajícím nákladům na využívané technologie. Podpora rozvoje velkokapacitních úložišť je rovněž posílena evropskou politikou a iniciativami, jako je např. European Green Deal, který klade důraz na přechod k čisté energii a udržitelným energetickým systémům. [1] [2]

Bateriová úložiště

Velkokapacitní bateriová úložiště energie jsou klíčová pro uchovávání velkého množství elektřiny, pohybující se v rozsahu od několika megawatthodin (MWh) až po gigawatthodiny (GWh). Největší známé bateriové úložiště se nachází v Kalifornii, disponuje výkonem 875 MW a celkovou kapacitou 3 287 MWh. Toto zařízení, rozkládající se na ploše 4 600 akrů, bylo plně spuštěno do provozu v lednu 2024 [4].

I když evropská bateriová úložiště nejsou tak velká jako ta světová, hrají významnou roli. Německo a Velká Británie jsou domovem největších evropských úložišť, zatímco další významné projekty vznikají například v Belgii, jako je projekt GIGA Green Turtle s kapacitou 2 400 MWh [5], ale i v České republice. Celkový instalovaný výkon bateriových úložišť v Evropě byl v roce 2023 4 500 MW a v roce 2024 se očekává rozšíření minimálně o dalších 6 000 MW [6].

V roce 2025 se očekává dokončení výstavby a uvedení do provozu bateriového úložiště Alfeld v Německu, které bude mít kapacitu 275 MWh a schopnost napájet milion domácností po dobu jedné hodiny [7]. V Německu se rovněž plánuje postupná výstavba úložiště o výsledné kapacitě 1600 MWh na místě bývalé jaderné elektrárny [8].

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

V České republice je téma bateriových úložišť stále aktuálnější. V roce 2023 až 2024 zde byla zprovozněna dvě významná úložiště – jedno v Ostravě s kapacitou 9,45 MWh [9] a druhé u Vraňan na Mělnicku, kde projekt Energy Nest zahrnuje bateriové úložiště s kapacitou 22 MWh a spalovací turbíny s celkovým výkonem 30 MW [10] a zvládl by napájet elektrinou více než 61 tisíc domácností po jednu hodinu.

I když jsou tato úložiště ve srovnání s přečerpávací elektrárnou Dlouhé Stráně (3,7 GWh) menší [11], jejich význam roste s nárůstem podílu obnovitelných zdrojů energie. Pro efektivní vyrovnávání výkyvů v dodávkách energie je nezbytné postupné zvětšování kapacity těchto úložišť, a to zejména v prostoru uhelných elektráren [12].

Gravitační úložiště

Jako gravitační úložiště je označována technologie využívající mechanický proces zvedání a spouštění kompozitních bloků nebo vody k ukládání a zisku energie. Konstrukčně lze řešit tyto systémy různými způsoby – společnost Energy Vault představila již několik typů, nejnovější z nich nesou označení EVuTM, EVcTM, EVyTM a EV₀TM. Pod tímto označením lze najít jak několikapatrové budovy, tak i konstrukce využívající spádu krajiny. V případě různého spádu krajiny se využívá obdobného systému jako v případě přečerpávacích elektráren. Využito může být jak betonových bloků, tak vody. V případě přebytku energie jsou betonové bloky táhnuty, případně voda přečerpávána do úložiště ve vyšší výšce. Uložení energie do vody se liší oproti klasické přečerpávací elektrárně tím, že voda je uložena v pytlích různé velikosti (systém EV₀TM), které jsou nákladově výhodnější a nabízí možnost rozšíření úložiště [13]. Zároveň však společnost Energy Vault navrhuje systémy využívající nejenom spádu krajiny, ale také několikapatrové budovy, ve kterých je čerpána voda (EVcTM), či 24 tunové betonové bloky (EVuTM) do vyšších pater [14] – přehled těchto úložišť je patrný na Obr. 1.

V současné době probíhá výstavba největšího gravitačního úložiště v Číně – kapacita úložiště je 100 MWh, přičemž účinnost systému je garantována na 80 % (oproti modelu postaveném ve švýcarském kantonu Ticino je tato účinnost vyšší o 5 %) a životnost systému je garantována na minimálně 30 let [15]. Další gravitační úložiště se nachází například v USA a Itálii.



Obr. 1: Přehled gravitačních úložišť společnosti Energy Vault – zleva: EV₀, EVc, EVy, EVu. Převzato z [13].

Další nekonvenční typy úložišť

Kromě již zmíněných bateriových a gravitačních úložišť se vyvíjejí také systémy pro uchování energie ve formě vodíku, teplé vody, vanad-redoxových průtočných baterií a setrvačnickových systémů. Vanadové baterie jsou budovány především v USA a Austrálii, kde například v roce 2023 začala fungovat vanadová baterie s kapacitou 8 MWh [16]. V České republice byl již také uveden do provozu testovací systém s kapacitou 30 kWh v areálu Šimanov [17]. Tyto baterie mají oproti Li-ion systémům výhodu vyšší teplotní odolnosti a delší životnosti. [16]

Setrvačnickové systémy, jako například systém v New Yorku ve Stephentownu s kapacitou 20 MW, jsou vhodné především pro krátkodobé ukládání energie. Mají dlouhou životnost (20-30 let) a vydrží přes 11 000 cyklů. Na Technické univerzitě v Grazu byl vyvinut prototyp s kapacitou 5 kWh. Tyto systémy fungují na principu převodu elektrické energie na rotační energii, skládají se z rotoru a elektrického motoru a jejich účinnost se pohybuje mezi 70-95 % díky jednoduchosti systému. [18]

Závěr

Jednou z největších výzev při využívání obnovitelných zdrojů energie je řešení otázky rovnováhy v distribuční síti. Aby bylo možné vykrýt zvýšenou poptávku, nebo naopak hospodařit s přebytky, je nezbytné využití systémů pro uložení energie. Bateriová úložiště jsou velmi účinným způsobem uskladňování energie. Ve světě, ale i u nás, již funguje mnoho úložišť a velký počet projektů na jejich další výstavbu v Evropě potvrzuje perspektivnost tohoto

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

řešení. Mimo bateriová úložiště jsou na vzestupu také mechanická úložiště (gravitační, setrvačnická), ukládání energie do vodíku, nebo využití vanad-redoxových baterií. Díky těmto inovativním technologiím je možné výrazně zvýšit efektivitu a spolehlivost moderních energetických sítí, přispívající tak k udržitelnému rozvoji energetiky.

Poděkování

Tato práce vznikla za podpory projektu č. FEKT-S-23-8286 Materiály a technologie pro elektrotechniku V.

Literatura

- [1] Jak EU přistupuje k ekologizaci energetiky. Evropská Rada Evropské unie [online]. 2024. Dostupné z: <https://www.consilium.europa.eu/cs/policies/how-the-eu-is-greening-energy/>
- [2] MACENAUER, Michal. Elektřina bude zelená, ale nevyzpytatelná. Řešením jsou úložiště energie a záložní zdroje. Energiebezemisi [online]. Dostupné z: <https://energiebezemisi.cz/co-vas-zajima/obnovitelne-zdroje/>
- [3] GOLOMBEK, Rolf, Arne LIND, Hans-Kristian RINGKJØB a Pernille SELJOM. The role of transmission and energy storage in European decarbonization towards 2050. Energy [online]. 2022. ISSN 03605442. Dostupné z: doi:10.1016/j.energy.2021.122159
- [4] California solar-plus-storage project with world's largest BESS fully online [online]. Dostupné z: <https://www.energy-storage.news/edwards-sanborn-california-solar-storage-project-world-largest-bess-battery-system-fully-online/>
- [5] Green Turtle: Dilsen-Stokkem Battery Park. [online]. Dostupné z: <https://giga-storage.com/en/projects/green-turtle/>
- [6] Bateriová úložiště energie se v Evropě budují jako o závod. Česko prozatím zaostává. [online]. 2023. Dostupné z: <https://www.cbcsd.cz/bateriova-uloziste-energie-se-v-evrope-buduji-jako-o-zavod-cesko-prozatim-zaostava/>
- [7] Kyon Energy receives green light for new 275 megawatt-hour large-scale battery storage project in Lower Saxony. Kyon Energy [online]. 2023. Dostupné z: <https://en.kyon-energy.de/pressemitteilung/kyon-energy-erhalt-grunes-licht-fur-neues-275-megawattstunden-batteriegrossspeicherprojekt-in-niedersachsen>
- [8] Operator plans to replace German nuclear plant with Europe's largest battery storage facility [online]. 2023, 14.12.2023 [cit. 2024-06-03]. Dostupné z: <https://www.cleanenergywire.org/news/operator-plans-replace-german-nuclear-plant-europes-largest-battery-storage-facility>
- [9] V Ostravě se dokončilo největší bateriové úložiště v Česku. [online]. 2023. Dostupné z: <https://www.solarminovinky.cz/v-ostrove-se-dokoncilo-nejvetsi-bateriove-uloziste-v-cesku/>
- [10] Unikátní řešení pro vyšší energetickou bezpečnost a flexibilní využití obnovitelných zdrojů [online]. 2023. Dostupné z: <https://www.decci.cz/2023/04/04/unikatni-reseni-pro-vyssi-energetickou-bezpecnost-a-flexibilni-vyuziti-obnovitelnych-zdroju/>
- [11] Přečerpávací vodní elektrárna Dlouhé stráně – horní nádrž. Jednou stopou Českem [online]. 2023. Dostupné z: <https://www.jednostopouceskem.cz/listing/precerpavaci-vodni-elektarna-dlouhe-strane-horni-nadrz/>
- [12] ČEZ chystá další velká bateriová úložiště. Vyrostou hlavně v areálu uhelných elektráren. CZECH bcscd [online]. 2023. Dostupné z: <https://www.cbcsd.cz/cez-chysta-dalsi-velka-bateriova-uloziste-vyrostou-hlavne-v-arealu-uhelnych-elektaren/>
- [13] Breaking through with G-VAULTTM. Energy Vault [online]. 2024. Dostupné z: <https://www.energyvault.com/products/g-vault>
- [14] Delivering Project Success. Energy Vault [online]. 2024. Dostupné z: <https://www.energyvault.com/projects>
- [15] Rudong, China Gravity Energy Storage System. Energy Vault [online]. 2024. Dostupné z: <https://www.energyvault.com/projects/cn-rudong>
- [16] Australia's first commercial vana
- [17] Vanad-redoxová baterie. Hydroservis Union a.s. [online]. Dostupné z: <https://h-union.cz/vanad-redoxova-baterie/>
- [18] Flywheel Energy Storage. AquaSwitch [online]. Dostupné z: <https://www.aquaswitch.co.uk/blog/flywheel-energy-storage/>

DIAGNOSTIKA PV MODULŮ RŮZNÝMI DRUHY TERMOKAMER

K. Jandová¹, M. Janda² a P. Vanýsek¹

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

² Ústav výkonové elektrotechniky a elektroniky, FEKT, VUT v Brně, Technická 10, 616 00 Brno, Česká Republika

Abstract

The aim of this paper is to introduce the different types of thermal cameras that are commonly used for example to detect defects in PV power plants. Thermal cameras are introduced on a PV plant that shows a drop in performance and the owner is unable to determine the cause. The focus on fault diagnosis using thermography is presented in detail in the paper. A comparison of several types of thermal imagers is presented and finally, which is suitable for detecting faults causing thermal changes is discussed. Important parameters for thermal imagers and the software that performs the final evaluation of the thermal images taken by the thermal imagers are also presented.

Úvod

Metodou termovizního měření lze zobrazit rozložení povrchových teplot na fotovoltaickém modulu. Tato analýza defektů je založena na detekování ztrátového tepla vznikajícího spotřebou vyrobené elektrické energie fotovoltaickými články. Ty pak generují menší proud než ostatní články panelu, a proto se neúčastní výroby energie. Produkovanou energii tedy spotřebovávají. Toto snížení proudu může být způsobeno vadou článku nebo částečným zastíněním plochy článku. I v případě krátkodobého zastínění článku lze detekovat zvýšení teploty. [1]

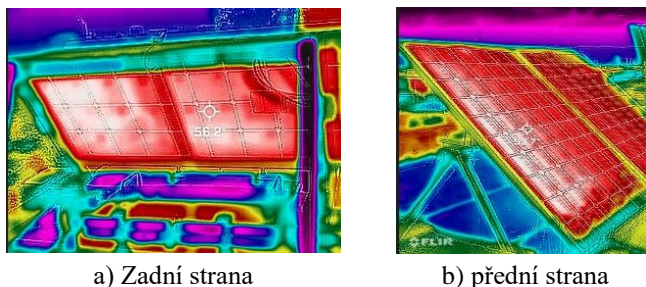
Vyrovňávání teplot je pozvolný proces a přesnost této metody tím může být velmi ovlivněna. Touto metodou je možné také detekovat ztrátové teplo vznikající na vodivých cestách nebo nadměrné zatěžování překlenovacích diod v přípojných krabicích. Díky tomu má metoda použití termokamery při detekci defektů na fotovoltaických modulech několik výhod. Na rozdíl od většiny ostatních metod, lze diagnostiku pomocí termokamery použít k analyzování již nainstalovaných, a do provozu uvedených modulů, bez nutnosti jejich odpojování. Další výhodou je rychlost prováděného měření. [1]

Termovizní diagnostika

Při diagnostice pomocí termokamery je důležité, aby bylo dosaženo minimální potřebné intenzity záření světelného toku. Proto je doporučována intenzita záření alespoň 700 W/m² [4].

Termovizní diagnostiku je možné aplikovat na FV modul z přední i zadní strany. Z přední strany zobrazuje termokamera zejména rozložení teplot na povrchu krycího skla panelu (viz. Obr. 1 a). Díky nízké emisivitě skla je tedy jeho diagnostika velmi obtížná. Sklo odráží ze svého povrchu tepelný tok emitovaný okolními objekty, a to může způsobit zobrazení nesprávné teploty. Aby se zabránilo zobrazování odražené teploty, je zapotřebí měření provádět pod úhlem 5 - 60°, tak aby se v odrazu nezobrazovaly zmíněné rušivé objekty.

U pozemních instalací lze provádět termovizní diagnostiku také ze zadní strany instalovaných fotovoltaických panelů (viz. Obr. 1 b). Na zadní straně může být naměřena vyšší teplota díky vyššímu tepelnému toku přes menší tepelný odpor zadní strany. Měření ze zadní strany minimalizuje rušivé vlivy okolních tepelných zdrojů. Výhodou je, že odrazivost zadní strany není tak vysoká jako odrazivost krycího skla na přední straně.



Obr. 1: Příklad výsledků analýz termografu při měření.

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

Způsob volby termokamery

Při výběru termokamery je důležité zvážit specifické požadavky aplikace a prostředí, ve kterém je kamera používána. Investice do kvalitní termokamery se vyplatí, protože přesné a spolehlivé měření teplotních rozdílů je klíčové pro efektivní diagnostiku a údržbu fotovoltaických systémů.

Vhodnou termokameru pro diagnostiku fotovoltaických panelů je vhodné volit s ohledem na následující parametry:

- **Rozlišení detektoru** - vyšší rozlišení poskytuje detailnější snímky, což je důležité pro identifikaci malých a jemných defektů. Doporučené minimální rozlišení je alespoň 320 x 240 pixelů, ale lepší kamery mohou mít rozlišení 640 x 480 pixelů nebo vyšší.
- **Teplotní citlivost** - Vyšší citlivost umožňuje detekovat menší teplotní rozdíly. Doporučené je mít citlivost méně než 0,1 °C.
- **Teplotní rozsah** - Typicky by rozsah měl být alespoň od -20 °C do 150 °C.
- **Přesnost měření** - Měla by být ± 2 °C nebo ± 2 % z měřené hodnoty.

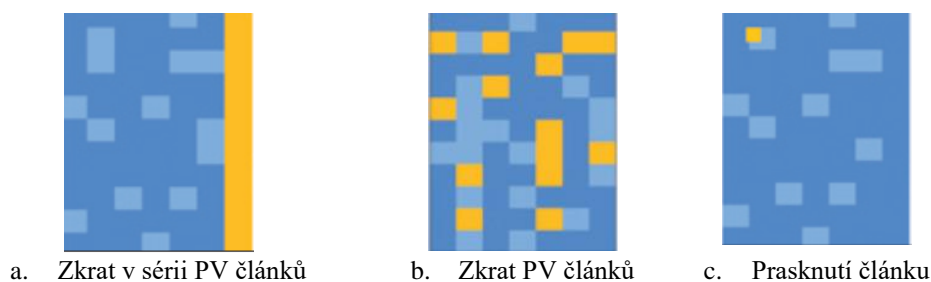
Pro diagnostiku PV panelů je možné použít například následující modely termokamer:

- FLIR - Series (např. FLIR T660, T640, I7, E95): Vysoké rozlišení, citlivost a široké teplotní rozmezí.
- Testo 885-2: Dobré rozlišení a citlivost, ergonomický design.
- FLUKE TiX560: Vyoce přesná a citlivá kamera s robustním designem.

Detekované poruchy PV panelů

Co se týká instalací fotovoltaických panelů, může docházet k různým poruchám, které mají vliv na funkci celé elektrárny. V mnoha případech jsou tyto nežádoucí stavy příčinou ohřevu částí panelů. Může se jednat o části ploch nebo lokální bodové ohřevy. Na základě tepelného zobrazení plochy jednotlivých panelů nebo celých elektráren, lze tyto poruchy najít, identifikovat a případně naplánovat opravu problémových částí. Druhy poruch, které lze zachytit a identifikovat pomocí termokamery (viz Obr. 2):

- **Hot Spots (Horká místa)** – jedná se o oblasti na povrchu PV panelů, které mají vyšší teplotu než okolí. Příčinou mohou být defektní články, mechanické poškození, stínění nebo vadné spoje. Tato porucha snižuje výkon panelů a může vést k trvalému poškození, pokud to není řešeno.
- **Popraskané články** - jednotlivé solární články, které nefungují správně. K tomu může dojít vlivem výrobní vady, stárnutí materiálu nebo poškození během instalace. Na základě toho se snižuje celkový výkon panelu, protože vadné články mohou ovlivnit výkon celé sekce.
- **Poruchy v elektrických spojkách a konektorech** – jde o místa, kde dochází k přehřívání v důsledku špatných elektrických spojů nebo konektorů. Tato porucha vzniká na základě např. špatné instalace nebo opotřebení. To může vést k přerušení obvodu nebo zvýšenému odporu, což snižuje efektivitu systému.
- **Stínění** – jedná se o oblasti na panelech, které jsou částečně zastíněné. K tomuto jevu dochází hlavně vlivem stínění od vegetace, budov nebo nečistot (prach, ptáčí trus). Vlivem těchto faktorů se snižuje výkon panelů, protože stíněné nebo znečištěné části produkují méně elektřiny.
- **Vadné bypass diody** - jedná se o bypass diody, které nefungují správně, což může způsobit přehřívání určitých částí panelu. Nejčastěji k tomu dochází na základě výrobních vad nebo selhání v důsledku přepětí. To může vést k lokálnímu přehřívání a snížení efektivitu panelů.

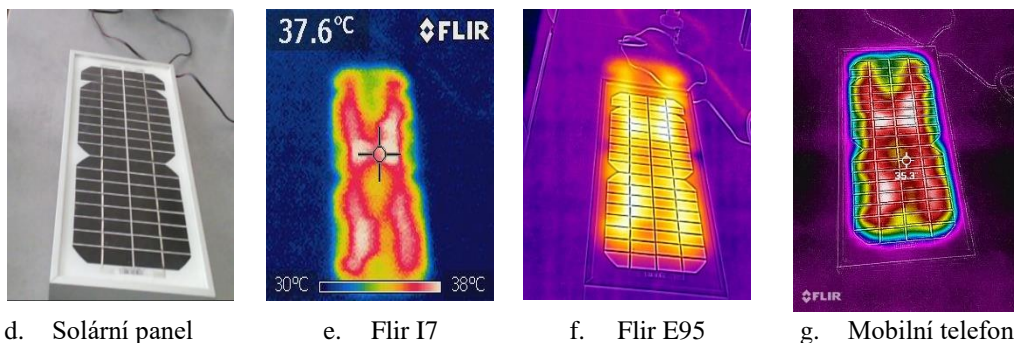


Obr. 2: Příklady termozobrazení různých poruch PV panelu [5].

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

Měření různými termokamerami

V rámci porovnání termokamer bylo provedeno měření fotovoltaického panelu pomocí tří přístrojů. K porovnání byly zvoleny dvě termokamery od firmy Flir v různých cenových relacích a doplňkové zařízení pro pořízení termografického snímku pomocí běžného mobilního telefonu. Rozdíly v kvalitě záznamu jsou zobrazeny na Obr. 3. Jak je patrné, jsou mezi jednotlivými snímky rozdíly, které jsou způsobeny hlavně rozlišením senzorů použitých přístrojů. Kromě toho má vliv na celkovou analýzu jednotlivých poruch i citlivost senzoru. Čím má termokamera větší citlivost, tím přesněji je možné lokalizovat jednotlivé poruchy, a je také možné je přesněji identifikovat.



Obr. 3: Záznamy PV panelů pořízené různými termokamerami.

Shrnutí výsledků

Použití termokamer pro diagnostiku fotovoltaických panelů umožňuje efektivní identifikaci různých poruch, jako jsou hot spots, popraskané články či špatné elektrické spoje. Vysoké rozlišení, citlivost a široký teplotní rozsah jsou klíčové parametry pro přesné měření a analýzu. Investice do kvalitních modelů termokamer, se vyplatí díky jejich schopnosti poskytovat detailní a spolehlivé výsledky. Správná diagnostika pomocí termokamer zvyšuje efektivitu údržby a životnost fotovoltaických systémů.

Poděkování

Tato práce byla podporovaná grantem Vysokého učení technického v Brně FEKT-S-23-8286.

Literatura

- [1] JANDOVÁ, K.; VANĚK, J.; Termovizní diagnostika vybraných fotovoltaických elektráren. In 37. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE. Vyškov: Česká elektrotechnická společnost, 2016. s. 58-61. ISBN: 978-80-02-02653-2.
- [2] VANĚK, J.; STRNADEL, J. Long time monitoring of heat distribution in photovoltaic module by the thermovision. In ECS Transaction. ECS Transactions. San Francisco, USA: ECS, 2014. p. 199-206. ISBN: 978-1-62332-031-7. ISSN: 1938-5862.
- [3] KADLEC M, VANĚK, J.; Analýza FV instalace termokamerou a zjištěné dopady metody na budoucí výkon, životnost, problémy. FF2014. Plzeň,.
- [4] STRNADEL, J.; GVRITISHVILI, R.; VANĚK, J. COMPARISON BETWEEN VISUAL AND THERMOVISION INSPECTION OF PV FIELD. In Proceedings of 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. Paris, France.: WIP, 2013. p. 3953-3956. ISBN: 3-936338-33-7.
- [5] Practical guide Thermography for photovoltaic plants. Online., s. 20. Dostupné z: https://www.buhl-bonsoe.dk/media/89733/testo_solcelleanlaeg_praktisk_guide_en.pdf. [cit. 2024-06-10].

EKOLOGIE RŮZNÝCH DRUHŮ VOZIDEL PROVOZOVANÝCH V ČESKÉ REPUBLICE

K. Jaško^{1,2} a V. Kutnar¹

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

2 Katedra elektrotechniky, FVT, Univerzita Obrany v Brně, Kounicova 65, 612 00 Brno, Česká republika

Abstract

This paper focuses on the ecology of vehicles with different types of propulsion and their impact on the environment. It examines how various types of propulsion, such as petrol, diesel, and electric vehicles, contribute to CO₂ emissions from transport within the Czech Republic. To determine the carbon footprint of these vehicles, it uses Life Cycle Assessment (LCA) analysis. Emission factors of individual emission sources within the life cycle of vehicles are selected on the basis of extensive research with regard to the production, operation and disposal of the examined vehicles within the Czech Republic. The calculations showed that battery electric vehicles produce 30% less greenhouse gas emissions over their lifetime in the Czech Republic than petrol-powered combustion vehicles and 26% less than diesel-powered combustion vehicles.

Úvod

Podle údajů Evropské unie představovala doprava v roce 2019 zhruba čtvrtinu všech emisí CO₂ v EU, přičemž osobní automobily se na těchto emisích podílely až 60,6 % [1]. Doprava je přitom jediný sektor, ve kterém se emise skleníkových plynů za poslední tři desetiletí zvýšily, a to o více než třetinu v porovnání s hodnotami z roku 1990. Aby bylo dosaženo klimatické neutrality v souladu s cíli Zelené dohody pro Evropu (COM/2019/640) je nutné do roku 2050 snížit emise skleníkových plynů z dopravy o 90 % oproti úrovním z roku 1990. Aktuální předpovědi však naznačují, že do roku 2050 dojde ke snížení emisí z dopravy pouze o 22 %, což je hodnota výrazně nižší než cíle stanovené v současných ambiciózních plánech Evropské unie [1].

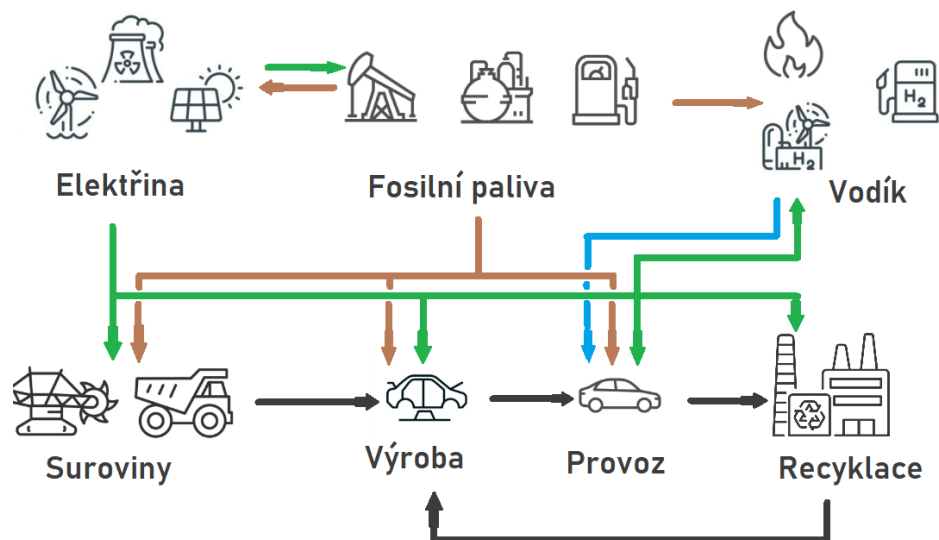
V současnosti jsou bateriová elektrická vozidla (BEV) a vodíková elektrická vozidla (FCEV) považována za bezemisní, a proto se v zájmu splnění cílů Zelené dohody usiluje o postupnou transformaci vozového parku všech zemí EU na tento typ vozidel. Tato vozidla jsou však brána jako bezemisní, protože podle současné legislativy se sledují pouze emise výfukových plynů. Pro dosažení skutečné klimatické neutrality však bude nutné sledovat a snižovat emise z celého životního cyklu vozidel.

Posouzení životního cyklu automobilů

Pro posouzení životního cyklu se používá analýza životního cyklu LCA (Life Cycle Assessment), která zohledňuje vliv produktu, procesu nebo služby na životní prostředí po celou dobu jejich životnosti (dle norem ISO 14040 a ISO 14044) [2]. Analýza LCA, která je v souladu s příslušnými normami, obvykle zahrnuje čtyři kroky: definice cílů a rozsahu studie, sestavení inventáře životního cyklu (soupis vstupů a výstupů), posouzení potenciálních environmentálních dopadů, a nakonec interpretaci a vyhodnocení výsledků analýzy. Cílem této práce je porovnat celkové emise skleníkových plynů (GHG emise) vyprodukované během celého životního cyklu vozidel s různými typy pohonu, které byly vyrobeny, provozovány a zlikvidovány v České republice (Cradle-to-Grave analýza). Kritériem pro porovnání jednotlivých vozidel v této práci je jejich uhlíková stopa vyjádřena v CO_{2-ekv} (GWP100).

Životní cyklus automobilu lze rozdělit do tří fází: výroba, provoz a likvidace vozidla na konci jeho životnosti. Posuzování uhlíkové stopy z výroby vozidla začíná těžbou a zpracováním surovin, jelikož již v této fázi dochází k produkci emisí. Z vytěžených surovin jsou vyrobeny jednotlivé komponenty, z kterých je následně vozidlo kompletně sestaveno. V rámci výroby jsou tak posuzovány energetické vstupy – elektřina a pohonné látky (viz Obr. 1). Následuje fáze provozu, která začíná těžbou energetických zdrojů, jejich přeměnou na palivo a transport na čerpací stanici. V této fázi se tak posuzuje i životní cyklus paliva neboli Well-to-Tank (WTT) emise. Fáze provozu končí spotřebou paliva k pohonu vozidla neboli Tank-to-Wheel (TTW) emisemi. Konečnou fází životního cyklu vozidla je jeho likvidace a recyklace. V této fázi je vozidlo převezeno na vrakoviště, kde je veškerý recyklovatelný a znovupoužitelný materiál demontován a shromážděn pro další využití. Zbylé nerecyklovatelné komponenty jsou poté zlikvidovány. V rámci konce životnosti analyzovaných vozidel se posuzuje energetická náročnost a návratnost při znovupoužití a recyklaci některých částí.

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE



Obr. 1: Životní cyklus posuzovaného vozidla – rozsah analýzy.

Emisní faktory v životním cyklu automobilů

Emise z výroby vozidel jsou do značné míry závislé na energetickém mixu spotřebované elektrické energie a materiálovém složení vozidla. Vzhledem k rozdílnému materiálovému složení a výrobnímu řetězci se emisní faktor (EF) z výroby vozidla může značně lišit a stanovit jeho přesnou hodnotu je komplikované. Stávající LCA analýzy proto používají různé aproximace a různé přístupy k stanovení EF výroby. Na základě rešerše desítek LCA analýz byla zvolena hodnota emisního faktoru podle Buberger a kol. (2022) [3], neboť tato studie využívá údaje přímo od evropského výrobce vozidel (Volkswagen). Na základě této studie byl tedy zvolen emisní faktor z výroby vozidla (bez baterie) roven **4,56 kgCO₂-ekv/kgvůz.** Výjimkou je vodíkové vozidlo, kterého emisní faktor zahrnuje výrobu vodíkových nádrží a baterie a je roven **5,34 kgCO₂-ekv/kgvůz.** Jelikož tento emisní faktor nezahrnuje emise z výroby baterie pro bateriové elektrické vozidlo a vodíkové vozidlo, je nutné stanovit samostatný emisní faktor pro výrobu baterie, nebo pro tento typ vozidel. Stejně jako v případě výroby vozidel je i v případě výroby baterií stanovení emisního faktoru komplikované a jeho hodnoty se mohou v jednotlivých studiích značně lišit. Z rozboru desítek odborných studií analyzujících dopad výroby baterií na životní prostředí byly vybrány hodnoty ze studie Emilsson a Dallöf (2017) [4]. Tato studie vychází z vlastního výzkumu doplněného o údaje z jiných studií a uvádí rozsah emisního faktoru 61-106 kgCO₂-ekv/kWh_{bat}, přičemž hodnota závisí na energetickém mixu elektriny použité při výrobě baterií (0 až 1 kgCO₂/kWh). Pro případ energetického mixu České republiky je emisní faktor výroby baterií roven **83,5 kgCO₂-ekv/kWh_{bat}.**

Pro stanovení emisních faktorů z provozní fázi byly zjištěny WTT a TTW emise u všech typů pohonů. Stanovení emisí z výroby a spotřeby benzínu je poměrně složité, jelikož závisí na mnoha faktorech, jako je např. způsob těžby ropy, metoda rafinace, oktanové číslo a hustota benzínu anebo dopravní řetězec. Výpočty proto vycházejí z emisních faktorů stanovených v práci Centra dopravního výzkumu pro Ministerstvo životního prostředí [5]. Z práce vyplývá, že za celý svůj životní cyklus vyprodukuje benzin (E5, 0,75 g/dm³) v České republice emise v hodnotě **2628,7 gCO₂-ekv/l** (Well-to-Wheel emise – WTW), přičemž 11 % tvoří WTT emise a 89 % TTW emise. V případě nafty (B7, 0,85 g/dm³) je WTW emisní faktor roven **3004,24 gCO₂-ekv/l.** WTT emise BEV byly stanoveny na základě dat z Energetického regulačního úřadu [6][7]. Vzhledem k velkému podílu uhelných elektráren na výrobě elektriny v České republice byl emisní faktor českého energetického mixu v roce 2022 roven 447,42 gCO₂-ekv/kWh. Po zohlednění ztrát z výroby a distribuce elektriny je emisní faktor z výroby elektriny pro pohon BEV roven **508,43 gCO₂-ekv/kWh** (pro rok 2022). Nicméně podle informací od Českého ministerstva průmyslu a obchodu se emisní faktor energetického mixu v České republice každoročně snižuje o průměrně **1,7 %**, a proto je nutné toto snižování ve výpočtech zohlednit. V případě vozidel BEV byly započteny také ztráty při samovybití a nabíjení. Na základě rešerše byly zvoleny poměrně vysoké hodnoty samovybití - **2 %** denně a ztrát z nabíjení – **15 %**. Emisní faktor výroby vodíku (WTT FCEV) je závislý zejména na způsobu produkce, typu zdrojové suroviny a použité energii. Podle Vodíkové strategie ČR převažuje v České republice výroba vodíku pomocí parciální oxidace těžkých kovů ropných frakcí, parního reformingu zemního plynu a elektrolýzou. Tento dokument stanovuje průměrný emisní faktor výroby vodíku v České republice na 16,356 kgCO₂-ekv/kgH₂ [8]. Také v případě vozidel FCEV byly započítány ztráty z přepravy a čerpání vodíku, které zvyšují emise WTT o 1,2455 kgCO₂-ekv/kgH₂. Výslední emisní faktor výroby vodíku v rámci ČR je teda roven **17,6015 kgCO₂-ekv/kgH₂.** Nezbytnou součástí provozu vozidla je také jeho údržba. Jelikož je složité určit přesné

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

emise z údržby vozidel a většina studií LCA tuto část provozních emisí ignoruje, nebudou emise z údržby v této práci zohledněny. Nepředpokládá se proto ani výměna trakčního akumulátoru po uplynutí záruční doby.

Průměrná doba provozní životnosti osobních vozidel v rámci EU se pohybuje v rozmezí 8 až 35,1 let, přičemž průměrná životnost v západoevropských zemích je 18,1 let a ve východoevropských zemích 28,4 let. Pro výpočet byla proto zvolena životnost **18 let** a celkový nájezd **200 000 km**. Po skončení provozní životnosti vozidla se z vozidla stává vrak a je nutné jej ekologicky zlikvidovat. V České republice se likvidace vraků řídí zákonem č. 542/2020 Sb. – Zákon o výrobcích s ukončenou životností. V jeho současné znění stanovuje, že nejméně 85 % z průměrné hmotnosti vozidel musí být zrecyklováno a opětovně použito nebo nejméně 95 % opětovně použito a využito (na základě směrnice 2000/53/EC). Tento zákon se vztahuje také na trakční baterie (dle směrnice 2006/66/ES) a pneumatiky. V případě baterií stanovuje povinnost recyklace ve výši 50 % průměrné hmotnosti odpadních baterií a akumulátorů (65 % pro olovené baterie). Na základě nařízení (EU) 2023/1542 však lze předpokládat, že recyklační účinnost se do roku 2030 zvýší v případě lithno-iontových baterií na 70 % (80 % pro olovené baterie). Existuje několik způsobů, jak přistupovat k emisím z recyklace. Některé studie berou v úvahu pouze uhlíkovou stopu energie spotřebované na samotný proces recyklace, jiné studie vypočítávají, kolik emisí se recyklací ušetří ve srovnání s těžbou nového materiálu. Jiné studie nezohledňují emise z recyklace vůbec z důvodu nedostatku relevantních dat. Převážná většina studií zohledňujících emise z recyklace však předpokládá současné metody recyklace pro výrobky, jejichž konec životnosti je plánován i na desítky let v budoucnu. Na základě rešerše byly proto pro výpočet použity vyšší hodnoty uspořené emisí. Na základě Buberger a kol. (2022) [3] byl zvolen negativní emisní faktor z recyklace vraků na **-3,52 kgCO₂-ekv/kg_{vůz}** a na základě studie Mohr a kol. (2020) byl stanoven emisní faktor z recyklace trakčních baterií na **-29 %CO₂-ekv/kWh_{bat}**.

Výpočet a diskuze dosažených výsledků

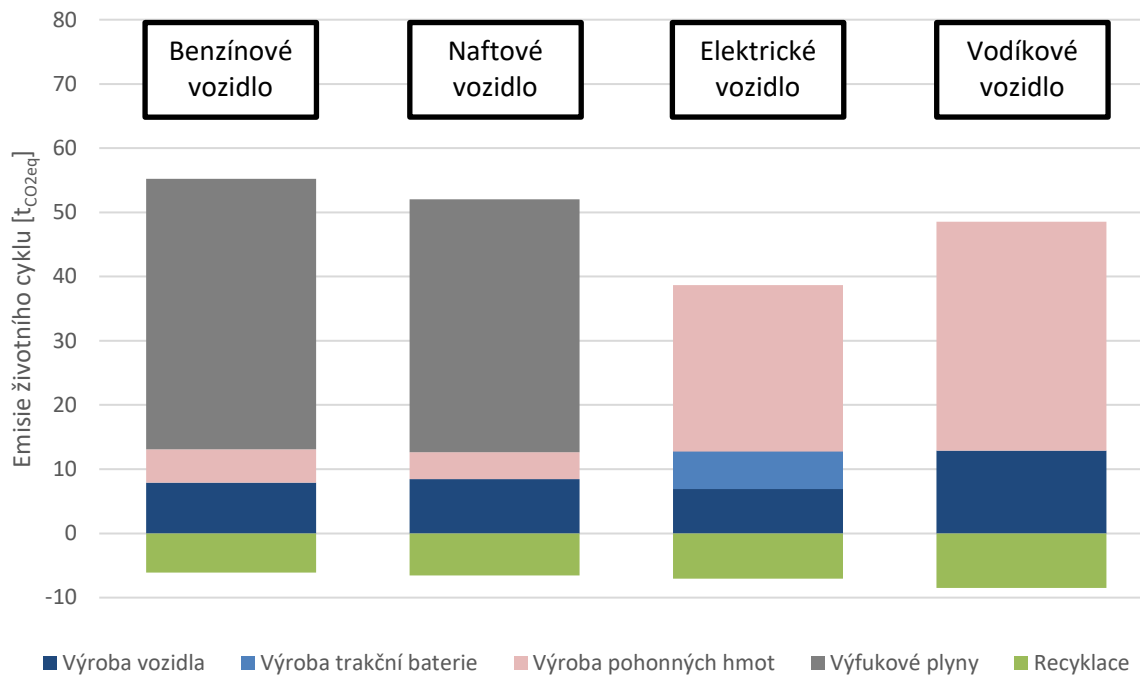
Pro účely výpočtu byla vybrána vozidla vyšší střední třídy (segment D), které sdílejí společnou platformu, řadu dílů a část dodavatelského řetězce. Z technických listů těchto vozů byli odečteny základní hodnoty potřebné pro výpočet (viz Tab. 1).

Tab. 1: Základní údaje o analyzovaných vozidlech.

	Benzín	Nafta	Elektřina	Vodík
Pohotovostní hmotnost vozidla [kg]	1733	1855	2065	2415
Hmotnost bateriového modulu [kg]	0	0	550 (NMC811)	44,5 (NiMH)
Kapacita baterie (celková) [kWh]	-	-	70,2	1,24
Spotřeba	l/100 km	l/100 km	kWh/100 km	kg/100 km
	7,2	5,8	17,25	0,81
Dojezd [km]	771 - 867	967 - 1073	406 - 482	650

Na základě vypočtených hodnot je zřejmé, že největší uhlíkovou stopu zanechá po dobu své životnosti vozidlo s benzinovým motorem, dále vozidlo s naftovým motorem, vozidlo s vodíkovým motorem, a nakonec bateriové elektrické vozidlo (viz Obr. 2). Benzinové vozidlo vyprodukuje za dobu své životnosti až **55,2 tCO₂-ekv**, z nichž až 76,26 % tvoří výfukové plyny. Vozidlo se vznětovým motorem je na tom o něco lépe s **52 tCO₂-ekv** celoživotních emisí, z nichž 75,7 % tvoří výfukové plyny. U vozidel FCEV i BEV vzniká stejně jako u spalovacích vozidel nejvíce emisí v provozní fázi. Celkové emise vyprodukované FCEV činí **48,5 tCO₂-ekv**, z toho 73,4 % připadá na výrobu vodíku. V případě vozidel BEV činí celkové emise **38,7 tCO₂-ekv**, přičemž 67 % připadá na nepřilíš ekologickou výrobu elektřiny v České republice a 15,15 % na výrobu trakční baterie. Navzdory předpokladu ročního snižování emisního faktoru výroby elektřiny o 1,7 % bylo za celou dobu životnosti BEV vyprodukováno téměř 26 tCO₂-ekv pouze na jeho pohon.

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE



Obr. 2: Celkové emise životního cyklu různých typů vozidel vyšší střední třídy.

Shrnutí výsledků

Z výsledků je zřejmé, že naprostá většina emisí z dopravy pochází z výfukových plynů ze spalovacích vozidel. BEV a FCEV jsou v současnosti považována za bezemisní vozidla, protože během provozu neprodukují žádné emise výfukových plynů, nicméně při započtení všech emisí vyprodukovaných během celého životního cyklu nejsou tato vozidla ani zdaleka bez emisí. Vezmeme-li v úvahu celoživotní uhlíkovou stopu, jsou elektromobily pouze o 30 % ekologičtější ve srovnání s benzínovými vozidly a o 26 % v porovnání s naftovými vozidly. Pro srovnání, vozidla na vodík jsou o 13 % šetrnější k životnímu prostředí než vozidla na benzin a pouze o 7 % šetrnější než vozidla na naftu. Je zřejmé, že pokud chce Evropská unie dosáhnout klimatické neutrality do roku 2050, nebude stačit pro snížení emisí z dopravy pouze nahradit vozový park údajně bezemisními vozidly. Pro dosažení ambiciózních cílů Evropské unie bude nejvýhodnější přejít na BEV a zejména snížit emise z výroby elektřiny pomocí nízkoemisních a obnovitelných zdrojů elektrické energie.

Poděkování

Publikace vznikla za finanční podpory projektu specifického výzkumu na Vysokém učení technickém v Brně (FEKT-S-23-8286) a institucionální podpory Ministerstva obrany ČR.

Literatura

- [1] Emise CO₂ z aut: fakta a čísla (infografika). Zpravodajství Evropský parlament [online]. 2019. Dostupné z: <https://www.europarl.europa.eu/news/cs/headlines/society/20190313STO31218/emise-co2-z-aut-fakta-a-cisla-infografika>
- [2] QUIST, Zazala. Life Cycle Assessment (LCA) - Complete Beginner's Guide [online]. 2023. Dostupné z: <https://ecochain.com/knowledge/life-cycle-assessment-lca-guide/>
- [3] BUBERGER, Johannes, Anton KERSTEN, Manuel KUDER, Richard ECKERLE, Thomas WEYH a Torbjörn THIRINGER. Total CO₂-equivalent life-cycle emissions from commercially available passenger cars. Renewable and Sustainable Energy Reviews [online]. 2022, 159. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2022.112158
- [4] EMILSSON, Erik a DALLÖF, Lisbeth. Lithium-Ion Vehicle Battery Production: Status 2019 on Energy Use, CO₂ Emissions, Use of Metals, Products Environmental Footprint, and Recycling. Swedish Environmental Research Institute IVL, 2017.
- [5] Analýza životního cyklu fosilních motorových paliv a biopaliv pro tvorbu koncepčních dokumentů zavedení daně z CO₂ v oblasti mobilních zdrojů znečišťování [online]. Praha: Ministerstvo životního prostředí, 2011.

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

- [6] Čtvrtletní zpráva o provozu elektrizační soustavy ČR za IV. čtvrtletí 2022 [online]. 2023. Praha: Energetický regulační úřad. Dostupné z: <https://eru.gov.cz/ctvrtletni-zprava-o-provozu-elektrizacni-soustavy-cr-za-iv-ctvrtleti-2022>
- [7] AR5 Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change: Annex III: Technology-specific Cost and Performance Parameters [online]. Geneva, Switzerland: IPCC, 2014. Dostupné z: https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/ipcc_wg3_ar5_annex-iii.pdf
- [8] Vodíková strategie České republiky. 2021. Ministerstvo průmyslu a obchodu. Dostupné z: https://www.mpo.cz/assets/cz/rozcestnik/pro-media/tiskove-zpravy/2021/7/3VL-03-Vodikova-strategie_v030b.pdf.
- [9] HELD, Maximilian, Nicolas ROSAT, Gil GEORGES, Hermann PENGG a Konstantinos BOULOCHOS. Lifespans of passenger cars in Europe: empirical modelling of fleet turnover dynamics. European Transport Research Review [online]. 2021, 13(1). ISSN 1867-0717. Dostupné z: doi:10.1186/s12544-020-00464-0
- [10] MOHR, Marit; PETERS, Jens F.; BAUMANN, Manuel a WEIL, Marcel. Toward a cell-chemistry specific life cycle assessment of lithium-ion battery recycling processes. Online. Journal of Industrial Ecology. 2020, roč. 24, č. 6, s. 1310-1322. ISSN 1088-1980. Dostupné z: <https://doi.org/10.1111/jiec.13021>.

Li-ION AKUMULÁTORY PRO MOBILNÍ APLIKACE

T. Kazda¹

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

Abstract

The production of Li-ion batteries is becoming one of the key industries worldwide. Worldwide production is growing very rapidly and about 3/4 of the batteries are used for the automotive industry. Within a few years, it will be necessary to significantly increase recycling capacity in order to be able to process the growing amount of waste batteries. These needs reflect the increasing processing capacities in EU and also the new EU legislation.

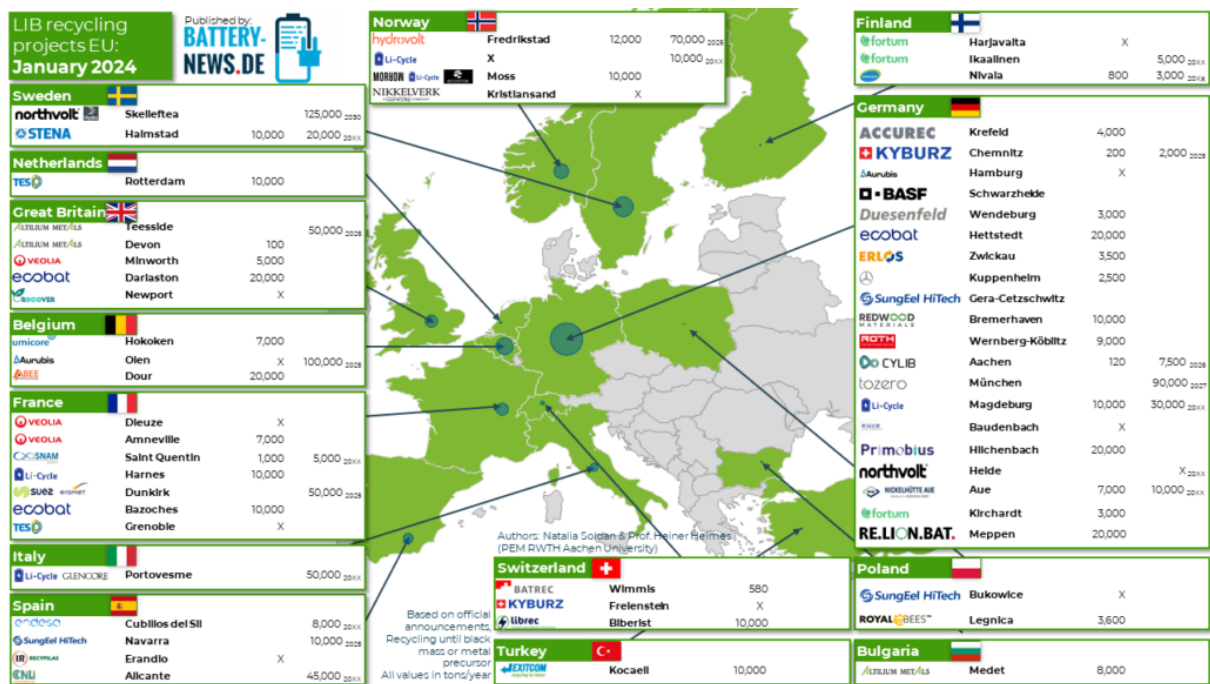
Úvod

Výroba Li-ion akumulátorů je jedním z nejrychleji rostoucích a do budoucna nejvýznamnější světových odvětví. Li-ion akumulátory postupně pronikaly do různých odvětví, přičemž jejich první velký boom nastal s rozvojem mobilních telefonů a notebooků asi od roku 2000, jehož vrchol nastal okolo roku 2010. Od tohoto roku docházelo k nárůstu podílu baterií pro elektromobilitu, které jsou od roku 2015 největší oblastí průmyslu, kde se Li-ion akumulátory používají, přičemž v současnosti tvoří Li-ion akumulátory pro automobilový průmysl více jak 70% jejich celosvětové výroby. Do roku 2030 se předpokládá že kapacita továren na Li-ion akumulátory bude dosahovat až 1000 GWh. Jen pro představu o jak velký nárůst produkční kapacity se jedná v roce 2000 byla celosvětová kapacita produkce Li-ion akumulátorů 2 GWh. [1]

Recyklační kapacity a recyklační procesy

S rostoucí kapacitou výroby je nezbytné, aby docházelo k rozvoji recyklačních kapacit po celé EU. V současnosti se v rámci EU nachází řada projektů, které jsou již v provozu, nebo jsou ve fázi příprav či jsou plánovány v dlouhodobém horizontu. Přehled projektů je zobrazen na Obr.1. [2] Tyto recyklační kapacity uvedené u jednotlivých firem však nelze sčítat, jelikož samotný recyklační proces můžeme dělit na několik kroků. Prvním krokem jsou takzvané kolektivní systémy jako je v ČR například Ecobat. Tyto kolektivní systémy se starají o sběr akumulátorů v rámci jednotlivých zemí a následně akumulátory třídí podle typů a předávají k dalšímu zpracování dalším firmám. V následujících firmách pak dochází k dalšímu kroku recyklace. V akumulátory jsou deaktivovány a následně zpracovány do podoby hliníkových a měděných folií, oceli, zbytků plastů a materiálu, který se nazývá black mass. Black mass je pak směs anodových a katodových materiálů s menším množstvím zbytků ať už kovů tak plastů. Právě v black mass se nachází veškeré cenné kovy jako je Li, Co, Ni a další v Li-ion bateriích používané materiály jako je Mn, Fe či grafit. Po tomto kroku, který můžeme nazvat mechanickou částí recyklace následuje krok finální recyklace, který můžeme rozdělit na dva procesy prvním je klasická cesta pyrometalurgie, kdy dochází k roztavení materiálů při vysokých teplotách, což vede k ztrátě velkého množství materiálů a získávají se pouze drahé materiály jako Co, Ni, Cu přičemž například Li končí ve struse. Další metodou je pak metoda hydrometalurgie, kdy jsou z black mass louženy jednotlivé kovy a pomocí například flotace oddělován grafit. Tato metoda má mnohem vyšší účinnost, avšak je pro ni nezbytné přesné nastavení podle typu použitých materiálů, je tedy nezbytné naprosto přesné třídění akumulátorů do jednotlivých skupin. [2] [3]

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE



Obř. 1: Mapa aktuálních a plánovaných recyklačních projektů v EU [2].

Legislativní rámec

Recyklace je nezbytnou částí hodnotového řetězce výroby Li-ion akumulátorů pro dosažení jejich udržitelnosti a circularity. V případě Li-ion akumulátorů je pak zcela stěžejní také vytvoření co největší nezávislosti EU na dodavatelských řetězcích ze třetích zemí a recyklace tomuto cíli může výrazně pomoci. Z tohoto důvodu byla v loňském roce schválena nová legislativa zaměřena na úpravu současných recyklačních cílů. V současnosti je definována minimální recyklační účinnost u Li-ion akumulátorů na úrovni zpětného získání 50 % původní hmotnosti. Tento limit se bude od začátku roku 2026 zvyšovat na 65 % a následně od počátku roku 2031 na 70 %. Tato nová evropská legislativa nastavuje nově také recyklační účinnosti jednotlivých materiálů. Od roku 2028 bude nastavena recyklační účinnost pro Co, Ni a Cu na úrovni 90 %. V případě Li je recyklační účinnost od roku 2028 nastavena na úrovni 50 %. Od roku 2031 by pak mělo dojít ke zvýšení recyklační účinnosti u lithia na úroveň 70 %. Finální cíle legislativy z pohledu recyklační účinnosti pro jednotlivé prvky jsou definovány od počátku roku 2032 kdy v případě Co, Ni a Cu bude muset recyklační účinnost dosahovat přinejmenším 95 % a v případě Li přinejmenším 80 %. Tato legislativa se bude dotýkat veškerých akumulátorů s kapacitou nad 2 kWh. Tedy jak akumulátorů používaných v automobilových aplikacích, tak v aplikacích stacionárních. Nová legislativa k recyklaci Li-ion akumulátorů se nově týká také i výrobců nových akumulátorů, jelikož nově stanovuje nejen recyklační účinnosti, ale také minimální množství materiálů, které musí být použity v nově vyrobených akumulátorech. Od roku 2031 tak bude v nově vyrobených akumulátorech nezbytné využít minimálně 16 % Co, 6 % Li a 6 % Ni z recyklátu, pakliže budou tyto materiály v akumulátoru obsaženy. K dalšímu zpřísnění tohoto nastavení dojde v roce 2036, kdy by množství materiálů získaných z recyklátu mělo dosahovat v případě Co 26 % v případě Li 12 % a v případě Ni 16 %. Této nové legislativy se také dotýká nový bateriový pas, ve kterém bude evidováno, z jakých materiálů se vyrobené Li-ion akumulátory skládají a z jakých zdrojů byly získány a na konci jejich životnosti se do něj zapíše kde a jak byly recyklovány. [4]

Závěr

Nová EU legislativa bude klást velké nároky na nárůst recyklačních kapacit a současně bude nezbytné revidovat použité metody pro recyklaci, které jsou v provozu u už zavedených recyklátorů. V případě pyrometalurgické metody nebude možné plnit přísnější požadavky jak z pohledu celkové účinnosti, tak účinnosti pro jednotlivé prvky. To povede k rozvoji hydrometalurgických metod recyklace, které jsou však výrazně náročnější na technologická řešení a současně dražší z pohledu investic potřebných k jejich realizaci. Současně dojde k dalšímu rozvoji nových ještě efektivnějších metod recyklace, jako je recyklace přímá. Evropská legislativa by měla do budoucna současně vést k značnému navýšení lokálních zdrojů materiálů potřebných pro výrobu akumulátorů, které v EU nejsou dostupné ve velkém množství jako je Li, Co nebo Ni. Využívání recyklovaných materiálů současně povede ke snížení CO₂ stopy z výroby akumulátorů a tím snížení CO₂ stopy celé v EU vyráběné e-mobility.

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

Poděkování

Publikace vznikla za finanční podpory projektu specifického výzkumu na VUT (č. FEKT-S-23-8286).

Literatura

- [1] PILLOT, Christophe. The rechargeable battery market and main trends 2020-2030. In: Avicenne [online]. 2021 [cit. 2024-06-10]. Dostupné z: <https://www.avicenne.com/pdf/The%20Rechargeable%20Battery%20Market%20and%20Main%20Trends%202020%20%E2%80%93%202030%20C%20Pilot%20Presentation%20at%20BATTERIES%202021%20Lyon%20France%20September%202021.pdf>
- [2] Europe expands recycling of lithium-ion batteries: Focus on capacity development, demand analysis and market players. In: Fraunhofer Institute for Systems and Innovation [online]. 2023 [cit. 2024-06-10]. Dostupné z: <https://www.isi.fraunhofer.de/en/blog/themen/batterie-update/recycling-lithium-ionen-batterien-europa-kapazitaeten-bedarf-akteure-markt-analyse.html>
- [3] BAUM, Zachary J., Robert E. BIRD, Xiang YU a Jia MA. Lithium-Ion Battery Recycling—Overview of Techniques and Trends. ACS Energy Letters. 2022, 7(2), 712-719. ISSN 2380-8195. Dostupné z: doi:10.1021/acsenergylett.1c02602
- [4] EUROPEAN UNION. NAŘÍZENÍ EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY (EU) 2023/1542 ze dne 12. července 2023 o bateriích a odpadních bateriích, o změně směrnice 2008/98/ES a nařízení (EU) 2019/1020 a o zrušení směrnice 2006/66/ES. In: . 2023, s. 117.

PREPARATION OF BATTERY SAMPLES FOR SCANNING ELECTRON MICROSCOPE ANALYSIS

O. Klvač^{1,2}, T. Kazda¹ a D. Trochta^{1,2}

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

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

Abstract

This conference paper describes methods of preparing battery samples using the Broad Ion beam polishing (BIB) technique. Firstly, a battery is described as a system of individual layers and interfaces, for which the scanning electron microscopy (SEM) method, although suitable, will not provide sufficient information without proper sample preparation. One possibility is to create cross-sections using BIB technique. This paper describes the specifics of BIB method applied for battery samples.

Úvod

Od elektrochemických zdrojů proudu požadujeme vysokou energetickou hustotu, dlouhou životnost a odolnost vůči vnějším vlivům. Li-ion baterie splňují požadavky většiny současných aplikací, což z nich činí nejrozšířenější typ akumulátoru. S časem však rostou nároky spojené s ještě vyšší energetickou hustotou, ekologií, cenou a roli hrají navíc omezené zásoby vstupních surovin, zejména niklu a kobaltu. Proto je snahou začít využívat nové materiály, jako jsou síra, křemík, vysokonapěťové spinely a další, které by na tyto výzvy reagovaly [1–4].

Ačkoli dlouhou dobu víme, že jsou tyto materiály elektrochemicky aktivní a zmíněné požadavky mohou splňovat, nejsou dosud komerčně využívány, především kvůli nestabilitě takového systému, která má celou řadu příčin (rozpuštění materiálu, nízká vodivost, velká expanse spojená s mechanickým namáháním elektrod a další). Cílem je tyto mechanismy popsat, pochopit a poté vyvinout řešení omezující jejich negativní dopady. Pro tyto účely je jednou z univerzálních analytických metod SEM spolu s přidruženými metodami, jako je EDS [3-6].

Bateriový systém je soustavou mnoha vrstev a rozhraní. Základem je soustava anoda, katoda a separátor napuštěný elektrolytem, případně tuhý elektrolyt slučující funkci těchto dvou komponent. Elektroda samotná je složena z Al či Cu proudového kolektoru a vrstvy elektroaktivního materiálu, někdy nanosená ve více vrstvách s různou porézností. Proudový kolektor může být potažen například vrstvou grafitu pro zlepšení vodivosti a elektrochemické stálosti, elektroda nebo separátor pak na svém povrchu může obsahovat vrstvu Al_2O_3 pro zlepšení mechanických vlastností. Separátor samotný může být soustavou více materiálů, například polyethylen + polypropylen. Během provozu baterie dochází k růstu dalších vrstev – SEI vrstva na rozhraní aktivní materiál/elektrolyt, růst lithných dendritů nebo vylučování kovů a jejich následná depozice na povrchy [7-9].

Z uvedených faktů je zřejmé, že prosté skenování vzorku v SEM z povrchu je v řadě případů nedostatečné, protože neumožňuje vidět vnitřní vrstvy a jejich rozhraní. Z tohoto důvodu je nutné zkoumat materiály v řezu. Tento konferenční příspěvek se zaměřuje právě na přípravu řezů pomocí techniky BIB, diskutuje její význam a specifika pro bateriové vzorky.

Příprava vzorku pomocí iontového odprašování

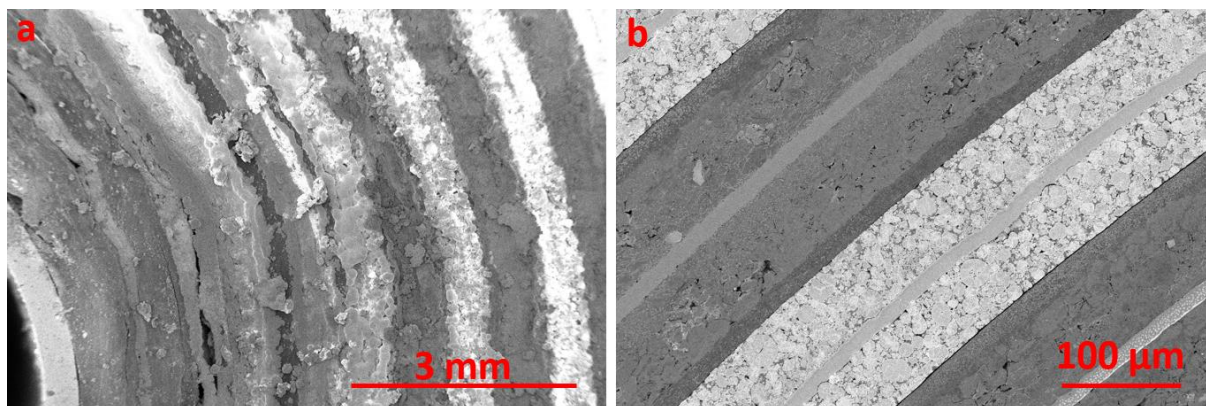
Iontové odprašování je technika využívající kinetickou energii nabitých částic (iontů) k odstraňování materiálu v místě dopadu. Narozdíl od mechanického broušení nedochází u iontového odprašování ke smykovému tření spojenému se vznikem rýh a vzniklá amorfní vrstva na nově vzniklém povrchu je velmi tenká (za předpokladu dodržení řady podmínek uvedených dále). Vzhledem k náchylnosti bateriových materiálů na mechanické namáhání je v řadě případů pomocí mechanických technik nemožné vytvořit řez, který by umožnil správnou analýzu vzorku, může však sloužit jako předpříprava.

Základními technikami využívajícími iontové odprašování jsou Focused Ion Beam (FIB) a BIB. FIB umožňuje přesně určit místo dopadu svazku a odprašovat materiál na konkrétním místě, nicméně proud svazku je v porovnání s BIB malý a proces je výrazně pomalejší. Na přípravu řezu elektrodou případně celou baterií je tedy BIB vhodnější. Proces odprašování pomocí BIB lze rozdělit na povrchové leštění (SP) a oprašování v řezu (CP) [9].

V případě SP dopadá iontový svazek pod úhlem (typicky $3-10^\circ$) na rovný povrch – baterie v řezu případně elektroda z povrchu. U baterie v řezu je nutná fixace struktury buď v epoxidu, svorce, nebo ve vlastním pouzdře (typicky kovové pouzdro cylindrického článku) a následné předleštění mechanicky (Obr. 1a).

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

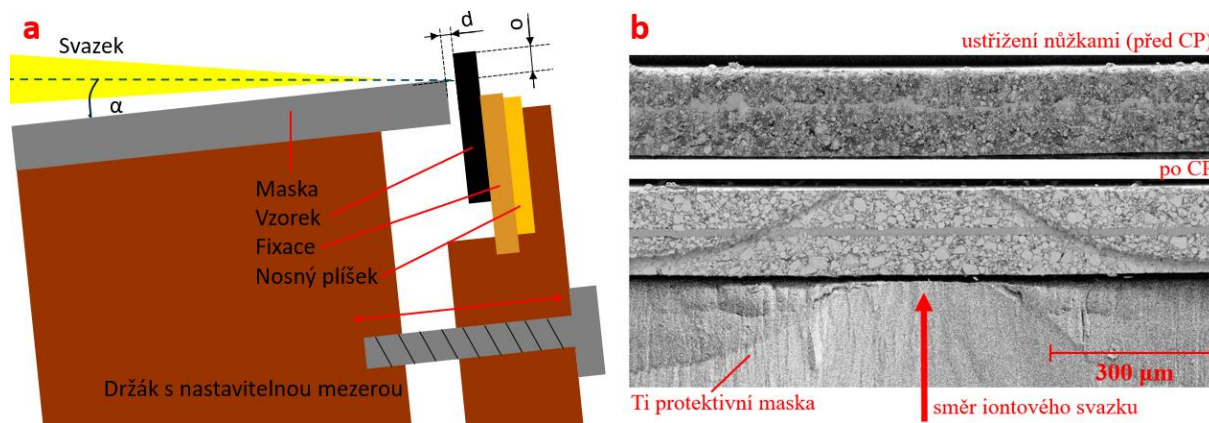
Takto předpřipravený vzorek je poté nalepen na držák. Lepidlo musí být odolné změnám teploty a být tepelně vodivé. V případě řezů celou strukturou není výjimkou kryogenní chlazení jako protekce tavení separátoru. Důležité je nastavení správné výšky, aby iontový svazek dopadal na střed vzorku. Možný výsledek je na Obr. 1b.



Obr. 1: SP řez článkem 18650; po mechanickém broušení (a); následně po BIB leštění (b).

CP využívá protektivní masku, za kterou je vzorek umístěn v mírném přesahu (Obr. 2a). Tato část je postupně odprášena a vzniká nový povrch z Gaussovským profilem (vyplývá z intenzity svazku, Obr. 2b). Postup přípravy je náročnější a silně ovlivňuje výsledek.

Prvním krokem je stříhání, případně řezání nebo sekání vzorku. Cílem je vytvořit pravouhloú hranu s minimální hloubkou poškození (praskliny, odloupený materiál). Výška přesahu musí odpovídat minimálně hloubce poškození, zároveň se ale s výškou exponenciálně zvětšuje čas potřebný k přípravě. Důležité je také nastavení mezery od masky d . Velká vzdálenost vytvoří neostrou hranu, příliš malá mezera způsobí velký nános redepozice, kontakt s maskou zase silně tepelně namáhá vzorek. Přesah i i vzdálenost musí být paralelní ve vztahu hrany/povrchu masky a vzorku. K tomu slouží celý mechanický systém a soustava nalepených plíšků tvořících fixaci a nosný plíšek. Dalšími parametry jsou napětí a proud svazku související jak s dobou leštění, tak radičním poškozením a tepelným ohřevem. Úhel dopadu alfa je přímo úměrný rychlosti, ale také množství tzv. záclon (curtaining artefakt). Během leštění je celý systém horizontálně střídavě nakláněn (tzv. rocking/oscilace) pro redukci záclon.



Obr. 2: Schematický náčrt nastavení vzorku při CP, řez, pohled z boku (a); příklad vyleštěné oblasti po CP v porovnání s nevyleštěným vzorkem po ustřížení nůžkami, pohled shora (b).

Shrnutí

SEM je vhodnou metodou pro studium procesů v Li-ion bateriích, nicméně z pohledu na akumulátor jako soustavu jednotlivých vrstev a rozhraní je nutná její kombinace s BIB. Příprava bateriových vzorků pomocí BIB má svá specifika a postupy přípravy, které jsou dále řešeny v rámci konferenčního příspěvku.

Poděkování

Tato práce je podporovaná grantem č. FEKT-S-23-8286 Vysokého učení technického v Brně. Práce je vyvíjena ve spolupráci s Thermo Fisher Scientific Brno.

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

Literatura

- [1] Y. Liang et al., InfoMat, 1, 6-32 (2019)
- [2] H. -J. Kim et al., Electronics, 9 (2020)
- [3] G. Q. Liu et al., Journal of Solid State Electrochemistry, 14, 2191-2202 (2010)
- [4] M. Rana et al., Energy Storage Materials, 18, 289-310 (2019)
- [5] C. D. Rahn, Battery systems engineering, John Wiley & Sons Ltd., Publication, Chichester, West Sussex, United Kingdom, (2013)
- [6] C. Lin et al., Journal of Chemistry, 2015, 1-11 (2015)
- [7] T. Waldmann et al., Journal of The Electrochemical Society, 163, A2149-A2164 (2016)
- [8] A. Schilling et al., Journal of The Electrochemical Society, 166, A5163-A5167 (2018)
- [9] Kovachev et al., Batteries, 5 (2019)
- [10] P. Blažek et al., ECS Transactions, 105, 69-76 (2021)

TEPLOTNÍ ZMĚNY PŘI CYKLOVÁNÍ OLOVĚNÉHO AKUMULÁTORU

P. Křivík

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

Abstract

The paper deals with the study of temperature changes inside the battery during discharging and charging at different ambient temperatures. For this reason, 2 temperature sensors were placed in the battery and the temperature changes inside the battery during cycling were measured. It was found that, in addition to the discharge and charge current, the temperature changes are influenced by the ambient temperature.

Úvod

Tepelné změny v olověném akumulátoru během vybíjení a nabíjení jsou ovlivněny konstrukcí článku, jeho stářím a zejména způsobem cyklování. Mají vliv na užité vlastnosti elektrochemických systémů a ovlivňují jak kapacitu, tak i životnost článků olověného akumulátoru.

Problematikou tepelných změn v článku olověného akumulátoru se zabývalo několik autorů, často s protichůdnými výsledky [1-7]. Pro správné určení tepelných změn článku olověného akumulátoru je potřeba počítat se všemi příspěvky jednotlivých druhů tepel. Jedná se o teplo vznikající vlivem elektrochemických reakcí, teplo vznikající vlivem ohmických a polarizačních ztrát (Jouleovo teplo) a teplo, které se ztrácí kontaktem s okolním prostředím.

Teplo vzniklé vlivem elektrochemické reakce se počítá podle vzorce:

$$Q_R = -\frac{T\Delta S}{nF}It = -U_R It \quad (1)$$

kde T je teplota (298,15 K), ΔS změna entropie příslušné elektrochemické reakce s jednotkou [$\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$], n je počet elektronů vyměněných během reakce (pro vybíjecí reakci článku olověného akumulátoru $n = 2$), F je Faradayova konstanta (96485 Asmol^{-1}), I je elektrický proud [A], t je vybíjecí čas [s] a U_R je reverzibilní napětí reakce [V]. Pro olověný akumulátor je reverzibilní napětí vybíjecí reakce

$$U_R = \frac{T\Delta S}{nF} = 0,057 \text{ V} \quad (2)$$

U nabíjecí reakce je tato hodnota záporná.

Z rovnice 1 a 2 je vidět, že vybíjecí reakce je endotermická a přispívá k ochlazení a nabíjecí reakce exotermická a přispívá k ohřevu akumulátoru.

Jouleovo teplo je úměrné změně napětí způsobené průchodem proudu podle rovnice:

$$Q_J = \Delta U It = (U - U^0) It \quad (3)$$

kde U je aktuální napětí a U^0 je napětí ve stavu stání.

ΔU zahrnuje změnu napětí způsobenou průchodem proudu vnitřním ohmickým odporem elektrod i elektrolytu a zároveň i přepětím na elektrodách.

Při vybíjení lze Jouleovo teplo vypočítat ze vztahu:

$$Q_J = R_V I^2 t \quad (4)$$

kde R_V je vnitřní odpor článku [Ω]. Při nabíjení se počítá z polarizačního odporu R_P :

$$R_P = \frac{(U - U^0)}{I} \quad (5)$$

Jouleovo teplo bude vždy při vybíjení i nabíjení kladné, přispívá tedy k ohřevu akumulátoru.

Při nabíjení je třeba počítat i s elektrolýzou vody, která se začne významněji projevovat při nabíjení po překročení napětí na článku 2,4 V a postupně v závěru nabíjení bez napěťového omezení se stává dominantní reakcí.

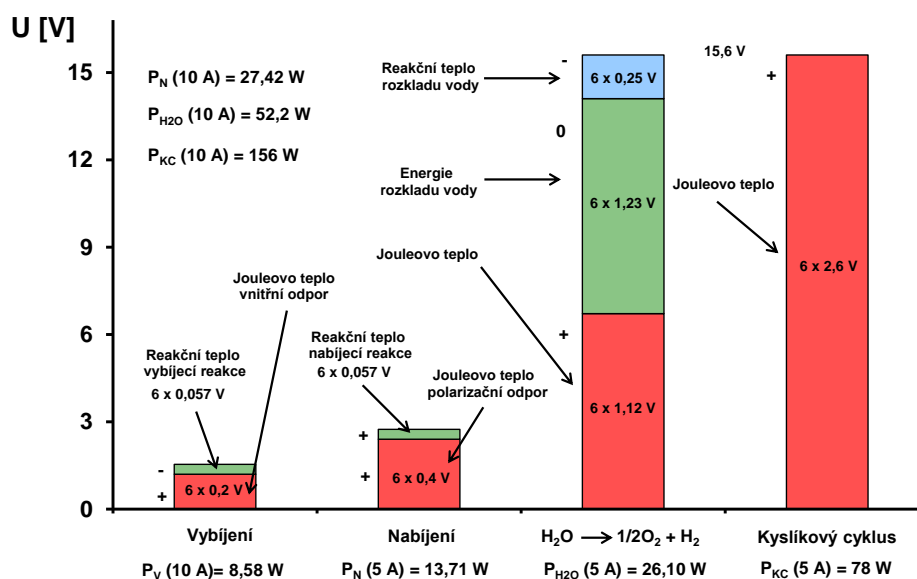
45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

Energie potřebná pro rozklad vody uniká z článku ve formě vytvořeného plynu. Tato energie se skládá ze dvou složek:

1. Energie rozkladu vody, tj. nabíjecí proud $\times 1,23$ V.
2. Energie spotřebovaná vlivem elektrochemické reakce rozkladu vody, která způsobuje ochlazování článku ($U_R = 0,25$ V).

Zbylá energie určená k nabíjení se generuje ve formě Jouleova tepla a ohřívá akumulátor.

Pokud je v článku nastartován při nabíjení kyslíkový cyklus, kyslík vznikající na kladné elektrodě putuje přes volné kanálky v AGM separátoru a reaguje se zápornou elektrodou, kterou vybíjí. V článku tedy při kyslíkovém cyklu probíhají reakce vzniku kyslíku na kladné elektrodě, reakce kyslíku na záporné elektrodě, kdy olovo reaguje s kyslíkem za vzniku síranu olovnatého a nabíjecí reakce na záporné elektrodě. Tyto tři reakce se vzájemně kompenzují, suma těchto reakcí je nulová a veškerá energie dodávaná do akumulátoru je přeměněna v teplo.



Obr. 1: Tepla generovaná při vybíjení, nabíjení, elektrolyze vody a kyslíkovém cyklu 12 V olověného akumulátoru.

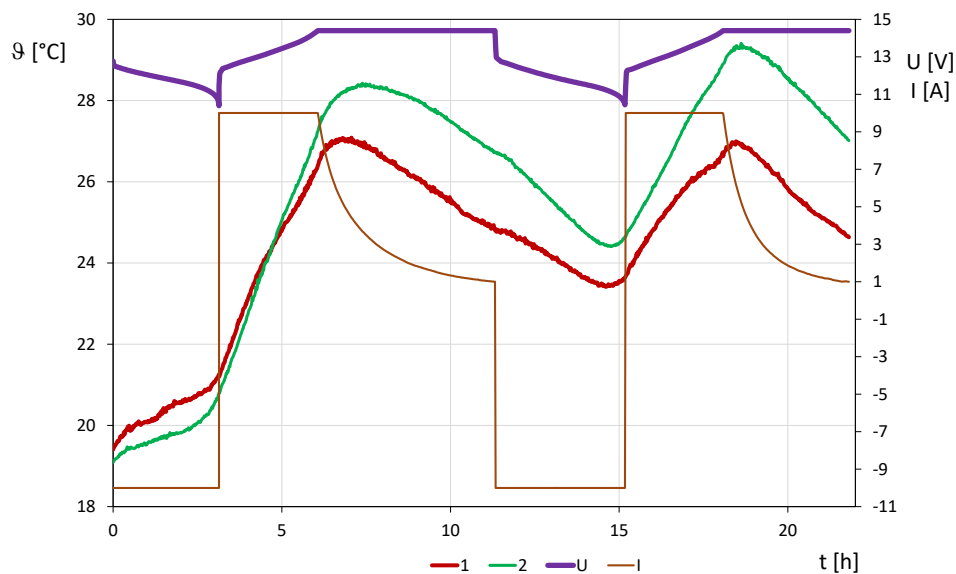
Experiment

Pro zkoumání teplotních změn uvnitř olověného akumulátoru během cyklování byl použit bezúdržbový 12 V akumulátor ZAP Plus Calcium 74 Ah s rozměry 275 x 175 x 190 mm.

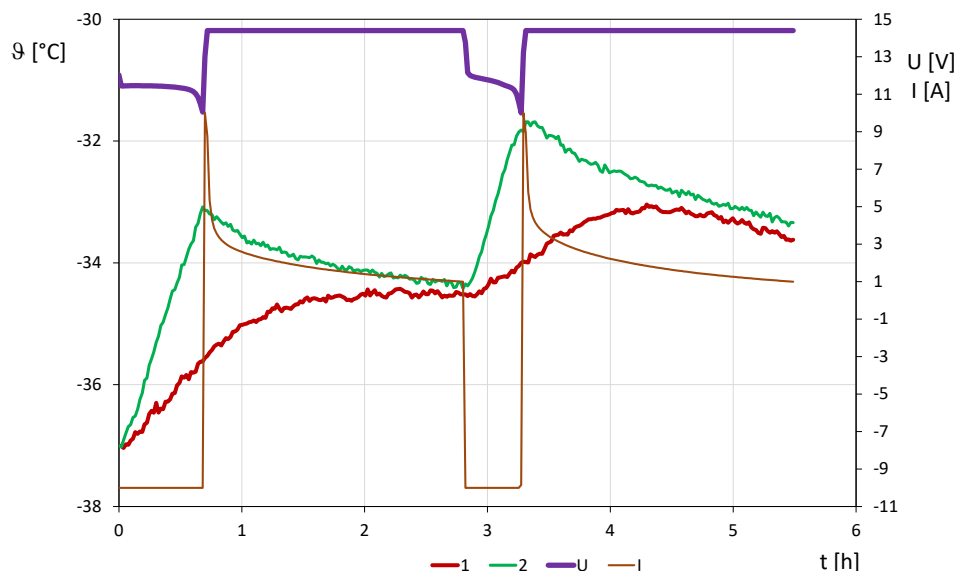
Do vertikální roviny procházející středem baterie byly umístěny dvě teplotních čidla Pt 100. První čidlo bylo umístěno mezi vnějším okrajem desky a plastovou nádobou v oblasti prvního článku ve středu desky. Druhé čidlo bylo umístěno mezi deskou a plastovou přepážkou v oblasti druhého článku blíže středu akumulátoru, také ve středu desky. U tohoto akumulátoru byl proveden v nabitěm stavu experiment s měřením teplotních změn olověného akumulátoru při vybíjení 10 A do napěťové limitace 10,5 V (1,75 V na článek) a nabíjení proudem 10 A s napěťovým omezením 14,4 V (2,4 V na článek), ukončené při 1 A při teplotě okolí 19 °C (obr. 2) a -37 °C (obr. 3).

Během vybíjení olověného akumulátoru při teplotě okolí 19 °C díky Jouleovu teplu vzrostla teplota uvnitř akumulátoru asi o 1,5 °C na obou čidlech za 3,2 hodiny. Při nabíjení dochází k výraznějšímu růstu teploty o 6 °C za 3 hodiny, poté dochází k poklesu nabíjecího proudu vlivem dosažení napěťové limitace. Přitom teplota uvnitř akumulátoru roste déle než na okraji v místě kontaktu s boční stěnou. Svůj podíl na ohřevu má na počátku nabíjení vnitřní odpor, v dalším průběhu se začíná prosazovat více i polarizační odpor a v závěru nabíjení lze počítat i s malým příspěvkem ohřívání akumulátoru vlivem elektrolyzy vody. Ten je však omezen napěťovou limitací. K těmto teplotám lze připočítat ještě teplo nabíjecí reakce, která je exotermická. S klesajícím proudem v dalším průběhu nabíjení dochází k poklesu teploty vlivem ochlazování od okolního prostředí, uvnitř akumulátoru k tomuto ochlazování dochází později.

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE



Obr. 2: Průběh teplot 2 měřených míst v olověném akumulátoru během vybíjení a nabíjení při teplotě 19 °C.



Obr. 3: Průběh teplot 2 měřených míst v olověném akumulátoru během vybíjení a nabíjení při teplotě -37 °C.

Je vidět, že při nabíjení dochází k většímu ohřevu akumulátor než při vybíjení, což odpovídá teoretickým předpokladům. Při následném vybíjení pokračuje pokles teploty akumulátoru. Pokles teploty o 4 °C trvá asi 8 hodin a začíná při nabíjení po dosažení napěťové limitace a končí před koncem vybíjení. Ochlazování také přispívá endotermická vybíjecí reakce. K opětovnému vzrůstu teploty dochází až na konci vybíjení, kde výrazněji roste vnitřní odpor. Při následném nabíjení teplota pokračuje v růstu opět až do dosažení napěťové limitace, které způsobí postupný pokles nabíjecího proudu.

Během vybíjení olověného akumulátoru při teplotě okolí -37 °C díky Jouleovu teplu vzrostla teplota uvnitř akumulátoru asi o 4 °C uvnitř akumulátoru a o 1,5 °C v místě kontaktu s boční stěnou za 0,7 hodin. Vlivem nízké teploty vzrostl vnitřní odpor akumulátoru a poklesla jeho kapacita. To se odráží v rychlejším nárůstu teploty než při teplotě okolí. Nárůst je výraznější zejména u boční stěny, zřejmě vlivem nízké tepelné vodivosti boční stěny. Při nabíjení vlivem velkého vnitřního odporu akumulátoru je ihned dosaženo napěťové limitace a nabíjecí proud začne rychle klesat až k 1 A. Teplota v místě kontaktu s boční stěnou klesá o 1,2 °C za 2,1 hodiny vlivem ochlazování od okolního prostředí. Teplota uvnitř akumulátoru se chová rozdílně. Během nabíjení mírně roste. Na konci nabíjení dosahuje téměř teploty stejné jako u boční stěny. Dochází k vyrovnání teplot v akumulátoru. Při následném vybíjení opět dochází k nárůstu teploty akumulátoru, přitom v místě kontaktu s boční stěnou je tento nárůst výraznější.

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

Závěr

Z výsledných závislostí teplot uvnitř akumulátoru a v místě kontaktu s boční stěnou při vybíjení a nabíjení olověného akumulátoru při teplotě okolí 19 °C a -37 °C je vidět výrazná změna teplotních průběhů. Nízká teplota výrazně ovlivňuje vnitřní odpor i kapacitu a roli zde hraje i rozdílná tepelná vodivost materiálů uvnitř akumulátoru a v místě kontaktu s boční stěnou. Při vybíjení hraje roli vnitřní odpor akumulátoru a endotermičnost vybíjecí reakce. Při nabíjení hraje roli i polarizační odpor, elektrolyza vody a exotermičnost nabíjecí reakce. Důležitou roli hraje i velikost vybíjecího a nabíjecího proudu a správné nastavení napěťové limitace při nabíjení.

Poděkování

Publikace vznikla za podpory projektu specifického výzkumu na VUT (FEKT-S-23-8286).

Literatura

- [1] H. A. Kiehne, Battery Technology Handbook, second edition, 2003
- [2] D. Valkovska, M. Dimitrov, T. Todorov, D. Pavlov, Thermal behavior of VRLA battery during closed oxygen cycle operation, Journal of Power Sources 191 (2009), 119–126
- [3] H. Frank Gibbard, Thermal Properties of Battery Systems, Journal of the Electrochemical Society, Volume 125, Issue 3, (1978) 353–358
- [4] D. A. J. Rand, R. Woods, R. M. Dell, Batteries for electric vehicles, 1998
- [5] D. Pavlov, Energy balance of the closed oxygen cycle and processes causing thermal runaway in valve-regulated lead/ acid batteries, Journal of Power Sources 64 (1997), 131–137
- [6] T. R. Crompton, MSc, BSc, Battery Reference Book, Third Edition, 2000
- [7] D. Berndt, Valve regulated lead-acid batteries, Journal of Power Sources 100 (2001), 29–46

POROVNANIE PREVÁDZKOVÝCH REŽIMOV A OPTIMALIZÁCIA MANAŽMENTU VÝROBY OBNOVITELNÝCH ENERGIÍ V ENERGETICKOM HUBE ÚMMS SAV

J. Kurcz¹, J. Longauer¹, F. Simančík¹ a J. Poničan²

1 Ústav materiálov a mechaniky strojov, Slovenská akadémia vied

2 Ústav materiálov a mechaniky strojov, INOVAL – Inovačné centrum Slovenská akadémia vied

Abstract

The article compares specific states of energy consumption coverage and equipment operation of the experimental workplace in the Energy Hub at the Institute of Materials and Machine Mechanics of the Slovak Academy of Sciences. From direct grid connection to an almost network-independent and autonomous operation mode.

The comparisons are carried out based on energy balance measurements during the production of intermittent variable flows of electric and heat energy obtained from renewable energy sources (solar and earth), which cover the power needs of the operation of machine technology equipment in the experimental hall of IMM SAS. Evaluation and operational possibilities of storing energy in electrical and thermal storage tanks pursue the goal of ensuring the self-sufficiency operation, or local electricity usage maximization produced by PV plants. At the same time, it is necessary to ensure the coverage of energy needs during expected as well as unforeseen, but predictable interruptions in the production of electricity from RES. Battery storage feeds in certain, but not sufficient capacity which can cover needs in optimized manners.

Maximizing the usable operating capacity of the battery system is one of the solutions for ensuring the as high as possible self-sufficiency of electricity needs. The subjects of this contribution are the limits of the usable capacity of the battery storage, which significantly limit the operating range and are reflected directly in its operational costs, thereby limiting the lifetime of the components and the storage as a whole.

Úvod

Vysoká nestabilita dodávok primárnych surovín pre energetiku sa výrazne podpisuje na cenách výroby sekundárnych energetických komodít (elektrina a teplo). Mnohí koncoví odberatelia sa preto snažia svoju spotrebu znižovať alebo ju z časti (resp. aj úplne) pokrývať z vlastných zdrojov. Medzi úplným pokrývaním spotreby vlastnými zdrojmi a spotrebou energií len čisto z verejných rozvodov existujú určité "zlaté stredné cesty". Tieto riešenia sú takpovediac pre každý diagram odberu jedinečné a ich optimálny návrh, resp. dimenzovanie zabezpečí prevádzkovú úsporu, a očakávanú návratnosť investícií [1].

Z dôvodu prerušovanej výroby elektrickej energie z obnoviteľných zdrojov (OZE) je žiaduce aby bola možnosť ukladania určitej časti vyrobenej energie pre zabezpečenie optimálnej prevádzky zariadení. V mnohých prípadoch ukladanie energie môže byť prevedené až po transformácii do inej formy energie. Týmto spôsobom sa môže dosiahnuť úspora investícií úložiska primárnej energie (v danom prípade elektrickej). Kľúčovou otázkou je veľkosť úložiska, hlavne z prevádzkových a ekonomických aspektov. Dôležité je uvedomiť si, že pri každej transformácii formy energie sa časť energie stráca a stáva nepoužiteľnou. Novodobá energetika a bilancia energií už nie je len o zariadeniach ale o systémoch a mikrogridoch, ktoré spolupracujú navzájom [2-4].

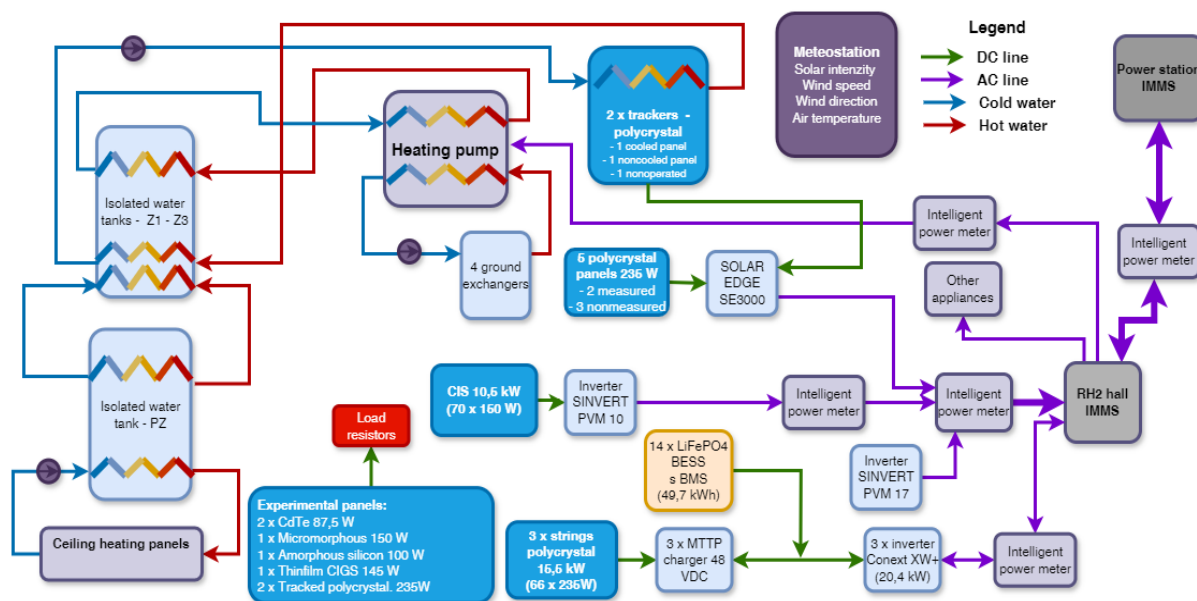
V príspevku sú porovnávané a vyhodnocované rôzne prevádzkové režimy s rôznymi energetickými systémami pri rovnakom diagrame spotreby v rôznych prevádzkových podmienkach. Cieľom je nájsť optimálny spôsob prevádzky pre energetický systém ako celok s predvídateľnými aj menej predvídateľnými podmienkami, resp. stanoviť jeho možné rozšírenie z dôvodu zvýšenia efektívnosti a využiteľnosti primárnej energie.

Opis simulácií a meraní

Hlavnými komponentami analyzovaného energetického systému časti experimentálnej haly ÚMMS SAV sú: 2 fotovoltaické elektrárne (FVE) -10,2 kWp s technológiou CIS a 15,52 kWp polykrystalickou technológiou, menšia experimentálna FVE so zanedbateľným inštalovaným výkonom- 1,41 kWp (jej výroba je započítaná záporne na strane spotreby), tepelné čerpadlo (TČ) zem-voda s príkonom 6-11,9 kWe a technologickou spotrebou 0,2-2 kWe, batériové úložisko (BAT) s kapacitou 49,7 kWh a maximálnym výkonom 20,4 kW. Do tepelného hospodárstva sú zapojené 4 zemné výmenníky do hĺbky 100 m, jedna izolovaná a jedna neizolovaná nádrž s objemom 10 m³, stacionárna tepelná batéria 1 m³ a mobilná tepelná batéria 0,5 m³ a iné zariadenia podľa

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

priloženého diagramu (obr.1) [5]. Vyprodukované teplo sa využíva pri vykurovaní priestorov stropnými panelmi ako aj experimentálnymi výmenníkmi z dutých vlákien na báze polymérov.



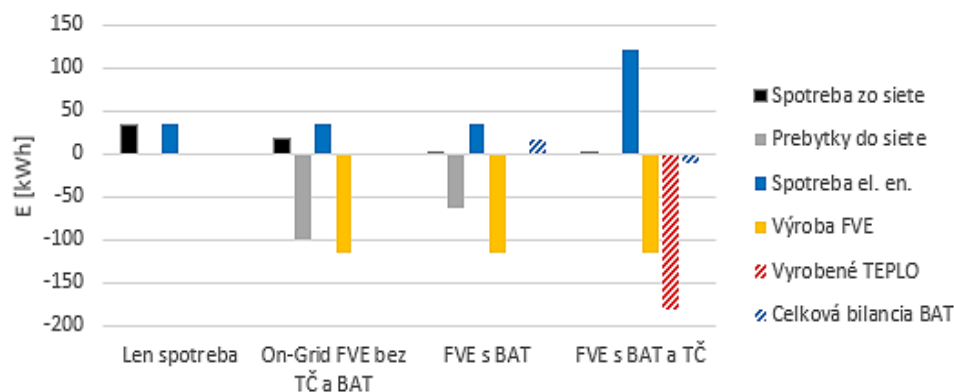
Obr. 1: Prehľadová zjednodušená schéma zariadení Energetického Hub-u UMMS SAV.

Aby bola zabezpečená optimálna a čo najefektívnejšia prevádzka energetického systému, tak boli namerané a namodelované rôzne prevádzkové režimy pre daný denný priebeh spotreby. V príspevku sú porovnávané a vyhodnocované nasledovné 4 prevádzkové režimy:

- Režim v ktorom celou spotreba elektrickej energie je pokrývaná z verejnej siete. - Model
- Modelový režim s častí vykrytou spotrebou on-grid FVE.- Model
- Modelový režim s prebytkom elektrickej energie uloženým v batériovom úložisku a pri potrebe sa vykryje spotreba vybíjaním akumulátorov. - Model
- Nameraný režim, v ktorom sa prebytky výroby FVE uložia ako tepelná energia pomocou tepelného čerpadla.

Simulácie a merania

Na diagrame nižšie (Obr. 2) je vidieť energetickú bilanciu systému vo vybranom dni v rôznych prevádzkových režimoch (hodnota vyrobenej energie je značená záporným znamienkom a hodnota spotrebovanej energie kladným znamienkom).

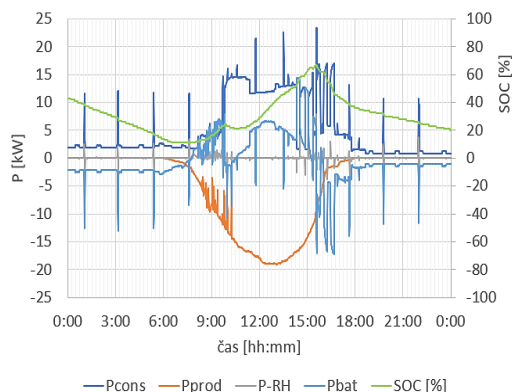


Obr. 2: Energetická bilancia časti experimentálnej haly UMMS SAV v rôznych prevádzkových režimoch dňa 19.3.2024

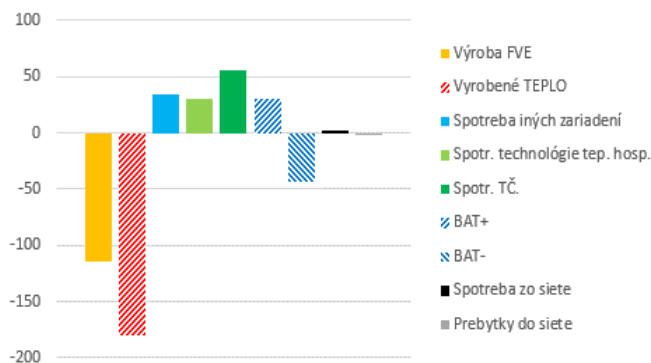
V prípade prevádzky režimu "A" by bola celá spotreba elektrickej energie (35 kWh) dodaná zo siete. Ak by sa pre znížovanie spotreby voči siete využili len nainštalované FVE (režim B), tak by sa denná spotreba znížila o 48%. Pri tomto režime by sa ale nevyužilo až 86% energie produkovanej FVE (sivý stĺpec) a bolo by odovzdané do siete. V modelom režime "C" nedostatočná kapacita BAT zapríčiňuje, že viac ako polovicu (54 %) elektrickej energie vyprodukovanej FVE je stále nutné dodať do siete. Na druhej strane spotreba bude

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKEJ ENERGIE

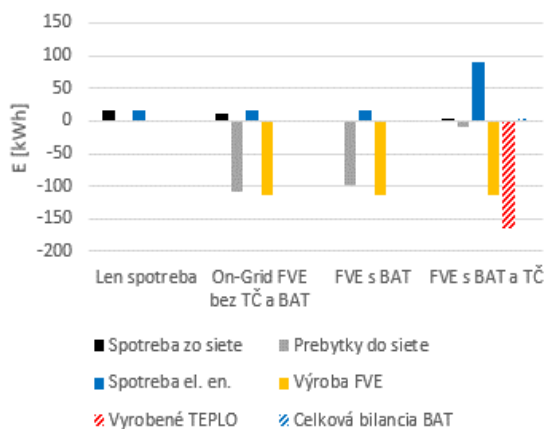
vykrytá úplne a stav nabitia BAT sa celkovo zvýši o 17 %. V automatizovanom režime „D“ sa pri 25 % nabití zaplo TČ. Ukončenie prevádzky TČ bolo pri SOC 46% z dôvodu zabezpečenia elektrickej energie pre nočnú prevádzku. Prebytky do siete boli v tomto prípade takmer nulové (0,13 kWh) a spotrebovaná elektrická energia zo siete 2,24 kWh bola spôsobená pomalou reakciou riadenia BAT. Počas prevádzky TČ bolo priemerné COP 3,2, zmena nabitia BAT bola -11% a spravili 0,84 cyklu. Vyprodukovalo sa 180,55 kWh tepelnej energie. Nameraný priebeh výkonov prevádzkového režimu „D“ je na obr. 3. Obr. 4 zobrazuje celkovú bilanciu energii v režime „D“. Kde P_{cons} je celkový výkon spotrebičov, P_{prod} je produkcia FVE, P_{RH} je celkový sumárny bilančný výkon hlavného rozvádzača, P_{bat} vyjadruje výkonový tok do, resp. z BAT a SOC značí aktuálny stav nabitia BAT.



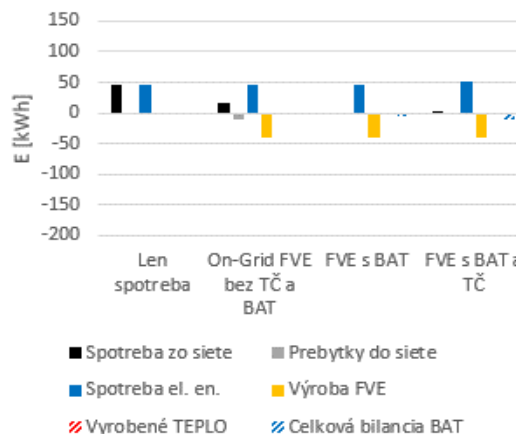
Obr. 3: Priebeh výkonov pri meraní režime D



Obr. 4: Bilancia energie pri meraní režime D



Obr. 5: Energetická bilancia časti experimentálnej haly ÚMMS SAV v rôznych prevádzkových režimoch dňa 6.4.2024



Obr. 6: Energetická bilancia časti experimentálnej haly ÚMMS SAV v rôznych prevádzkových režimoch dňa 10.4.2024

Na diagrame nižšie vľavo (Obr. 5) dňa 6.4.2024 podmienky už neboli úplne priaznivé. Ako v ostatných modeloch, tak aj v modeli „D“ boli určité prebytky (3,5 % výroby FVE) dodané do siete. Bolo to zapríčinené nižším dopytom tepla a keďže tepelné zásobníky boli naplnené, TČ sa odstavilo tepelnými ochranami. Počas ďalšieho modelového dňa 10.4.2024 (Obr. 6) nenastalo zapnutie TČ vôbec. Výroba FVE (39,9 kWh) a uložená elektrická energia v akumulátoroch (ďalších 4,8 kWh) pokryli celú spotrebu. V modelovom režime „D“ bolo nutné pokryť aj „stand-by“ spotrebu technológie TČ, tým pádom sa z BAT spotrebovalo až 10,9 kWh energie.

Zhrnutie výsledkov a záver

Efektívnosť a využiteľnosť každého systému závisí od vzájomného dimenzovania zariadení. Vyžaduje znalosť prevádzkových parametrov a ako harmonogramu, tak spôsobu prevádzkovania. Pri návrhu energetických zariadení, ktoré obsahujú komponenty závislé na poveternostných alebo iných premenlivých a ťažko predikovatelných javoch je dôležité, aby daný návrh bol validovaný najlepšie na reálnych meraniach, alebo aspoň na simuláciách modelových prípadov. Intermitentnosť pri výrobe elektrickej energie z FVE prináša ťažkosti nielen na dennej báze, ktoré je možné riešiť BAT, ale aj otázku efektívneho využitia počas celého roka.

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

Z vyššie uvedených analýz je možné povedať, že daný systém ako celok je schopný vyrovnávať intermitentnosť FVE na začiatku resp. konci prechodových období, v zime vďaka výrazne predimenzovaným tepelným akumulátorom a BAT. Je určitý predpoklad, že počas letného obdobia, keď bude potrebné chladiť objekt a zariadenia bude znova efektívne využívať svoje zdroje energie. Pre zvyšovanie efektívnosti systému by bolo vhodné inštalovať také zariadenie, ktoré by vedel využiť nadbytočnú energiu a bol by z pohľadu systému užitočný. Pre Energetický Hub existujú primárne nasledovné možnosti [6]:

- Inštalácia nabíjacej stanice pre elektromobily pre interné účely, prípadne za nejaký poplatok externým majiteľom elektromobilov.
- Úprava elektroinštalácie experimentálnej haly, pri ktorej by sa zapojili ďalšie využívané spotrebiče do Energetického Hub-u.
- Vytvoriť možnosti pre zásobovanie a dodávku tepla pomocou tepelných batérií na báze PCM (materiály s ukladaním tepla do fázovej zmeny) do externých budov, resp. prevádzok.
- Zvýšenie akumulačnej kapacity Energetického Hub-u tlakovzdušnými zásobníkmi.

Pre každé z týchto možností je potrebné spracovať analýzu a vybrať najvhodnejšie riešenie alebo riešenia. Taktiež je nutné uvažovať zo starnutím systémov a tým aj s znižovaním ich efektívnosti [8]. Mikrogrid ako celok je systém, ktorý by mal pracovať samostatne a takmer automatizovane, ale je nutné jeho zariadenia udržiavať a časom prehodnotiť prevádzkové režimy a využiteľnosť jednotlivých komponentov.

Podakovanie

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci programu medzinárodnej vedecko-technickej spolupráce EIG Concert-Japan a prípravy meracej infraštruktúry pre projekt: Výmenníky tepla z dutých vlákien so zníženou priepustnosťou pre inteligentné budovy, Kód projektu: EIG Concert-Japan/2023/774/HFHX a vďaka podpore v rámci Operačného programu Integrovaná infraštruktúra pre projekt: Medzinárodné centrum excelentnosti pre výskum inteligentných a bezpečných informačno-komunikačných technológií a systémov – II. etapa, Kód ITMS: 313021W404, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

- [1] Hui, Hongxun & Chen, Tao & Wang, Han & Wang, Sheng. (2023). Optimal operation and control of smart energy systems. *Engineering Reports*. 5. 10.1002/eng2.12790.
- [2] Janiček, František & Perný, Milan & Šály, V. & Váry, Michal & Breza, Juraj & Chochol, Peter. (2018). The role of smart grid in integrating the renewable energies in Slovakia. *Energy & Environment*. 29. 0958305X1774815. 10.1177/0958305X17748156.
- [3] Mikolášek, Miroslav & Šály, V. & Andráš, Milan & Valášek, Lukáš & Packa, Juraj. (2021). Possibilities of Increasing of Energy Efficiency in a Small Enterprises - Case Study. *International Journal of Sustainable Development and Planning*. 16. 395-402. 10.18280/IJSDP.160220.
- [4] BUCHHOLZ, B. M., STYCZYNSKI, A. Z., *Smart Grids*. 2. vyd. Springer. 2020. str. 408. ISBN 978-3-662-60932-3.
- [5] Poničan, Ján & Kurcz, János & Perný, Milan & Slávik, Jakub & Janiček, František & Sadloň, Matej & Simančík, František & Gebura, Marek & Jarás, Milan & Kment, Attila & Pípa, Marek: Aplikovaný výskum inteligentných OZE vyústil do významnej spolupráce STU, SAV a priemyselných partnerov - 2. časť. *ATP Journal*, 29. s. 62--64.
- [6] Fang, Xinyue. (2023). Energy Management System Technology in Smart Grid. *Highlights in Science, Engineering and Technology*. 76. 328-336. 10.54097/x5ch4d78.
- [7] Andiappan, Viknesh. (2022). Optimization of smart energy systems based on response time and energy storage losses. *Energy*. 258. 124811. 10.1016/j.energy.2022.124811.
- [8] Saly, Vladimir & Vary, Michal & Packa, Juraj & Perný, Milan. (2015). Electrical characterization of PV modules after three years of operation. *Proceedings of the 2015 16th International Scientific Conference on Electric Power Engineering, EPE 2015*. 484-487. 10.1109/EPE.2015.7161116.

VYUŽITÍ SDÍLENÍ FOTOVOLTAIKY PRO BYTOVÉ DOMY

J. Lang

Abstract

Amendments to the law allow for electricity sharing between participants from the middle of this year. This is also offered for apartment buildings, where sharing is also worthwhile due to the larger number of participants. Distribution charges are increasingly playing a major role in the price of electricity. In apartment buildings with multiple house numbers (multiple houses/entrances) we encounter the problem that some tenants do not pay the fee and others pay if the PV plant is connected to only one house. Similarly, a distribution fee must be paid if there is spillover between houses. This paper looks at possible solutions.

Úvod

Jak již všichni z médií víte, je možné i v České republice podle zákona LEX OZE II od 1.7.2024 sdílet elektřinu prostřednictvím klasické distribuční soustavy. Dnes již víme, že ve skutečnosti bude možno sdílet od 1.8.2024. V bytovém domě a samostatném bytovém družstvu v Hradci Králové je 96 bytů v šesti vchodech. Každý byt má svůj elektroměr a každý vchod také. Je zde plánovaná fotovoltaická výroba s velikostí cca 30kWp na každý vchod.

Ve chvíli, kdy byl zákon o sdílení navržen, se zdálo jako logické, že se do sdílení zapojí všechny byty a tím se zlevní elektřina všem nájemníkům bytů. Předpokládali jsme tedy vznik energetického společenství jako součást bytového družstva. Bohužel po podrobnějším prostudování zákona bylo jasné, že to takto jednoduše nepůjde. Zákon totiž definuje, že je možno vystoupit z energetického společenství s výpovědní lhůtou 1 měsíc. Vystoupit z družstva je ale možné jen převodem členského podílu na někoho jiného. Je tedy jasné, že musí vzniknout další právnická osoba, která sdruží zájemce o komunitní energetiku do samostatného subjektu.

Je to rozumné i proto, že nechceme nikoho nutit stát se členem společenství. Naproti tomu nám to přináší řadu komplikací. První z nich je otázka, kdo bude vlastnit případnou FVE postavenou na objektu družstevního domu. Pokud to bude družstvo, muselo by se stát jedním z členů energetického společenství, aby mohlo sdílet energii mezi své nájemníky, a to nemusí chtít většina členů družstva. Pokud by FVE postavilo na objektu energetické společenství, vznikne problém nájemního vztahu mezi družstvem a společenstvím s nutností uzavřít nájemní smlouvu na pronájem střechy a prostorů pro měniče i akumulátory na alespoň 25 let, nutnost instalace dalšího elektroměru, zajištění přístupu pro servis, napojení na internet atd.... Také vyčíslení nájemního vztahu je problém, kde zatím neznáme žádné vzorové řešení. Problémů se ale začne vynořovat mnohem víc.

Řešení

Pokud znáte možnosti výroby elektrické energie z FVE, víte, že je zajímavé ukládat vyrobenou energii do ohřevu teplé užitkové vody případně s ní i v přechodných obdobích topit. Topení u objektu napojeného na centrální systém zásobování s centrálním výměníkem pro několik objektů je technicky téměř neuskutečnitelné. Ohřev TUV s centrálním zásobováním je také problematický, ale technicky je to snazší provést. Funguje zde cirkulační okruh končící až ve společném výměníku. Není ale tak nemožné instalovat pro každý vchod (případně pro každou stoupačku) zásobník s přiměřenou kapacitou (možná i bez cirkulace). Komplikuje to skutečnost, že by toto úložiště využívali jen někteří nájemníci, kteří budou členy energetického společenství. Řešení je vybudování dalších stoupaček pro TUV, kde se byt připojí podle toho, zda je nebo není nájemník členem společenství. Toto řešení ale s sebou nese nutnou rekonstrukci stoupaček.

V tomto okamžiku narážíme opět na dikci zákona, protože obchodovat s teplem může pouze typ energetického společenství nazvaný SOZE, forma společenství opět není zákonem určena. Poskytování teplé vody není přímo poskytování tepla, protože je pro ohřev využita elektrická energie, tuto úvahu však musí ještě potvrdit nebo vyvrátit právní praxe nebo zákonodárce.

Všechny výše popsané skutečnosti se aplikují na instalaci, kde jsou všechny elektroměry s EAN připojeny na distribuční soustavu. Výhoda instalace FVE i spotřebitele v jedné budově je především v tom, že podle zákona odpadají distribuční poplatky. Bohužel pokud jedna budova má několik čísel popisných a do každého čísla popisného je odbočka z distribuční soustavy, platí se za přenesenou energii distribuční poplatky, i když je vedení mezi rozvaděči vzdáleno pouhých 17 m. Obr. 1 schematicky popisuje situaci s jednou FVE v jednom vchodu bytového domu. Evidentně je třeba vymyslet jiný způsob, jak energii v rámci skupiny sdílení v jednom domě realizovat.

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

Sdílení ve stávajícím stavu připojení k DS:

Výhody:

- postačuje stávající instalace není i třeba nic měnit

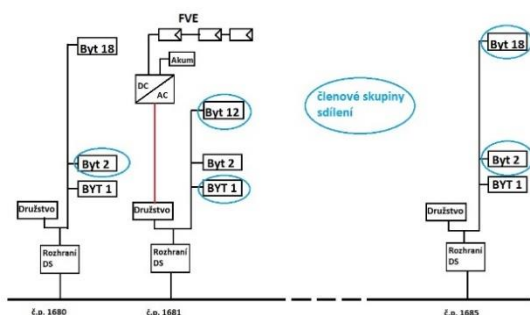
Nevýhody:

- distribuční poplatky neplatí jen uživatelé v č.p., kde je instalovaná FVE
- dochází k nerovnému přístupu k nájemníkům (porušení zákona)
- řešení je jedině FVE na každém č.p. (toto nepředpokládáme na začátku činnosti)
- v případě více FVE a akumulací se platí poplatky při přenášení energie mezi FVE
- FVE je typu síťová hybridní, takže nemůže pracovat, pokud není funkční distribuční soustava, neumí ostrovní provoz
- přerozdělování vyrobené energie se děje v pěti iteracích, což nemusí pokrýt spotřebu všech odběratelů

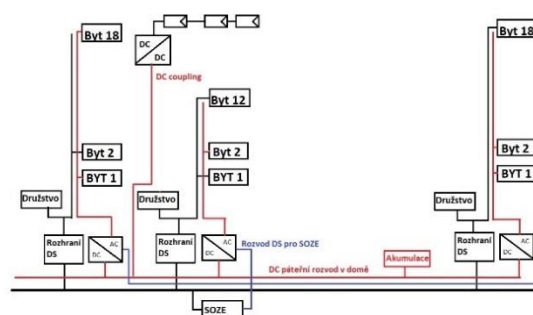
Do úvahy přichází sdružení více čísel popisných do jednoho rozvaděče, to ale naráží jak na realizační technický problém, tak i na legislativu, kde je uvedeno 1 č.p. připouští jedno připojení k DS.

Na další problematiku narážíme v okamžiku, kdy bychom od nového fotovoltaického systému chtěli další funkce běžně dostupné v rodinných domech např. funkce záložního zdroje odolného proti výpadku energie v DS. Je-li byt připojen k DS, tak to prostě jednoduše realizovat nejde. Chceme-li funkci záložního systému musí být byty připojeny na zálohovanou větev měničů odděleně od distribuční soustavy, rozpadové místo je pak uvnitř měniče.

Jedno možné řešení, a to je využití FVE typu DC coupling. DC větev by pak mohla být sdílená napříč všemi objekty s různými čísly popisnými. Technicky by se vlastně jednalo o propojení všech akumulačních zařízení přes celý objekt. Předpokladem by asi byl nízkonapěťový bateriový systém, který má výhodu malého (bezpečného napětí) a bezproblémovou možnost růstu kapacity v průběhu let, nevýhodou pak je nutnost dlouhého vedení s velkým průřezem, aby byly eliminovány ztráty. Schéma je na obr. 2.



Obr. 1: Společná FVE v jednom vchodu bytového domu.



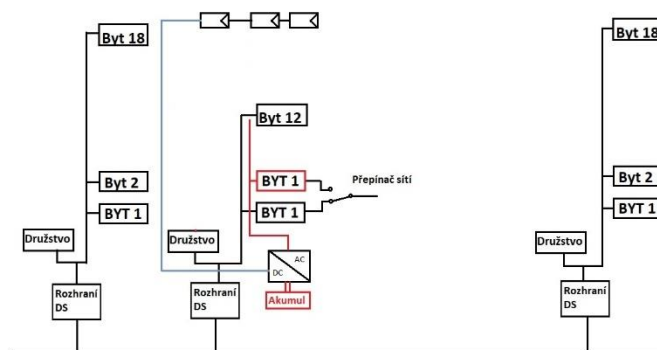
Obr. 2: FVE s DC coupling v bytovém domě.

Záleží samozřejmě na konkrétních tocích energie po tomto vedení. Lithiové akumulátory mají velmi plochou napěťovou charakteristiku, takže vedení působí jako regulační (brzdící) prvek v přenosu. V okamžiku, kdy chceme přenést na vedení dlouhém např. 60 m při napětí 50 V výkon 10 KW, bude při odporu vedení 0,01 Ω pokles napětí 2 V, takže k tomu, aby se přenos uskutečnil, je třeba příslušného rozdílu na akumulátorech. Rozdíl 2 V je u lithiových akumulátorů již téměř rozdíl mezi nabitým a vybitým akumulátorem. Pokud jsou však akumulátory dostatečně dimenzované, není tento "brzdící" efekt podstatný, energie se bude přelévat pomaleji podle rozdílu napětí akumulátorů. Daleko horší jsou ztráty energie při přenosu. V popsaném případě se jedná o ztrátu 400 W, což je pro uvedenou délku ještě přijatelný výsledek. Popsaný případ by odpovídal vodiči CYA s průřezem 120 mm² a cena jednoho vodiče by byla téměř 30 000,- Kč. Z uvedeného vyplývá, že to také není vhodné řešení. Hledat vhodné řešení můžeme dál.

Vzhledem v poměrně velmi široké nabídce měničů a poměrně progresivní skupině se třemi AC kanály (AC in, AC out, AC universal) by asi k přenosu mezi měniči mohl sloužit třetí AC kanál. Na napětí 230 V jsou úbytky energie podstatně menší. Je třeba ale najít vhodný měnič, který lze snadno řídit. Možná sáhneme do skupiny měničů od DEYE, o tom ale podrobněji pojednáme na semináři.

Dále se budeme zabývat zapojeními, které umožní využívat FVE jako záložní zdroj a bude eliminovat omezení nájemníků bydlících v jiném č.p. než je instalována elektrárna. Schéma takového zapojení je na obr. 3.

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE



Obr. 3: Přepínání odběratelů na zálohovanou větev FVE.

Výhody:

- zálohovaná větev není závislá na funkci distribuční soustavy
- nájemník se může rozhodnout o tom, který zdroj využije
- cena elektřiny může pro nájemníky být podstatně levnější
- v případě záporných cen na Spotu se může nájemník přepnout na DS

Nevýhody:

- je třeba vybudovat nové vedení jako zálohovanou větev FVE
- je nutné instalovat přepínač sítě pro každý byt, který chce mít možnost přepnutí na DS
- je třeba vybudovat měření spotřeby pro každý byt na zálohované větvi
- nájemníci připojení k zálohované větvi fotovoltaické elektrárny ztrácí ochranu spotřebitele, nemají EAN, nevyužívají přímo DS
- nájemník má dvojí měsíční vyúčtování jednak od DS se sdílením, jednak od FVE
- rozpočítání energie z FVE mezi nájemníky podléhá dohodě společenství.

Podobně jako je navržen systém využití elektrické energie, může být využíván podobný systém pro teplou užitkovou vodu. Může být vybudován další okruh využívající ohřev z energie FVE. Nájemník by měl pak volbu, který zdroj využije. Nevýhodou je nutnost dvojí instalace včetně dvojího měření.

Další možností, jak efektivně využívat energii v bytovém domě, je možnost mít v bytě záložní zdroj. Typicky to může být jednofázový měnič se vstupem jak z distribuční soustavy, tak v domovní FVE a přiměřený akumulátor elektrické energie. Nájemník si pak může vhodnou kombinací zdrojů s využitím akumulace sám určovat strategii využívání zdrojů.

Závěr

Tento článek zdaleka nepostihuje všechny možnosti, které se při realizaci FVE na bytových domech mohou realizovat. Snaží se jen představit některé možnosti a poukázat na problémy, se kterými se patrně budeme při realizacích setkávat.

SODNO-IONTOVÉ BATERIE: ZÁPORNÁ ELEKTRODA

J. Libich, M. Sedlářiková a P. Čudek

Department of Electrical and Electronic Technology, Faculty of Electrical Engineering and Communication, Brno University of Technology, 616 00 Brno, Czech Republic

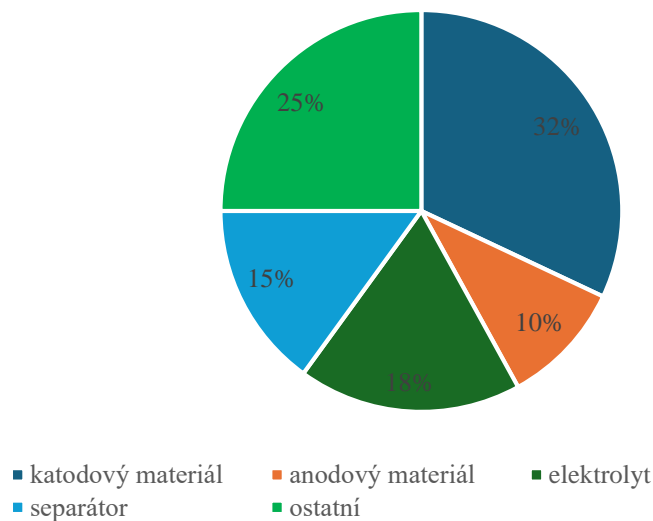
Abstract

Sodium-ion batteries (SIB or Na-ion) have emerged as a promising alternative to lithium-ion batteries (LIB or Li-ion) due to the abundance and low cost of sodium resources. This has driven significant research into their development for large-scale energy storage applications. SIBs operate on similar principles to LIBs but face distinct challenges, such as lower energy density and different electrochemical properties due to the larger ionic radius of sodium. Recent advancements have focused on enhancing the performance of SIBs through innovative electrode materials, electrolytes, and cell architectures. Anodes based on hard carbon, transition metal oxides, and alloying materials have shown potential, while cathode materials such as layered oxides, polyanionic compounds, and Prussian blue analogs are being optimized for better capacity and stability. Electrolyte formulation improvements aim to increase ionic conductivity and compatibility with electrode materials. In this short work, the research dealing with negative electrode materials based on carbonaceous and silicone materials is introduced.

Úvod

Technologie lithium-iontových baterií (Li-ion) je dobře známá a široce používaná technologie. Základem této technologie je přenos lithných iontů během nabíjení nebo vybíjení z jedné elektrody na druhou, tento princip se nazývá "houpací křeslo". V současné době tato vedoucí bateriová technologie nachází široké uplatnění od mobilních telefonů přes elektrická vozidla až po velkokapacitní stacionární systémy skladování energie. S rostoucí oblastí použití lithium-iontových baterií vzniká nová perspektiva a požadavky na tuto technologii z jednotlivých aplikací. Například oblast obnovitelné energie, spolu s využitím vyrobené energie, vyžaduje skladování velkého množství energie, protože všechny tyto zdroje jsou nepredikovatelné. V současné době má technologie lithium-iontových baterií většinový podíl v těchto aplikacích, ale má své omezení. Hlavním je samotný prvek lithium. Produkce lithia v posledních letech velmi rychle roste a hledají se nové zdroje lithné. Nicméně produkce lithia není dostatečně velká, aby uspokojila rostoucí poptávku, což vede k nárůstu ceny lithia. Každý obnovitelný zdroj energie musí být podpořen vysokokapacitním systémem skladování energie, který je šetrný k životnímu prostředí a nákladově efektivní. Toto jsou některé, ale ne všechny, zásadní vlastnosti požadované od nové generace systémů skladování energie. Jedním z nejslibnějších systémů se jeví sodno-iontové baterie (Na-ion), které eliminují náklady a environmentální rizika a vypadají jako slibný kandidát pro velkokapacitní systémy skladování obnovitelné energie. Sodno-iontové baterie mají se svoji sesterskou technologií lithium-iontových baterií řadu společných rysů od operačního principu, aprotických elektrolytů přes obdobné katodové a anodové materiály. Přes jistou podobnost existuje celá řada specifík a omezení, která doposud brání masově-komerčnímu rozšíření Na-ion baterií i přes jejich nesporné výhody viz Obr. 1 níže [1-4]. Jedním z hlavních problémů Na-ion baterií je jejich nižší očekávaná kapacita, která je způsobena vyšší hmotností sodných iontů ve srovnání s ionty lithia. To znamená, že Na-ion baterie nemusí být vhodné pro použití, které vyžadují vysokou hustotu energie, jako jsou například přenosná elektronika nebo elektromobily s dlouhým dojezdem. Aby bylo možné komerční nasazení této technologie, pracují vědci na vývoji nových materiálů pro různé části baterie, protože ne všechny materiály používané v Li-ion bateriích jsou kompatibilní se Na-ion bateriemi. Například grafit, který se hojně používá v komerčních lithium-iontových bateriích, je v sodno-iontových bateriích téměř nepoužitelný kvůli většímu atomovému poloměru sodných iontů ve srovnání s ionty lithia. Dále Na-ion baterie trpí stejnými neduhy jako Li-ion např. tvorba dendritů kovového sodíku nebo pomalejší difuzní kinetikou. Navzdory těmto problémům jsou Na-ion baterie slibnou novou technologií, která má potenciál způsobit revoluci v oblasti skladování energie. S pokračujícím výzkumem a vývojem nových materiálů je pravděpodobné, že se Na-ion baterie stanou plnohodnotnou alternativou k lithium-iontovým bateriím a nabídnou levnější, bezpečnější a stabilnější alternativu pro rozsáhlé aplikace skladování energie a zároveň díky jejich analogickému operačnímu principu a částečně i výrobním procesům jednou z prvních, ne-li první, post-lithium-technologií, které se podaří dosáhnout komerční úrovně [5-9].

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE



Obr. 1: Odhad rozložení nákladů Na-ion článku, základní technologickou výhodou Na-ion baterií je možnost náhrady Cu proudového kolektoru za levnější Al kolektor [7].

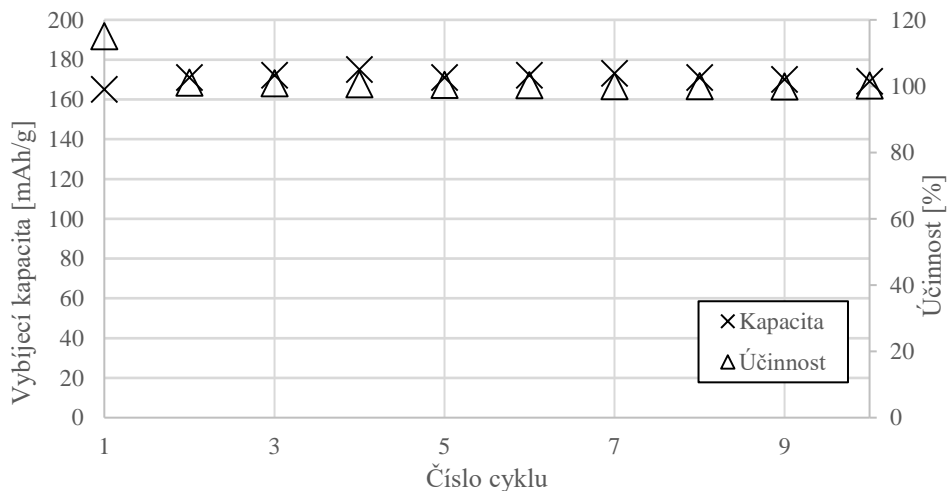
Experiment

V oblasti záporných elektrodových materiálů pro sodno-iontové baterie je předmětem výzkumu celá řada materiálů. Mezi nejslibnější záporné elektrodové materiály pro Na-ion baterie lze zařadit materiály na bázi uhlíku (amorfní uhlík-hard carbon), sodné titanáty ($\text{Na}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$), které představují analogii lithných titanitů (LTO) a slitiny např. slitiny s křemíkem Na_xSi_y viz Tab. 1 níže.

Tab. 1: Teoretická kapacita vybraných záporných (anodových) materiálů pro Na-ion [1-6].

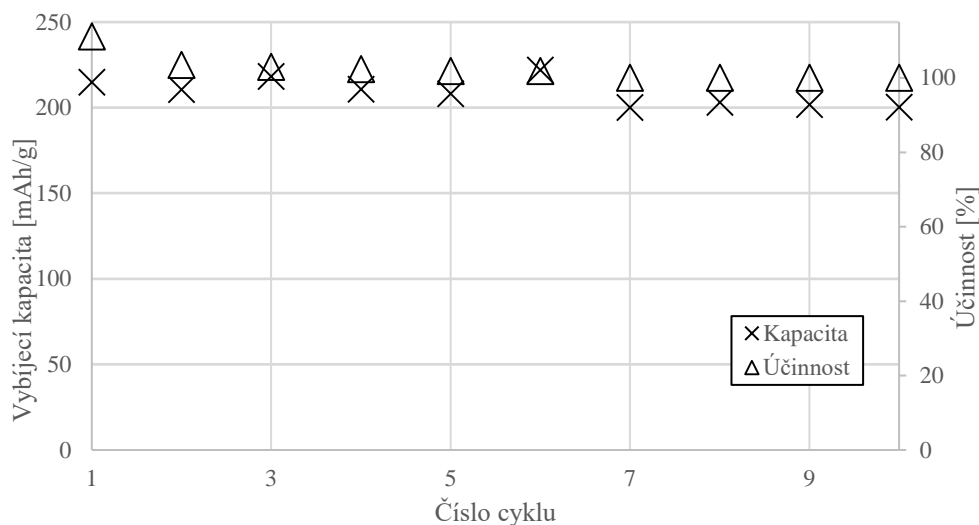
Materiál	Teoretická kapacita (mAh/g)
Čistý kovový sodík (Na)	1165
Tvrдый uhlík	až 700
Uhlík dopovaný křemíkem	680
Oxidy titanu	150-250
Materiály na bázi slitin (záleží na slitině např. NaSi)	až 800

Byla připravena řada experimentů zkoumajících základní elektrochemické vlastnosti vybraných záporných (anodových) elektrodových materiálů pro Na-ion baterie viz Obr. 2 a 3 níže.



45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

Obr. 2: Vybíjecí kapacita elektrody založené na amorfním tzv. tvrdém uhlíku.



Obr. 3: Vybíjecí kapacita elektrody založené na amorfním tzv. tvrdém uhlíku s přidavkem 20 hm. % křemíku.

Zhodnocení

Tento článek stručně shrnuje obsáhlou sérii experimentů, ve kterých byl testován záporný elektrodový materiál pro sodno-iontové baterie. Základní myšlenka či snaha je najít dostupný, levný a technologicky zpracovatelný materiál, který by bylo možné použít jako záporný (anodový) elektrodový materiál v komerčních sodno-iontových bateriích. Pokud máme hovořit o komerčním využití Na-ion baterií je nutné technologii co nejvíce zjednodušit a zlevnit tak, aby jejímu komerčnímu nasazení nebránila příliš vysoká cena a komplikovanost technologie výroby, resp. použitých materiálů. Inspiraci lze najít právě v sesterské technologii lithium-iontových baterií kdy je jako záporný elektrodový materiál s úspěchem využíván přírodní grafit jehož produkce, dostupnost a cenová zpracovatelnost umožnili komerční rozšíření Li-ion baterií, jak je známe dnes. Z tohoto pohledu je tvrdý uhlík, někdy též nazývaný „hard carbon“, ideálním kandidátem spolu s křemíkem jakožto druhý nejhojněji zastoupený prvek v zemské kůře.

Poděkování

Tento článek vznikl za podpory projektu Materiály a technologie pro elektrotechniku V. Označení projektu: FEKT-S-23-8286.

Literatura

- [1] CHOU, Jia-Hong; WANG, Fu-Kwun a LO, Shih-Che. Predicting future capacity of lithium-ion batteries using transfer learning method. Online. Journal of Energy Storage 71 (2023).
- [2] BEARD, Kirby W. a REDDY, Thomas B. (ed.). Linden's handbook of batteries. Fifth edition. New York: McGraw-Hill, (2019).
- [3] GARCHE J. Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. Elsevier, (2009).
- [4] THOUGHTCO. History and Timeline of the Battery (2019).
- [5] NEW ATLAS. Natron to kick off mass-production of long-life sodium-ion batteries (2022).
- [6] EFTEKHARI, Ali a KIM, Dong-Won. Sodium-ion batteries: New opportunities beyond energy storage by lithium. Online. Journal of Power Sources (2018), roč. 395, s. 336-348.
- [7] YU, Tianwei; LI, Guohua; DUAN, Yi; WU, Yanlong; ZHANG, Tianhang et al. The research and industrialization progress and prospects of sodium ion battery. Online. Journal of Alloys and Compounds. 958 (2023).
- [8] ASLFATTAHI, Navid; SAMYLINGAM, L.; KIAI, Maryam Sadat; KADIRGAMA, K.; KULISH, Vladimir et al. State-of-the-art review on electrolytes for sodium-ion batteries: Potential recent progress and technical challenges. Journal of Energy Storage 72 (2023).
- [9] TAREQ, Foyisal Kabir a RUDRA, Souman. Enhancing the performance of silicon-based anode materials for alkali metal (Li, Na, K) ion battery: A review on advanced strategies. Materials Today Communications 39 (2024).

PREVÁDZKA A PORUCHOVÉ STAVY BATÉRIOVÉHO ÚLOŽISKA

J. Longauer¹, J. Kurcz¹, J. Poničan² a F. Simančík¹

1 Ústav materiálov a mechaniky strojov, Slovenská akadémia vied

2 Ústav materiálov a mechaniky strojov, INOVAL – Inovačné centrum Slovenská akadémia vied

Abstract

The evaluation and operational possibilities of battery energy storage aim to ensure operational self-sufficiency and maximize local electricity utilization from photovoltaic systems. This article summarizes experiences with the battery storage operation, which imposes diverse demands to meet needs during both expected and unforeseen but predictable interruptions in electricity production from renewable energy sources. The limited capacity restricts the optimal and maximum utilization of the battery storage system, depending on the operation of the broader energy system. Maximizing the utilized capacity, however, leads to critical conditions that impact long-term operational lifespan, short-term failures, and a rapid reduction or limitation of the battery storage capacity.

Úvod

Batériové úložiská energie (BESS) sa čím ďalej tým viac inštalujú aj do elektrizačnej sústavy pre rozširujúci sa okruh využitia. Rozvojom digitalizácie a inteligentného zbierania a vyhodnocovania dát v energetike sa môže stať, že dané BESS bude plniť viacero funkcií súčasne pre viacerých užívateľov BESS. Prioritizácia funkcií, kapacita a stav nabitia (SOC) určujú aktuálne dostupné služby, ktoré môže dané BESS poskytnúť. V dnešnej dobe sú najpoužívanejšie oblasti pre prevádzku BESS v energetike nasledovné [1,2]:

1. Vyrovnávanie záťaže – Vybalancovanie určitého odberno-odovzdávacieho miesta úplne, z časti alebo len špičiek za účelom znižovania rezervovanej kapacity
2. Vyrovnávanie frekvencie v elektrizačnej sústave – Dodávaním výkonu v čase nedostatku výrobných zariadení a odberom elektrickej energie v čase prebytku výroby plnia funkciu vyrovnávania frekvencie.
3. Regulácia napätia – Dnešné striedače sú schopné dodávať alebo odoberať jalový výkon, ktorým zabezpečia reguláciu napätia v danom uzle elektrickej siete.
4. Záložné napájanie – Systémy, ktoré nahradia primárny zdroj napájania v prípade jeho poruchy.
5. Optimalizácia využitia OZE – Eliminovanie intermitentnosti OZE alebo ukladanie elektrickej energie na časové úseky kedy sú OZE nedostupné.
6. Distribuované úložiská – Úložiská elektrickej energie, pripojené do distribučnej siete pre zvyšovanie stability a spoľahlivosť siete alebo úložiská na miestach bez elektrickej infraštruktúry.
7. Cenová arbitráž – Pre odber (kúpu elektriny) v čase nízkej ceny a pre dodávku (predaj elektriny) v čase vysokej ceny na trhu s elektrinou.

Každá nová technológia má v začiatkoch vysokú chybovosť, ktorú je možné odstrániť len testovaním v očakávaných aj menej očakávaných podmienkach. Následne je nutné nájsť riešenia na predchádzanie takýchto porúch alebo je nutné sprísniť podmienky užívania zariadení. Počas takmer dvojročnej prevádzky BESS na Ústave materiálov a mechaniky strojov (ÚMMS) Slovenskej akadémii vied (SAV) boli počas prevádzky zistené nasledovné obmedzenia:

- Metóda odhadu stavu nabitia článkov (SOC) nie je dostatočne presná pre určité aplikácie.
- Samotný systém riadenia BESS (BMS) nie je schopný zabezpečiť úplnú ochranu akumulátorov proti prebývaniu (viď. skúsenosť s poškodením radiacích dosiek akumulátorov).

Chybný odhad SOC BESS v ÚMMS SAV Energy Hub-e

SOC batériového systému nie je možné priamo merať. Existujú ale rôzne metódy pomocou, ktorých sa SOC algoritmom [2-6]:

1. Napätie článku – Pri tejto metóde je odhadnutý SOC na základe napätia článku.
2. Kapacitná metóda – Pri tejto metóde sa integruje priebeh vybíjacieho, resp. nabíjacieho prúdu v čase.
3. Kalmarov filter - Algoritmus, ktorý kombinuje informácie z rôznych senzorov a modelov batérie na výpočet optimálneho odhadu stavu batérie, vrátane SOC.
4. Náhradná schéma – Odhad SOC batériového článku je na základe porovnania aktuálnych nameraných parametrov článku s vypočítanými z náhradnej elektrickej schémy samotného článku.

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

5. Elektrochemický model článku – Vytvorí komplexný model batériového článku. Následne sa na tomto modeli odsimulujú namerané prúdy a napätia fyzického akumulátora a určí sa výsledný stav.
6. Integrované algoritmy – Moderné algoritmy strojového učenia a umelej inteligencie môžu analyzujú viacero parametrov batérie.

Počas prevádzky BESS v Energy Hub ÚMMS SAV bolo pozorované, že počas nabíjania BESS nastal v určitých časových úsekoch výrazný rozdiel medzi dodanou energiou do batérie a signalizovaným zvýšením stavu nabitia BESS. Tento jav bol pozorovaný viacerými užívateľmi batériového úložiska od tohto výrobcu [7]. Pri určitej definovanej prevádzke hodnota SOC sa stabilne a dlhodobo udržiavala na hodnote okolo 91% aj napriek tomu, že do akumulátorov tiekol prúd a nabíjali sa. Následne sa SOC neúmerne rýchlo zvýšilo pri ďalšom dobíjaní. Jav je znázornený na priebehu Obr. 1) konkrétneho užívateľa BESS.



Obr. 1: Priebeh SOC akumulátora v aplikácii užívateľa BESS [7].

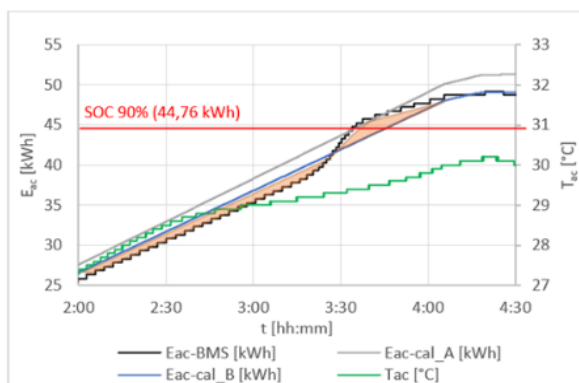
Daný jav a iné podobné javy následne boli analyzované aj na BESS v Energy Hube ÚMMS SAV, kde sa rôznymi prevádzkovými stavmi a režimami hľadali ďalšie problémové podmienky nesprávneho odhadu SOC. Analyzovali sa nasledovné 3 režimy BESS:

1. Testovanie pri konštantnom nabíjaní

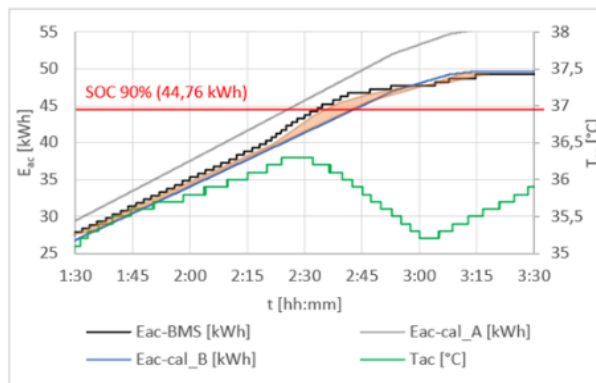
Pri tomto testovaní boli hodnoty SOC vyjadrené v absolútnych číslach. Pre uvedený akumulátor s deklarovanou inštalovanou kapacitou 49,73 kWh je problémový bod SOC 90% (t.j. 44,76 kWh).

Analyzovali sa 3 merania pri rôznych nabíjaciach výkonoch (viď obr. 2-4). Čierna krivka (E_{ac-BMS} [kWh]) v diagramoch označuje priebeh kumulatívnej uloženej energie z BMS batérie. Modrá krivka (E_{ac-cal_B}) je vypočítaná uložená energia v určitom okamihu (t.j. v čase t) na základe nameranej elektrickej energie odobranej invertorom podľa rovnice 1, kde P_{inv} je nameraný okamžitý výkon na vstupe invertora, $P_{inv-los}$ je vypočítaný stratový výkon v závislosti strát od okamžitého výkonu nabíjačky a P_{cor} korekcia určená podľa hraničných stavov nabitia (konštantný počas merania). Okrem iného reprezentuje primárne straty na akumulátoroch. Sivá krivka (E_{ac-cal_A}) vyjadruje vypočítaný maximálny možný stav uloženej energie, t.j. bez uvažovania akýchkoľvek strát na batériách. E_{ac-cal_A} bol stanovený podobným spôsobom ako E_{ac-cal_B} (rovnica 1), len bez uvažovania členu P_{cor} . Čas Δt je časový interval medzi predchádzajúcou vypočítanou uloženou energiou ($E_{ac-cal(t-1)}$) a aktuálne počítanou ($E_{ac-cal(t)}$), kde čas t je aktuálny čas. Zelená krivka (T_{ac} [°C]) vyjadruje teplotu článkov.

$$E_{ac-cal_B(t)} = E_{ac-cal_B(t-1)} + (P_{inv} - P_{inv-los} - P_{cor}) \cdot \Delta t \quad (1)$$

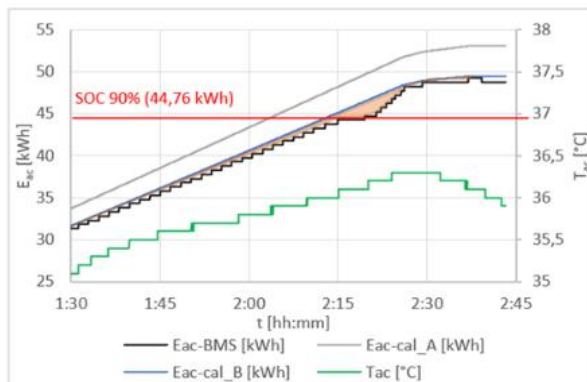


Obr. 2: Priebeh uloženej energie pri nabíjaní $P_{inv} = 11,2$ kW ($P_{ac} = 10,2$ kW, $P_{cor} = 1,4$ kW).



Obr. 3: Priebeh uloženej energie pri nabíjaní $P_{inv} = 17,4$ kW ($P_{ac} = 14,4$ kW, $P_{cor} = 1,4$ kW).

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

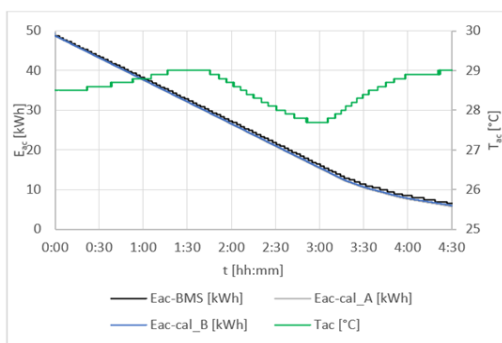


Obr. 4: Priebeh uloženej energie pri nabíjaní $P_{inv} = 21,0$ kW ($P_{ac} = 17,9$ kW, $P_{cor} = 1,4$ kW).

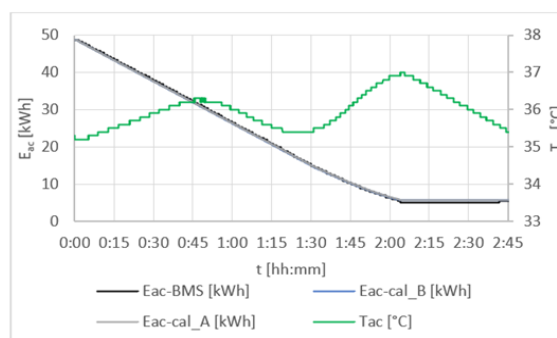
Na diagramoch vyššie (Obr. 2-4) je možné pozorovať, že i keď akumulátory boli nabíjané konštantným výkonom ani v jednom prípade sa stav nabitia nezvyšoval podľa BMS lineárne. Oranžovo vyznačená plocha vyjadruje odchýlenie od lineárneho priebehu nabíjania. Záporné odchýlky, t.j. časti diagramu, kde stav nabitia od BMS bol nižší ako vypočítaná uložená energia (modrá krivka) môžu vyjadrovať, že v daných časových intervaloch boli zvýšené straty. Kladné odchýlky, t.j. nárasty stavu nabitia prudšie ako samotnej krivky maximálnej novej uloženej energie (E_{ac-cal_A}) sú ťažko vysvetliteľné javy. V týchto miestach by sa mali akumulátory nabíjať viac ako je nabíjací výkon samotných nabíjačiek bez strát. Súvis strát s teplotou batérii nie je vidieť. Predpokladá sa, že táto odchýlka je spôsobená skôr nepresným odhadom SOC samotného BMS akumulátorov.

2. Testovanie pri konštantnom vybíjaní

Pri testovaní vybíjania bola použitá rovnaká metóda ako pri nabíjaní. V tomto prípade ale na základe hraničných hodnôt bol korekčný výkon P_{cor} blížiaci sa k 0 W. Čo môže znamenať, že pri vybíjaní boli straty na samotných akumulátoroch zanedbateľne nízke. Medzi stavom nabitia od BMS a vypočítanou uloženou energiou nebol takmer žiaden rozdiel a stav nabitia lineárne klesal pri konštantnom vybíjacom výkone (Obr. 5. a 9). Vyhodnotenie prvých dvoch testovaní je možné vidieť v Tabuľkách 1 a 2.



Obr. 5: Priebeh uloženej energie pri vybíjaní $P_{inv} = -10,3$ kW ($P_{ac} = -11,1$ kW).



Obr. 6: Priebeh energie pri vybíjaní $P_{inv} = -20,2$ kW ($P_{ac} = -22,6$ kW).

Tab. 1: Maximálne odchýlky meraného a simulovaného SOC počas nabíjania

Číslo merania	Maximálna negatívna odchýlka	Maximálna pozitívna odchýlka
1	-1,89 %	-
2	-1,26 %	0,0 %

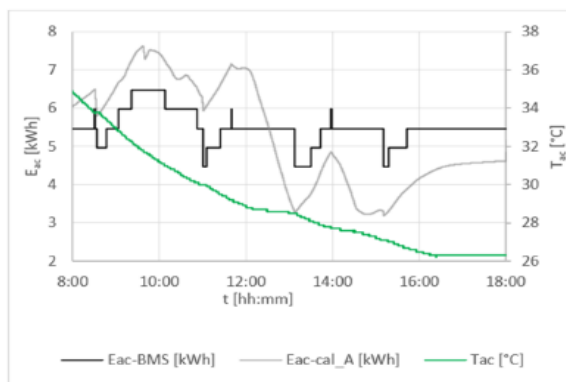
Tab. 2: Maximálne odchýlky meraného a simulovaného SOC počas vybíjania

Číslo merania	Maximálna negatívna odchýlka	Maximálna pozitívna odchýlka
1	-5,01 %	3,56 %
2	-0,68 %	2,0 %
3	-0,68 %	4,62 %

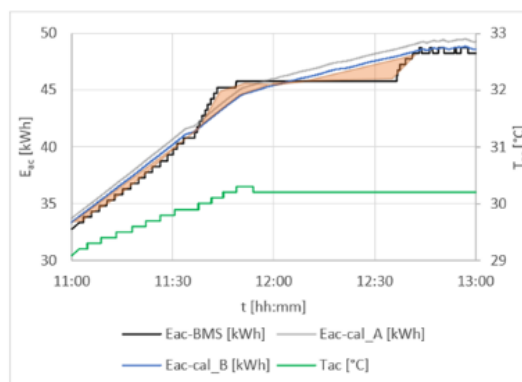
45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

3. Testovanie počas ostrej prevádzky vyrovnávania spotreby

V prevádzke BESS primárne slúži na vykrývanie spotreby počas času, keď nie je k dispozícii energia z FVE. Počas analyzovaného dňa na obr. 7. je vidieť, že BESS bol pomerne vybitý už od začiatku dňa. V daný deň boli v prevádzke viaceré spotrebiče a nebolo dostatok slnečného žiarenia (SOC sa udržiavalo medzi hodnotami 9-13 %). Výpočet E_{ac-cal_B} nebol prevedený, keďže nebolo možné stanoviť P_{cor} pri takejto premenlivej prevádzke. Z diagramu je vidieť, že časom výrazne zväčšuje odchýlka medzi stavom nabitia signalizujúcim BMS a výpočtom odhadovaným stavom. Vyhodnotenie maximálnych odchýlok voči E_{ac-cal_A} je uvedené v tab. 3.



Obr. 7: Priebeh uloženej energie pri prevádzkovom režime vykrývania spotreby – pracovný deň.



Obr. 8: Priebeh uloženej energie pri prevádzkovom režime vykrývania spotreby – víkend deň.

Tab. 3: Maximálne odchýlky meraného a simulovaného SOC počas prevádzky bilancovania spotreby.

Stav	Maximálna negatívna odchýlka	Maximálna pozitívna odchýlka
Min. nabitie	-4,53 %	3,28 %
Nabitie 85-95 %	-4,61 %	4,49 %

Prevádzka počas pracovného voľna je špecifická tým, že v prípade dostatočného výkonu z FVE sa BESS relatívne rýchlo dobije. Prevádzka je potom podobná režimu č. 1, t.j. sieťovému nabíjaniu akumulátorov, ale pri premenlivom výkone. Je možné vidieť podobný nesúlad medzi odhadovaným stavom nabitia výpočtom a stavom, ktorý signalizoval BMS systém. V danom prípade tento fenomén nastal a rástol od približne 83 % SOC.

Zlyhanie ochrany BMS proti prebitiu akumulátorov

Z pohľadu bezpečnosti a ochrany akumulátora sú hraničné stavy rizikom pre samotný hardware batérie. Batérie sú preto vybavené viacerými stupňami ochrán. Skokové zmeny prúdu pri rýchlej zmene generovaného výkonu z FVE počas polooblačného dňa spôsobujú preťaženie polovodičových ochranných prvkov pri cyklických prechodoch z vybijacieho do nabíjacieho stavu pri nabitých batériách. Pri nastavenej kapacite SOC v rozmedzí 5-100 % tak spôsobuje preťažovanie a poškodenie SMD tepelných ochrán, čo vidieť na ich zahorení na Obr. 10.



Obr. 9: Detailný pohľad na riadiaci modul BESS – Kritický prvok.



Obr. 10: Detailný pohľad na riadiaci modul BESS – Poškodené prvky.

V tomto prípade nesprávnym nastavením BMS batérie v kombinácii zapojenia a premenlivých meteorofaktorov bolo znefunkčnených 80 % batérií a to aj napriek dodržaniu nastavovania v špecifikácii zariadenia. Viedlo to k výmene riadiacich dosiek.

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

Takýto istý stav zmien nabíjania a vybijania nastáva aj teraz, lenže sa znížilo hraničné nabíjacie napätie v MPPT nabíjačke FV poľa a batérie sú prevádzkované v 10-98 % SOC. Pričom pri termovízných meraniach už nedochádza k tepelnému preťažovaniu ochrán.

Záver a zhrnutie výsledkov

S novými technológiami akumulátorov je potrebné rozvíjať aj ich obslužné ako meracie, tak riadiace systémy. V rámci BMS je okrem ochranných systémov pre užívateľa hľadám najdôležitejším systémom logika pre výpočet SOC, z ktorého vychádza následná logika riadenie využívania BESS. Každý typ akumulátora má špecifické vlastnosti, na ktoré BMS musí nastavené. Komplexnosť a podrobnosť výpočtových modelov prináša stále lepšiu a lepšiu presnosť tohto odhadu. Na druhej strane váhy je ale ich cena, preto sa navrhujú systémy, ktoré sú v pomere ceny a presnosti čo najvýhodnejšie pre dané riešenie.

Meraný a analyzovaný systém pracuje s najvyššou presnosťou v rozmedzí približne 15-80% SOC. Vysoký nesúlad medzi skutočným stavom nabitia a systémom signalizovaným je hlavne v rozmedzí 85-95% a to primárne pri nabíjaní akumulátorov. Otázkou je ako sa bude nesúlad meniť v závislosti od zmien spôsobených zmenami počas životnosti.

Odchýlka medzi signalizovaným SOC a skutočným SOC môže spôsobiť, že systém v ktorom dané BESS pracuje nebude optimálne fungovať. Pre domáce BESS takáto odchýlka nie je zásadná ale môže spôsobiť určitý nekonfort, napr. ak BESS je komunikačne spojený s nabíjačkou elektromobilu a nespustí, prípadne sa spustí nabíjanie elektromobilu neskoro. Pre väčšie systémy, ktoré poskytujú aj nejaké služby sieti, prípadne obchodujú s elektrinou môže mať takáto odchýlka vplyv na obchodný zisk. Zásadnejší problém by mohol nastať, ak takáto odchýlka nastane pri vybijaní BESS. Pre ostrovné systémy ako je napríklad aj elektromobil je preto veľmi dôležitý presný odhad.

PodĎakovanie

Táto publikácia vznikla vďaka podpore v rámci Operačného programu Integrovaná infraštruktúra pre projekt: Medzinárodné centrum excelentnosti pre výskum inteligentných a bezpečných informačno-komunikačných technológií a systémov – II. etapa, Kód ITMS: 313021W404, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Literatúra

- [1] TC 120. IEC 62933-2-1:2017 – Electrical energy storage (EES) systems – Part 2-1: Unit parameters and testing methods – General specification [online]. 2017 [2024-05-06]. Dostupné z: <https://webstore.iec.ch/publication/27124>
- [2] J. Eyer and G. Corey, “Energy storage for the electricity grid: Benefits and market potential assessment guide,” Sandia National Laboratories, Report, 2010. (PDF) Optimal Operation of Energy Storage Systems Considering Forecasts and Battery Degradation. Available from: https://www.researchgate.net/publication/307913833_Optimal_Operation_of_Energy_Storage_Systems_Considering_Forecasts_and_Battery_Degradation [accessed May 07 2024].
- [3] Ren, Ren & Zhiqiang, Dong & Jingang, Liu & Weisheng, Ye & Zizhou, Su. (2020). Research on high-rate and repeat frequency discharge lithium battery for electromagnetic launch primary power supply. *Journal of Physics: Conference Series*. 1507. 072022. 10.1088/1742-6596/1507/7/072022.
- [4] Zhou, Wenlu & Zheng, Yanping & Pan, Zhengjun & Lu, Qiang. (2021). Review on the Battery Model and SOC Estimation Method. *Processes*. 9. 1685. 10.3390/pr9091685.
- [5] Prashant S, Tey Kok S, Mohd Yamani Idna Bin I, Saad M. Overview of model-based online state-of-charge estimation using Kalman filter family for lithium-ion batteries [Online] [Date: 19.4.2024.] <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032119304332>>.
- [6] Ning Li, Yu Zhang, Fuxing He, Longhui Zhu, Xiaoping Zhang, Yong Ma, Shuning Wang, Review of lithium-ion battery state of charge estimation, *Global Energy Interconnection*, Volume 4, Issue 6, 2021, Pages 619-630, ISSN 2096-5117, <https://doi.org/10.1016/j.gloi.2022.01.003>.
- [7] Victron Energy. Pylontech stays at 91% charge. [Online] [Date: 19.4.2024.] <<https://community.victronenergy.com/questions/172491/pylontech-stays-at-91-charge.html>>.

ŠTÚDIUM VYBRANÝCH VIOLOGENOV AKO ALTERNATÍVNYCH ORGANICKÝCH ELEKTROLYTOV V REDOXNÝCH PRIETOKOVÝCH BATÉRIÁCH

V. Niščáková¹, A. Gubóová¹, M. Almáši¹, N. Podrojková¹, J. Asenjo² a A. S. Fedorková¹

¹ Ústav chemických vied, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach, Šrobárová 2, 040 01, Košice

² InoBat Energy, Tomášiková 30, 821 01 Bratislava

Abstract

Electricity storage facilities are needed more and more, not only due to the increase in the world's population, but also because of the emergence of new technologies that use electricity. Redox flow batteries (RFB) are coming to the fore due to their ability to store vast amounts of energy relatively cheaply and efficiently. Unlike traditional batteries where energy is stored within the cell, RFBs store energy in external tanks and therefore possess the capacity for large-scale storage. Currently, RFBs mainly use vanadium electrolytes, but the need for supporting electrolyte, such as strong acids and unstable market price of vanadium hinder broader development of this technology. A lot of research is therefore focused on testing new types of compounds that would be cheaper and less difficult to produce. In this work, two structurally similar organic compounds belonging to the viologens group were tested by cyclic voltammetry as a possible replacement for vanadium electrolyte. From the initial results, it can be concluded that the compounds He_2VBr_2 and Pe_2VBr_2 could be new promising alternative electrolytes used in RFB.

Úvod

Spotreba elektrickej energie celosvetovo rastie, a to nielen z dôvodu rastu populácie, ale aj v dôsledku využívania elektrickej energie takmer vo všetkých oblastiach života. Redoxné prietokové batérie (RFB) sú považované za sľubnú technológiu, ktorá dokáže uskladniť energiu na niekoľko dní alebo dokonca týždňov. RFB pozostávajú z troch komponentov: dvoch nádrží, elektrolytu a článku. Nádrže slúžia na uskladnenie roztoku elektrolytu, v ktorom sa uchováva energia, zatiaľ čo v článku prebiehajú redoxné reakcie. Zväčšením objemu elektrolytu v nádržiach je možné uskladniť viac energie. Zvyčajne sa článok skladá z dvoch prúdových zberačov, dvoch bipolárnych platní, dvoch elektród a jednej membrány. Výkon určujúcou zložkou RFB je práve elektrolyt [1].

Najmodernejšie systémy RFB využívajú ako elektroaktívne materiály predovšetkým ióny vanádu. Avšak elektrolyty na báze vanádu potrebujú silnú kyselinu, napríklad kyselinu sírovú ako podporný elektrolyt. Okrem toho sú vanádiové ióny priestorovo nehomogénne distribuované a cena vanádu je taktiež nestála. Na základe týchto nevýhod sa hľadajú alternatívne materiály, ktoré by mohli byť využité ako elektrolyt pre RFB [2]. Vhodnou alternatívou k vanádiovým RFB, sa ukazujú RFB na báze organického elektrolytu, ktoré využívajú reverzibilné redoxné reakcie organických molekúl. Organické zlúčeniny sú zložené z prvkov, ktoré sú rozšírené a ľahko dostupné (napr. C, H, O, N). Ich chemické štruktúry sú rozmanité a veľmi prispôsobiteľné, čo umožňuje dosiahnuť požadované redoxné potenciály, rozpustnosť vo vode a chemickú/elektrochemickú stabilitu. Medzi najčastejšie uvádzané organické látky pre tento typ RFB sa uvádzajú najmä ferocén, chinón, viologén, fenazín, fenotiazín, 2,2,6,6-tetrametyl-1-piperidinyloxy (TEMPO), azobenzén a aloxazín. RFB s takýmito zlúčeninami sa môžu prevádzkovať buď pri kyslých, zásaditých alebo pH neutrálnych podmienkach [3].

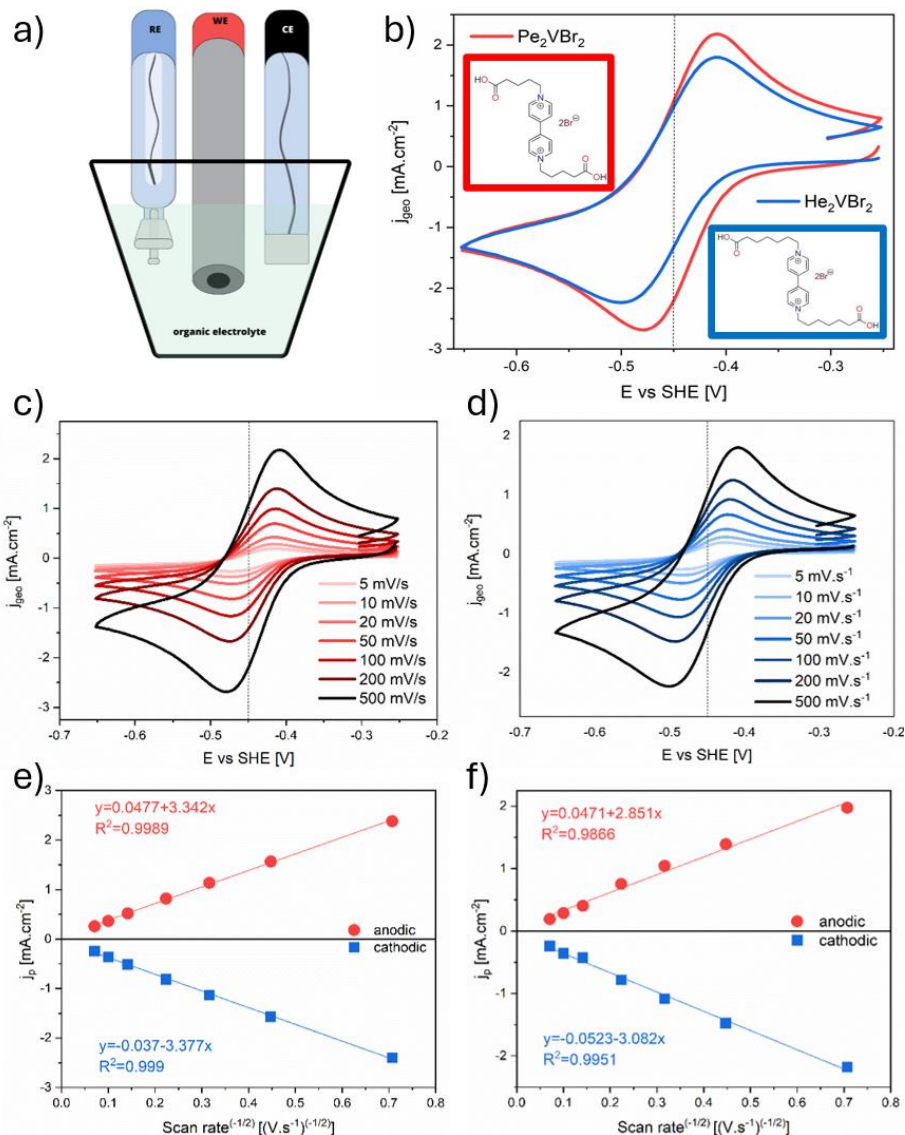
V tejto práci sme sa zaoberali skúmaním nových typov vybraných organických štruktúr, ktoré by mohli byť vhodnou náhradou súčasne využívaných elektrolytov na báze vanádu a to najmä z elektrochemického hľadiska pomocou metódy cyklickej voltampérometrie.

Experiment

Elektrochemické testovanie organických elektrolytov metódou cyklickej voltampérometrie (CV) bolo vykonané v trojelektrodovom zapojení, ktorého schematické vyobrazenie je na Obr. 1 a). Pracovnou elektródou bola elektróda zo sklovitého uhlíka (GCE), pomocnou elektródou bola veľkoplošná platinová elektróda a ako referenčná elektróda bola využitá argentochloridová elektróda (Ag/AgCl/3 M KCl). GCE bola pred každým meraním vyčistená hliníkovou pastou, ultrasonifikáciou v etanole a destilovanej vode a aktivovaná cyklovaním v kyselíne sírovej.

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

Z vybraných organických zlúčenín boli pripravené 10 mM roztoky, ktoré boli testované v pomocnom elektrolyte (1M NH₄Cl), pričom bolo výsledné pH roztoku upravené na hodnotu pH 9. Roztok elektrolytu bol pred elektrochemickým testovaním CV prebublávaný plynným argónom.



Obr. 1: a) Schematické znázornenie trojelektrodového zapojenia, b) porovnanie CV Pe₂VBr₂ a He₂VBr₂ pri rýchlosti skenovania 500 mV.s⁻¹, c),d) CV pri rôznych rýchlostiach a e), f) závislosť i_p od $v^{-1/2}$.

CV bola vykonaná pri rôznych rýchlostiach (5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 mV/s) (Obr. 1 c) a d)) za účelom získania parametrov potrebných na výpočet difúzneho koeficientu. Ten bol určený pomocou Randles-Ševčíkovej rovnice:

$$i_p = 0.4463 nFAC \sqrt{\frac{nFvD}{RT}}$$

kde i_p je prúd, n je počet elektrónov v reakcii, F je Faradayova konštanta (96485 C.mol⁻¹), A je plocha pracovnej elektródy v cm², C je koncentrácia v mol.cm⁻³, v je rýchlosť skenovania vo V.s⁻¹, D je difúzny koeficient v cm².s⁻¹, R je plynová konštanta (8.3144 J.(molK)⁻¹) a T je teplota v K. S použitím difúzneho koeficienta bola na základe Nicholsonovej metódy stanovená rýchlostná konštanta prenosu elektrónov (k_0):

$$k_0 = \Psi[\pi D n v F / RT]^{1/2}$$

kde F , D , n , R , v a T sú definované v rovnici (1), π predstavuje Ludolfovo číslo a Ψ znamená Nicholsonovo číslo. Ψ bolo získané z rozdielu ΔE_p podľa [4].

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

Tab. 1: Rozdiel potenciálov, Nicholsonovo číslo a rýchlostná konštanta prenosu elektrónov pre zlúčeniny Pe_2VBr_2 a He_2VBr_2 pri rôznych rýchlostiach skenovania.

Scan rate [mV/s]	Pe_2VBr_2			He_2VBr_2		
	ΔE_p [mV]	Ψ	k_0 [cm.s ⁻¹]	ΔE_p [mV]	Ψ	k_0 [cm.s ⁻¹]
50	59	-	-	63	7	0,029850372
100	61	20	0,141343539	69	2,66	0,016041624
200	65	5	0,049972487	78	1,45	0,012366583
500	73	1,92	0,030341161	92	0,75	0,010113768

Zhrnutie výsledkov

Obr. 1 b) zobrazuje cyklické voltampérogramy štruktúr He_2VBr_2 (kyselina 7-[4-[1-(6-karboxyhexyl)-4-pyridyl]heptanová) a Pe_2VBr_2 (kyselina 7-[4-[1-(6-karboxyhexyl)-4-pyridyl]pentánová), ktoré majú podobnú štruktúru, líšiacu sa iba v počte uhlíkov, namerané pri rýchlosti skenovania 500 mV/s. Pozorujeme v oboch prípadoch výrazný oxidačný aj redukčný pík. V oboch prípadoch ide o reverzibilný jedno elektrónový proces, kde He_2VBr_2 vykazuje reverzibilný redukčný pík pri potenciáli -0,49 V a Pe_2VBr_2 pri potenciáli -0,47 V oproti štandardnej vodíkovej elektróde (SHE). Môžeme usúdiť, že mierne pozmenená štruktúra nemá výrazný vplyv na reverzibilitu systému. Obr. 1 zobrazuje výsledky cyklickej voltampérometrie pri rôznych rýchlostiach, pričom aj v tomto prípade testované vzorky nevykazujú výrazné výkyvy a proces ostáva stabilným a reverzibilným. Na základe týchto testov bolo možné vypočítať základné kinetické parametre ako difúzny koeficient D podľa Randles-Ševčíkovej rovnice a rýchlostnú konštantu prenosu elektrónov k_0 . Po dosadení získaných údajov z CV do rovníc (1) a (2) bol stanovený difúzny koeficient pre He_2VBr_2 $1,12 \times 10^{-6}$ a rýchlostná konštanta k_0 0,017, zatiaľ čo pre Pe_2VBr_2 bol difúzny koeficient vypočítaný na hodnotu $1,54 \times 10^{-6}$ a rýchlostná konštanta k_0 0,074. Údaje získané z CV a prepočtov z rovníc sú zhrnuté v tabuľke 1.

Podakovanie

Táto práca bola podporená z projektu IPCEI_IE_FLOW_BESS_012021, projektami agentúry na podporu výskumu a vývoja APVV-20-0138 a APVV-20-0111 a taktiež vedeckou grantovou agentúrou VEGA 1/0095/21.

Literatúra

- [1] T. Chowdhury, "Overview of pumped hydroelectricity storage system to produce clean energy," *Seu J. Electr. Electron. Eng.*, vol. 01, no. 01, 2021.
- [2] F. Zhong, M. Yang, M. Ding, and C. Jia, "Organic Electroactive Molecule-Based Electrolytes for Redox Flow Batteries: Status and Challenges of Molecular Design," *Front. Chem.*, vol. 8, no. June, pp. 1–14, 2020, doi: 10.3389/fchem.2020.00451.
- [3] Q. Chen et al., "Organic Electrolytes for pH-Neutral Aqueous Organic Redox Flow Batteries," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 32, no. 9, pp. 1–17, 2022, doi: 10.1002/adfm.202108777.
- [4] R. S. Nicholson, "Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics," *Anal. Chem.*, vol. 37, no. 11, pp. 1351–1355, 1965, doi: 10.1021/ac60230a016.

PŘEHLED METOD STROJOVÉHO UČENÍ PRO PREDIKCI SoH LITHNO-IONTOVÝCH BATERIÍ

M. Sedlařík¹ a P. Vyroubal¹

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

Abstract

Lithium-ion batteries are a crucial technology for modern electrical energy storage. However, they degrade over time due to calendar aging and cycling, with stress factors like storing the battery outside its recommended operating temperature or cycling with high currents accelerating this process. Machine learning methods appear to be perspective prediction methods in this area, but it depends on the type of model used to reliably identify what factors can accelerate degradation and therefore overall capacity decrease. This paper provides a general overview of machine learning methods from the available literature, where State-of-Health estimation was performed on a public dataset from NASA on a 18650 Li-ion battery.

Úvod

Lithno-iontové (Li-ion) baterie jsou v posledních letech nejvíce používaným úložištěm pro uchování elektrické energie v širokém odvětví od přenosné elektroniky, přes elektromobilitu až po záložní úložiště pro elektrické sítě. Li-ion baterie našly uplatnění zejména díky jejich vysoké hustotě energie, vysoké účinnosti konverze energie, nízkému samovybíjení, a především dlouhé životnosti. Nicméně i přes tyto aspekty Li-ion baterie podléhají určitému stárnutí, způsobenému komplexními elektrochemickými procesy uvnitř baterie, což se odráží na poklesu celkové kapacity baterie. Stárnutí baterie je ovlivněno především degradačními mechanismy jako je růst SEI vrstvy, prskání částic či pokovení elektrod lithiem. Mechanismy stárnutí a životnost různých typů baterií se různí a jsou ovlivněny typem katodového a anodového materiálu. V současnosti se pro komerční Li-ion baterie nejčastěji využívají katodové materiály jako LiFePO_4 (LFP), LiMn_2O_4 (LMO) a $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ (NMC), $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ (NCA). Mezi anodové materiály patří $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) a grafit (C). Baterie s různými elektrodovými materiály se liší ve výkonu, zejména v životnosti cyklu. Degradační mechanismy mohou být urychleny stresovými faktory, které zahrnují vybíjení vysokými proudy, podbíjením či přebíjením baterie nebo v případě udržování baterie při kritických teplotách. [1]

Hlavním ukazatelem stáří baterie je parametr State-of-Health (SOH), který vyjadřuje procentuální podíl aktuální kapacity ku kapacitě nominální. Tento parametr také rozděluje dvě hlavní kategorie využití Li-ion baterií na primární a sekundární aplikace. V oblasti primárních aplikací se kapacita baterie pohybuje v rozmezí od nové baterie, kde SOH je rovno 100 %, po pokles kapacity o zhruba 20 až 30 %, což je u SOH jistým milníkem definovaným jako End-of-Life (EOL), přesné EOL však závisí na specifické aplikaci. Primární aplikace jsou ty, kde je od baterií požadován vysoký výkon a určitá spolehlivost, tedy v oblasti elektromobility či spotřební elektroniky. Baterie určené pro sekundární aplikace jsou ty, jejichž SOH kleslo pod hranici EOL, jedná se o aplikace, kde již vysoký výkon není potřeba a spolehlivost zajišťují různé druhy monitoringu a prediktivních modelů.

$$SOH = \frac{Q_i}{Q_0} \cdot 100 \% \quad (1)$$

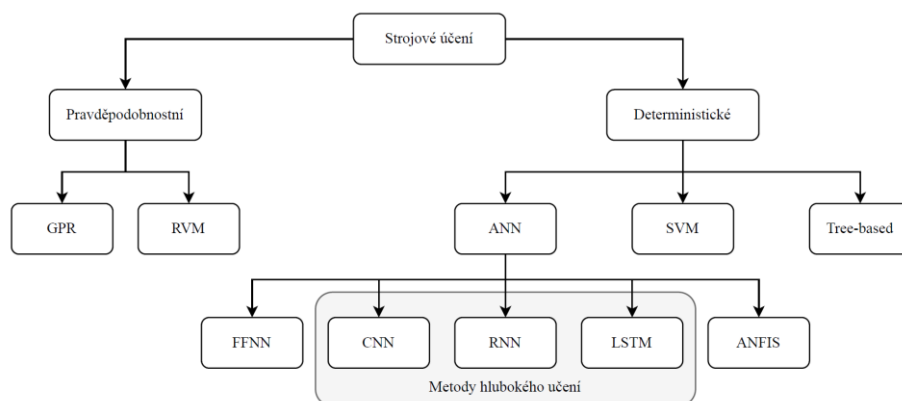
Jelikož SOH je klíčovým ukazatelem životnosti, je pro zajištění bezproblémového chodu úložiště, spolehlivosti a plánované údržbě podstatné predikovat jeho vývoj a určit jakým trendem se bude pohybovat za určitých okolností. V dnešní době existuje řada elektrochemických, empirických či matematických modelů pro predikci. Elektrochemické modely popisují chování baterie, komplexní procesy, který probíhají při nabíjení a vybíjení a transport částic. Naopak empirické modely, zejména ty založené pouze na datech, vyjadřují výstup pouze na základě kvality a rozsahu vstupních dat. Existuje ještě kategorie semi-empirických modelů, kde je baterie nahrazena ekvivalentním elektrickým obvodem (ECM), z nichž nejpoužívanější je model duální polarizace. Tyto modely, byť jsou založeny na experimentálním měření, popisují však chování baterie. V posledních letech se však jeví velice perspektivní metodou odhadu SOH využití modelů založených pouze na datech zejména využití technik strojového učení, jelikož dokážou v experimentálně naměřených datech odhalit různé anomálie, které by za pomoci jiných metod bylo obtížné či nemožné analyzovat.

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

Metodiky strojového učení

Strojové učení (ML) využívá algoritmy a statistické modely, které umožňují danému systému učit se na základě poskytnutých dat a provádět predikce či rozhodnutí bez přímého zásahu do programu. Analýzou velkých objemů experimentálních a výpočetních dat mohou algoritmy strojového učení odhalit skryté vzory a korelace, které by tradičními metodami zůstaly nepostřehnutelné. [2] ML metody lze kategorizovat hned z několika hledisek, a to z pohledu přístupu k trénovacím datům na supervised learning (SL), v tomto případě jsou trénovací data definována a ke každému vstupu je přiřazen adekvátní výstup, který určuje velikost penalizace nebo vymezení vstupní hodnoty k němu přiřazené, tento přístup se využívá v klasifikaci a regresi. Unsupervised learning (UL) metoda, u které je model trénován na neoznačených datech, v nichž hledá skryté vzory a struktury. Metoda UL se využívá v clusteringu neboli shlukování dat. Reinforcement learning (RL) funguje na základě zpětné vazby odměňování v případě přiblížení cíli a ignorování akce v případě opačném, respektive učení na základě pokus-omyl, kdy se tato metoda snaží dosáhnout nejvíce optimálního výsledku.

Obr. 2 znázorňuje rozdělení metod strojového učení (ML) z hlediska pravděpodobnostních a deterministických metod. ML metod a jejich modifikací existuje celá řada, nicméně níže jsou popsány pouze základní varianty ML technik, které jsou nejběžněji používané pro predikci SOH.



Obr. 2: Rozdělení metod strojového učení na pravděpodobnostní a deterministické.

Probabilistické metody zahrnují prvky náhody a kvantifikují úroveň nejistoty predikcí. Často využívají Bayesův teorém k hodnocení výsledků na základě rozložení pravděpodobnosti. Příkladem jsou metody jako Gaussian Process Regression (GPR) a Relevance Vector Machine (RVM), které generují pravděpodobnostní předpovědi s intervaly spolehlivosti. Existují však i další probabilistické metody, které mohou využívat různé přístupy k modelování nejistoty. Deterministické metody nezahrnují pravděpodobnostní prvky a výsledky jsou určeny známými korelacemi mezi vstupy a výstupy, které mají přesně definované vztahy mezi sebou. Deterministické modely předpokládají, že předpověď budoucího stavu lze s jistotou určit na základě současného stavu. Příkladem jsou metody jako různé typy umělých neuronových sítí (ANN), Support Vector Machines (SVM) a metody založené na stromech rozhodování (Tree-based). [3, 4]

Support Vector Regression (SVR)

SVR je technika strojového učení, která představuje adaptaci metody Support Vector Machines (SVM) pro regresní úlohy. SVR se snaží najít takovou funkci, která co nejlépe aproximuje vztah výstupní hodnoty na základě vstupních dat. Tato funkce je reprezentována jako hyperplocha v mnohorozměrném prostoru. Model využívá myšlenku postihu chyby, kdy hodnoty nad určitou hranicí jsou penalizovány, jejich odchylka definuje velikost penalizace, která může být dále ovlivněna penalizačním faktorem. [4]

Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System (ANFIS)

ANFIS je metoda kombinující umělé feed-forward neuronové sítě a fuzzy logiku k modelování komplexních nelineárních vztahů. Tento systém využívá výhod neuronových sítí k učení a adaptaci a fuzzy logiky k reprezentaci nejistoty a aproximaci funkcí. Díky fuzzy logice, ve které se systém nerozhoduje pouze na základě 0 nebo 1, avšak kontinuem mezi těmito hodnotami, lze definovat určité stupně příslušnosti a díky adaptabilitě určitých prvků lze velice přesně předvídat nelineární systémy. [5]

Recurrent neural network a Long Short-Term Memory (LSTM)

RNN jsou typ neuronových sítí určený pro zpracování sekvenčních dat, jako jsou časové řady nebo text, s vnitřní pamětí, která uchovává informace o předchozích vstupech, což umožňuje modelování závislostí v datech. Standardní RNN však mají problémy s učením dlouhodobých závislostí kvůli ztrátě gradientů při trénování. LSTM

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

je pokročilý typ RNN navržený k překonání těchto problémů. LSTM obsahuje paměťové buňky a tři typy bran (vstupní, zapomínací a výstupní), které regulují tok informací, což umožňuje efektivní uchovávání a využívání informací po dlouhé časové období. [3, 4]

Gaussian Process Regression (GPR)

GPR je neparametrický Bayesovský model pro regresi, který je ideální pro modelování složitých nelineárních vztahů v datech. Pro každou předpověď poskytuje celou škálu možných hodnot spolu s pravděpodobnostmi, místo jednoho konkrétního odhadu. Hlavní výhodou GPR je schopnost zachytit složité závislosti v datech a poskytnout odhad nejistoty u každé předpovědi. [3]

Souhrn vybraných technik strojového učení

Vybrané metody jsou čerpané z publikací [5, 6], kde je analyzovaný datový set od NASA [7]. Zvolené techniky jsou jak z oblasti probabilistické, tak deterministické, a zahrnují jak obyčejné umělé neuronové sítě, tak metody DL. V obou publikacích se zabývají predikcí SOH u baterie #5, kde pro trénování využijí 70 % dat a zbytek predikují. Metody lze však kombinovat, či využít různé modifikace, avšak v Tab. 1 jsou porovnány pouze v jejich původní verzi.

Tab. 1: Porovnání ML metod pro odhad SOH z dostupných publikací [5,6]

Metoda	RMSE [%]
GPR	2,22
CNN	2,37
LSTM	1,89
ANFIS	1,62
SVR	3,44

Závěr

Veškeré metody poskytují velice přesné odhady SOH při využití 70 % celkových dat k učení daného algoritmu. Nicméně metoda ANFIS se jeví v této analýze jako nejpřesnější, ačkoliv se jedná o metodu, která je výpočetně náročnější a v některých případech jako jsou simulace v reálném čase nemusí být úplně vhodná, za předpokladu, že není zjednodušená, což se opět může projevit na celkové chybě predikce. Druhou nejpřesnější metodou se jeví LSTM, která využívá předešlých stavů k predikci aktuálního a filtraci nesprávných odhadů. Nejhorší výsledek vykazuje SVR, kde se jedná o nejjednodušší metodu z porovnaných, na druhou stranu v praktických aplikacích vykazuje malou chybovost i při malém obsahu dat a vykazuje velkou výpočetní efektivitu.

Poděkování

Tato práce byla podporovaná grantem specifického výzkumu VUT (projekt č. FEKT-S-23-8286).

Literatura

- [1] X. Han, M. Ouyang, L. Lu, J. Li, Y. Zheng a Z. Li, "A comparative study of commercial lithium ion battery cycle life in electrical vehicle: Aging mechanism identification", Journal of Power Sources, vol. 251, pp. 38-54, 2014.
- [2] Z. Wei, F. Chen, H. Liu, R. Huang, K. Pan, W. Ji, a J. Wang, "Mapping the application research on machine learning in the field of ionic liquids: A bibliometric analysis", Fluid Phase Equilibria, vol. 583, 2024.
- [3] S. Khaleghi, M. S. Hosen, J. Van Mierlo, a M. Bercibar, "Towards machine-learning driven prognostics and health management of Li-ion batteries. A comprehensive review", Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 192, 2024.
- [4] X. Sui, S. He, S. B. Vilsen, J. Meng, R. Teodorescu, a D. I. Stroe, "A review of non-probabilistic machine learning-based state of health estimation techniques for Lithium-ion battery", Applied Energy, vol. 300, 2021.
- [5] H. Meng, M. Geng, J. Xing, a E. Zio, "A hybrid method for prognostics of lithium-ion batteries capacity considering regeneration phenomena", Energy, vol. 261, 2022.
- [6] Q. Li, D. Li, K. Zhao, L. Wang, a K. Wang, "State of health estimation of lithium-ion battery based on improved ant lion optimization and support vector regression", Journal of Energy Storage, vol. 50, 2022.
- [7] B. Saha a K. Goebel. Battery data set. NASA AMES prognostics data repository, 2007.

SYSTEMATICKÉ STANOVENÍ DOLNÍ HRANICE SoC A NÁSLEDNÝ Vliv NA ŽIVOTNOST LITHIUM-IONTOVÝCH ČLÁNKŮ

P. Sobotka a V. Knap

Katedra elektrotechnologie, Fakulta elektrotechnická, České vysoké učení v Praze, Česká republika

Abstract

Lithium-ion batteries are increasingly used in high-value applications such as electric vehicles and stationary energy storage systems. A critical factor that directly affects the cost of battery products is their lifetime. To effectively extend battery life and reduce degradation, the operational state-of-charge (SOC) window is often restricted. However, setting SOC limits is typically done arbitrarily or after extensive experimentation. This work proposes a systematic approach based on physical phenomena that require only one calibration measurement to determine the suitable lower SOC limit. By analyzing differential voltage curves, we identify the graphite lithiation stages, which can be used to limit battery discharge and consequently prevent the degradation caused by transitions between these stages. To validate this approach, we conducted several degradation experiments using 3.5 Ah 18650 cylindrical cells with lithium nickel manganese cobalt oxide cathodes and graphite-based anodes enriched with silicon. Tests with various cycle depths also revealed the impact and interaction of the upper SOC limit on overall degradation behavior, which in some scenarios countered the expected effect. Additionally, since the anode is a composite containing silicon, its degradation is driven not only by transitions among graphite stages but also by silicon deterioration, which follows a separate degradation pathway.

Úvod

Lithium-iontové (Li-ion) články mají velmi široké využití – díky své vynikající energetické hustotě je lze v současnosti nalézt v naprosté většině přenosných elektronických zařízeních, v elektromobilech, v domácích i průmyslových bateriových úložištích a v mnohých dalších aplikacích.

Na cyklovatelnou životnost Li-ion článků má znamenitý dopad způsob jejich používání. Li-ion články mívají zpravidla různou cyklovatelnou životnost v závislosti na hloubce vybití (Δ DOD, z angl. „depth of discharge“), průměrném stavu nabití (SOC, z angl. „state of charge“) a v neposlední řadě na teplotě. Výsledky studií zkoumající dopad těchto parametrů na častou kombinaci NMC kladné elektrody a grafitové záporné elektrody ukazují negativní dopad vyšších Δ DOD a nízkých nebo vysokých průměrných SOC během cyklování [1], [2], [3]. Pro zvýšení životnosti Li-ion článků je proto vhodné posunout spodní a horní limit SOC během provozu. Studie obvykle zkoumají sadu vzorků, které jsou testovány při různě (často ekvidistantně, např. po 10 nebo 5 % SOC) nastavených limitech a následně analyzují výsledky, ze kterých plynou závěry a doporučení pro provoz [1], [2], [3]. Tato doporučení jsou většinou empirická, bez důrazu na fyzikální a chemické degradační procesy.

Cílem této studie je přijít s inovovaným přístupem nalezení vhodného dolního limitu SOC, který je založený na analýze degradačních procesů přímo probíhajících uvnitř článku. Prvním krokem výzkumu bylo nalézt měřitelnou vlastnost Li-ion článků, která by byla ukazatelem možné dolní hranice SOC pro co nejdelší cyklovatelnou životnost článků. Na základě literatury byly analyzovány procesy uvnitř článků během nabíjení či vybití a možnost jejich detekce. Z rešerše literatury vychází jako velmi významné degradační procesy růst vrstvy SEI (z angl. „solid electrolyte interface“) a praskání záporné elektrody. Následný experiment testoval cyklovatelnou životnost článků LG MJ1 podle dolních limitů SOC určených z naměřené vlastnosti.

Procesy probíhající uvnitř grafitové záporné elektrody

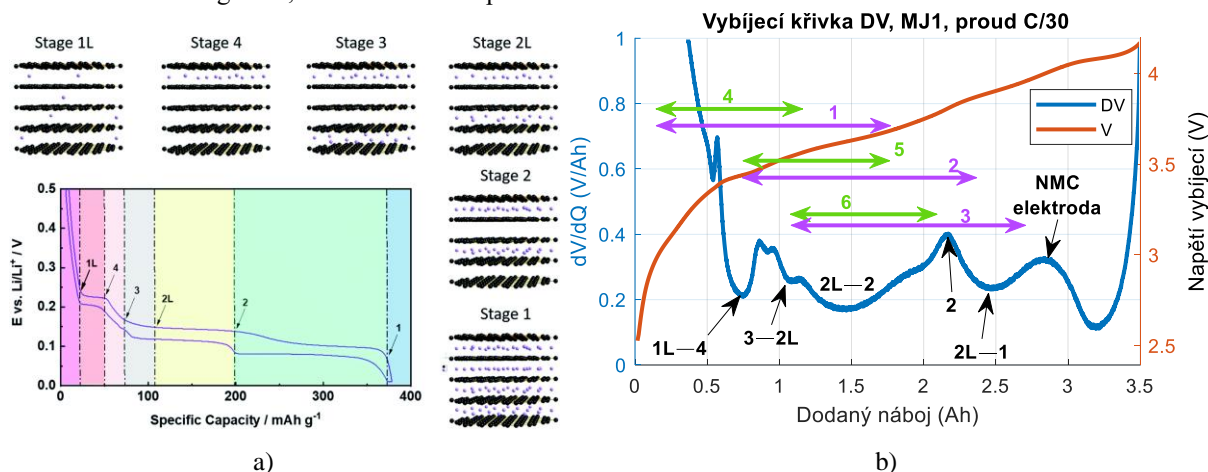
U grafitové záporné elektrody dochází při nabíjení článků k interkalaci lithiových iontů mezi grafenové mezivrstvy. Tento jev probíhá relativně definovaně v tzv. stupních [4], [5]. Podle Rüdorffova-Hoffmanova modelu [4], který vysvětluje Obr. 1 a), dochází při malém obsahu lithia v elektrodě nejprve k nahodilému zaplňování mezivrstev (stupeň 1L). Následně se zaplňuje každá čtvrtá vrstva (stupeň 4), každá druhá vrstva (stupeň 2) až jsou zaplněny všechny vrstvy (stupeň 1). Označení L značí stupeň s nízkou koncentrací Li^+ v daném stupni. Mezi jednotlivými stupni dochází k přechodům neboli ke koexistencím více stupňů zároveň. Jak je patrné z Obr. 1a), přechody mezi některými stupni jsou doprovázeny napěťovými plató. Tyto oblasti lze velmi dobře identifikovat měřením derivace napětí kompletního článku, jak bude ukázáno dále.

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

Mezi jeden z nejvýznamnějších degradačních jevů Li-ion článků patří růst SEI vrstvy [4], [6], [7], [8]. Jedná se o vrstvu, která se formuje na povrchu grafitu při nabíjení jako důsledek reakce elektrody s elektrolytem, neboť běžně používané elektrolyty se při nabíjení dostávají vlivem potenciálu grafitu (který se blíží nule) mimo své elektrochemicky stabilní okno (které je až od cca 0,8 V výše).

Dalším degradačním procesem je praskání elektrod při vysokém mechanickém stresu [6], [7]. K tomu může dojít při velké proudové hustotě nebo při změnách objemu elektrody vlivem interkalace lithiových iontů. Tato změna je nejvýznamnější u křemíkových elektrod, kde dosahuje až nižších stovek procent.

Sethuraman et al. [9] studovali degradaci grafitového poločlánku v různých intervalech koncentrace lithia. Závěrem studie bylo zjištění, že při nabíjení/vybíjení elektrody dochází k nejvyšší degradaci vlivem praskání v koncentracích lithiových iontů odpovídajících stupni 1L. Příčinou není změna objemu, která je malá, nýbrž vysoké koncentrační spády Li^+ na povrchu elektrody, což má za následek lokální deformace a praskání. Autoři studie dle svých zjištění doporučují provoz článků s grafitovou elektrodou způsobem, který se vyhýbá nízkým koncentracím Li^+ v grafitu, minimálně do stupně 1L.



Obr. 1: a) Rüdorff-Hoffmanův model grafitové elektrody a vliv formování stupňů na potenciál grafitu. Obrázek převzat z [4] na základě licence CC BY 3.0. b) Vybíjecí charakteristika článku LG MJ1 včetně vybíjecí křivky DV proudem C/30. Uvedeny jsou přechody mezi stupni grafitu a dále šipkami označeny oblasti SOC pro jednotlivé režimy experimentu.

Analýza DV

Rozdíl potenciálu kladné elektrody (PE) a záporné elektrody (NE) dává napětí (V) článku. Derivací tohoto napětí v celém rozsahu SOC, respektive kapacity (Q), je možno získat křivku DV podle vzorce:

$$\frac{dV}{dQ} = \frac{d(V_{PE} - V_{NE})}{dQ} = \frac{dV_{PE}}{dQ} - \frac{dV_{NE}}{dQ} \quad (1)$$

Příklad křivky DV je ukázán na Obr. 1 b). Oblasti odpovídající napěťovým plátům záporné elektrody jsou v této křivce velmi dobře identifikovatelné jako „údolí“. Na základě literatury [5], [10] byly těmto údolím přiřazeny přechody mezi stupni grafitu, se kterými tato údolí korespondují.

Experiment

Dle poznatků z předchozích kapitol byl sestaven experiment, který měl za cíl ukázat vliv dolního limitu SOC, který byl odvozen pouze podle změřené křivky DV nového článku. Testováno bylo celkem 12 článků LG MJ1. Kladná elektroda článku je NMC 811, záporná elektroda je tvořena grafitem s příměsí křemíku do pěti procent hmotnosti [11]. Dvě šestice článků byly cyklovány s $\Delta\text{DOD} = 1,6 \text{ Ah}$, respektive $\Delta\text{DOD} = 1,0 \text{ Ah}$. Články byly cyklovány po dvojicích v šesti režimech podle Obr. 1 b), vždy nabíjecím i vybíjecím proudem 1 C.

Cyklování v režimech 1 a 4 má za cíl ukázat vliv co nejnižšího dolního limitu SOC – v tomto případě dochází k nízkému zaplnění záporné elektrody Li^+ , dále cyklování v režimech 2 a 5 má dolní limit SOC nastaven na koexistenci (přechod) mezi stupni 1L–4 – v tomto případě bylo snahou nezasahovat do stupňů grafitu, kde není stupeň 4 ještě ani částečně zformován, a naposledy režimy 3 a 6 mají dolní limit SOC nastaven na koexistenci (přechod) mezi stupni 3–2L – tento dolní limit je posazen do další křivkou DV snadno identifikovatelné oblasti, která navíc zaručuje již zformovaný stupeň 4 grafitu.

Nové články byly nejprve inicializovány pěti cykly nabití/vybití proudem doporučeným výrobcem. Následoval RPT test pro změření kapacity stejným proudem a aplikace až 18 s nabíjecích a vybíjecích pulzů proudem 1 C, 0,5 C, 0,2 C při 95, 80, 65, 50, 35, 20 a 5 % SOC pro změření vnitřních odporů. Vždy byla také změřena vybíjecí charakteristika proudem C/10, ze které byla spočítána a vykreslena křivka DV.

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

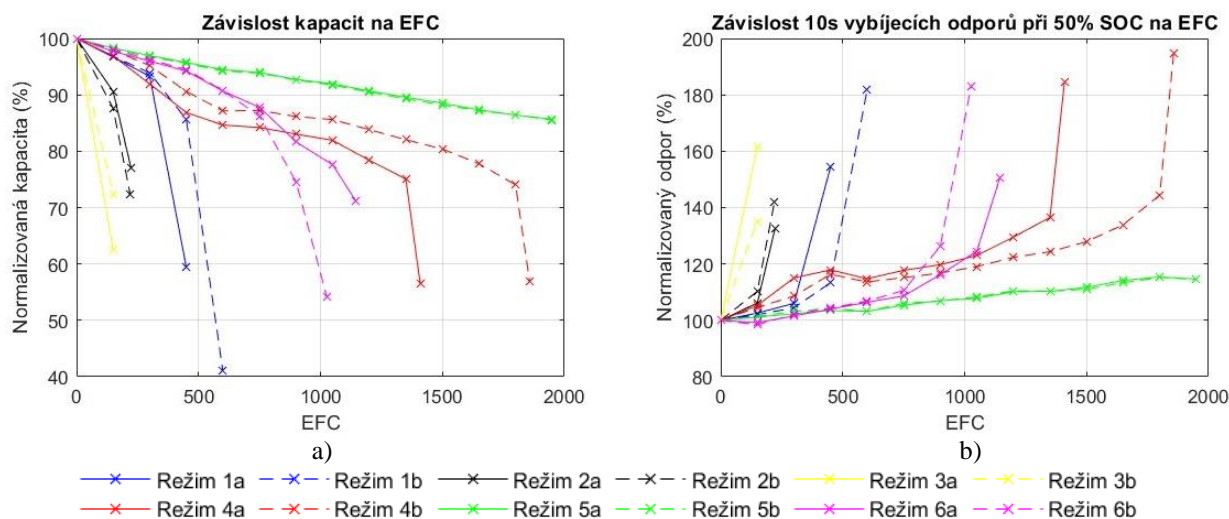
Následné cyklování bylo provedeno různými způsoby u různých režimů tak, aby bylo zajištěno cyklování mezi oblastmi SOC podle Obr. 1 b). Každých 150 ekvivalentních plných cyklů (EFC) byl znovu proveden RPT test.

Výsledky experimentu

Výsledky měření kapacit a desetisekundových vybíjecích odporů proudem 0,5 C při 50 % SOC, které byly získány během testování při jednotlivých RPT, jsou vykresleny v závislosti na počtu ekvivalentních plných cyklů (EFC) na Obr. 2. Hned na první pohled je patrný diametrální rozdíl mezi články cyklovanými s $\Delta\text{DOD} = 1,6$ Ah (režim 1, 2, 3) a s $\Delta\text{DOD} = 1,0$ Ah (režim 4, 5, 6). Vyšší hloubka vybití měla za následek prudký pokles kapacity a prudký nárůst vnitřního odporu i přesto, že byly články nabíjeny a vybíjeny proudy, které nepřesahovaly maximum doporučené výrobcem. U článků s $\Delta\text{DOD} = 1,6$ Ah platí, že čím vyšší byla dolní hranice SOC, tím vyšší byla degradace jak z pohledu kapacity, tak z pohledu vnitřního odporu.

Pro články cyklované s $\Delta\text{DOD} = 1,0$ Ah, tedy v režimu 4, 5, 6 lze pozorovat následující skutečnosti. Články cyklované v režimu 5 (tj. články, jejichž dolní limit SOC byl situován do oblasti stupňů 1L–4) vykazují nejvíce rovnoměrnou degradaci v průběhu celého testu. Zatímco kapacita zde klesá nejméně v celém rozsahu EFC, vnitřní odpor je nejmenší od 600 EFC výše.

Články cyklované v režimu 4 a 6 zdegradovaly více než články v režimu 5, vývoj kapacity a vnitřního odporu je však u obou režimů odlišný. V režimu 4 byly články cyklovány s co nejmenším dolním limitem SOC. Během prvních cca 600 EFC došlo k prudšímu poklesu kapacity i nárůstu vnitřního odporu než v režimu 6. Trend degradace článků v režimu 4 však zmírnil svoji strmost a postupně se vyrovnala degradace kapacity (při cca 750-900 EFC) a degradace vnitřního odporu (při cca 900-1050 EFC) s články cyklovanými v režimu 6 (dolní limit SOC byl situován do oblasti stupňů 3–2L), které s následujícími cykly zdegradovaly nakonec více.



Obr. 2: a) Závislost normalizovaných kapacit na počtu ekvivalentních plných cyklů (EFC), b) závislost normalizovaných 10s vybíjecích odporů proudem 0,5 C při 50% SOC na EFC. Průběhy jednotlivých testovaných bateriových článků pro daný režim (X) jsou odlišeny značením „a“ a „b“, tedy jako „Režim Xa“ a „Režim Xb“.

Všechny hodnoty jsou normalizované vzhledem k počátku života jednotlivého článku.

Diskuse výsledků

Zaměříme-li se na články testované v režimu 4, 5 a 6 (s $\Delta\text{DOD} = 1,0$ Ah), pro dlouhodobou životnost vychází jednoznačně nejlépe kalibrace dolního limitu SOC podle křivky DV do oblasti koexistence stupňů grafitu 1L–4 (režim 5). Rozdíl v charakteru degradace režimů 4 a 6 poukazuje na patrně odlišné degradační jevy. Při snížení dolního limitu SOC články nejprve degradují rychleji a pak degradace zvolňuje, zatímco při vyšším limitu SOC je na začátku degradace menší, ale postupně zrychluje.

Pro články cyklované v režimu 1, 2 a 3 (s $\Delta\text{DOD} = 1,6$ Ah) platí, že čím vyšší byl dolní limit SOC, tím byla získána horší životnost jak z hlediska kapacity, tak z hlediska vnitřního odporu. Z tohoto faktu, a dále z odlišné degradace článků v režimu 6 (které měly v režimech pro články s $\Delta\text{DOD} = 1,0$ Ah nejvyšší limity SOC) usuzujeme vysokou citlivost článků LG MJ1 na vyšší SOC při zvoleném nabíjecím proudě. To může být způsobeno citlivostí kladné elektrody na vysoké SOC. Zároveň, jak bylo uvedeno, článek LG MJ1 obsahuje zápornou elektrodu obohacenou nezanedbatelným množstvím křemíku, který tak působí značné změny objemu při nabíjení/vybíjení a má specifický vliv na degradaci.

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

Závěr

Z rešerše literatury vyplývá, že růst vrstvy SEI je jedním z nejvýznamnějších faktorů z hlediska stárnutí Li-ion článků. Při provozu navíc může docházet k praskání záporné elektrody, což vede k dalšímu růstu SEI. K praskání dochází ve větší míře při nízkých SOC, především v situaci, kdy je grafitová elektroda ve stupni 1L, tedy málo zaplněná Li⁺. Jednotlivé stupně grafitové elektrody jsou snadno identifikovatelné z naměřené křivky DV. Byl sestaven experiment, při kterém byly dolní limity SOC článků LG MJ1 nastaveny odpovídajícím způsobem na co nejnižší SOC, dále na koexistenci stupňů 1L—4 a naposledy na koexistenci stupňů 3—2L.

Z experimentu plyne, že pro články LG MJ1 cyklované s $\Delta DOD = 1,0$ Ah se jako nejlepší jeví dolní limit SOC, který je nastaven tak, aby se grafitová elektroda nacházela ve stavu koexistence stupňů 1L—4. Články cyklované s $\Delta DOD = 1,6$ Ah zdegradovaly příliš rychle a tím rychleji, čím vyšší byly limity SOC. Podezření na příčinu příliš rychlé degradace vede ke kladné NMC elektrodě, případně ke křemíku, jakožto složky záporné elektrody (do 5 % hmotnosti). Obě tyto komponenty mohou být příliš citlivé na vysoké SOC.

Systematické nastavení dolního limitu SOC podle změřené křivky DV na koexistenci stupňů grafitu 1L—4 se z provedeného experimentu jeví jako výhodné z hlediska životnosti, pokud má být článek provozován s nízkým ΔDOD maximálně kolem 30 % kapacity.

Poděkování

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ČVUT č. SGS24/136/OHK3/3T/13.

Literatura

- [1] M. Ecker et al., “Calendar and cycle life study of Li(NiMnCo)O₂-based 18650 lithium-ion batteries,” *J Power Sources*, vol. 248, pp. 839–851, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.143.
- [2] Y. Gao, J. Jiang, C. Zhang, W. Zhang, and Y. Jiang, “Aging mechanisms under different state-of-charge ranges and the multi-indicators system of state-of-health for lithium-ion battery with Li(NiMnCo)O₂ cathode,” *J Power Sources*, vol. 400, pp. 641–651, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.07.018.
- [3] J. Schmalstieg, S. Käbitz, M. Ecker, and D. U. Sauer, “A holistic aging model for Li(NiMnCo)O₂ based 18650 lithium-ion batteries,” *J Power Sources*, vol. 257, pp. 325–334, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2014.02.012.
- [4] J. Asenbauer, T. Eisenmann, M. Kuenzel, A. Kazzazi, Z. Chen, and D. Bresser, “The success story of graphite as a lithium-ion anode material-fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites,” *Sustainable Energy and Fuels*, vol. 4, no. 11. Royal Society of Chemistry, pp. 5387–5416, Nov. 01, 2020. doi: 10.1039/d0se00175a.
- [5] J. R. Dahn, “Phase diagram of LiXC₆,” *Phys Rev B*, vol. 44, no. 17, pp. 9170–9177, Nov. 1991.
- [6] J. Vetter et al., “Ageing mechanisms in lithium-ion batteries,” *J Power Sources*, vol. 147, no. 1–2, pp. 269–281, Sep. 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.
- [7] J. S. Edge et al., “Lithium ion battery degradation: what you need to know,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 23, no. 14. Royal Society of Chemistry, pp. 8200–8221, Apr. 14, 2021. doi: 10.1039/d1cp00359c.
- [8] X. Han et al., “A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle,” *eTransportation*, vol. 1. Elsevier B.V., Aug. 01, 2019. doi: 10.1016/j.etrans.2019.100005.
- [9] V. A. Sethuraman, L. J. Hardwick, V. Srinivasan, and R. Kostecki, “Surface structural disordering in graphite upon lithium intercalation/deintercalation,” *J Power Sources*, vol. 195, no. 11, pp. 3655–3660, Jun. 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.12.034.
- [10] S. Ludwig, M. Steinhardt, and A. Jossen, “Determination of Internal Temperature Differences for Various Cylindrical Lithium-Ion Batteries Using a Pulse Resistance Approach,” *Batteries*, vol. 8, no. 7, Jul. 2022, doi: 10.3390/batteries8070060.
- [11] T. M. M. Heenan et al., “An Advanced Microstructural and Electrochemical Datasheet on 18650 Li-Ion Batteries with Nickel-Rich NMC811 Cathodes and Graphite-Silicon Anodes,” *J Electrochem Soc*, vol. 167, no. 14, p. 140530, Nov. 2020, doi: 10.1149/1945-7111/abc4c1.

BATTERY ENERGY STORAGE SYSTEM AND HOW TO OPTIMIZE BATTERY LIFE IN IT

M. Šedina a T. Kazda

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

Abstract

Understanding how temperature influences Li-ion batteries is crucial as demand for reliable energy storage grows. This article explores degradation mechanisms in Li-ion batteries. Experiments on automotive cells examines how Depth of Discharge affects battery behavior across temperature variations.

Úvod

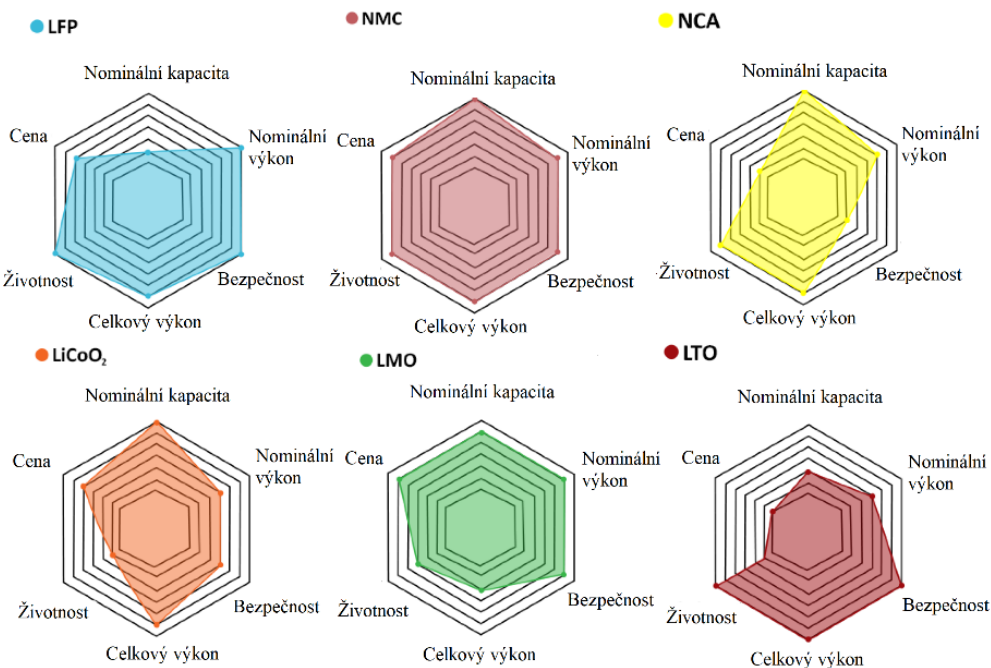
Li-ion akumulátory se staly základem pokročilého skladování energie. Denně se s nimi setkáváme v chytrých telefonech, nositelných zařízeních, noteboocích a také stále častěji pohánějí osobní vozidla a slouží v úložištích elektrické energie. Využití Li-ion akumulátorů v elektromobilech a úložištích vedlo ke zvýšenému důrazu na optimalizaci životnosti akumulátorů, kterou ovlivňují faktory jako proudové zatížení, provozní teplota, chemie baterie atd.

Provozní teplota je klíčovým tématem výzkumu vzhledem k jejímu přímému vlivu na životnost Li-ion akumulátorů. Vysoké teploty mohou nevratně snížit kapacitu baterie a způsobit její poškození, což vyžaduje nastavení kompromisu mezi výkonem a tepelným managementem. Naopak nízké teploty představují riziko, zejména z hlediska zmrznutí elektrolytu, což může ohrozit funkčnost baterie a vést k jejímu poškození [1].

Řešení těchto problémů je stále důležitější v celosvětovém měřítku zavádění velkých bateriových aplikací, kde se od vozidel očekává bezproblémový provoz v různých klimatických podmínkách.

Baterie

Li-ion akumulátory jsou nejnovější a nejpokročilejší technologií baterií na trhu, která poskytuje vysokou energetickou hustotu s vysokým napětím článku a dobrým poměrem mezi výkonem a kapacitou. Li-ion akumulátory zahrnují širokou škálu používaných materiálů, zejména pro katodu. Nicméně na trhu se používá převážně jen několik typů. Jedná se o chemie NMC ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$), NCA ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$), a LFP (LiFePO_4). Vlastnosti jednotlivých chemií viz Obr. 1.



Obr. 1: Porovnání vlastností jednotlivých chemií Li-ion akumulátorů [2].

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

Degradační mechanismy Li-ion akumulátorů

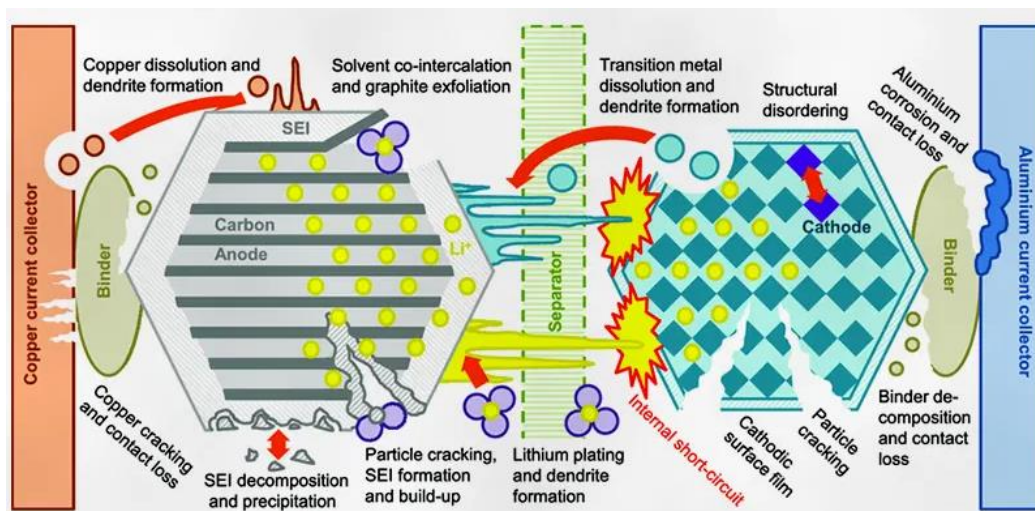
Degradace Li-ion akumulátorů je přirozený proces, který se vyskytuje v průběhu času a snižuje schopnost akumulátoru udržet náboj. Tento proces je významným problémem v mnoha aplikacích, zejména v elektrických vozidlech, kde jsou výkon a životnost akumulátoru klíčové. Proto je pochopení a zmírnění degradace Li-ion akumulátorů klíčovým zaměřením výzkumu akumulátorů. Degradační procesy jsou spojené taktéž s provozní teplotou akumulátorů, protože může přímo ovlivnit chemické procesy, které v baterii probíhají. Všechny procesy degradace jsou znázorněny na Obr. 2.

Všechny degradační jevy v akumulátorech jsou společně provázané a je jich veliké množství. Mezi nejvýznačnější degradační jev je růst SEI vrstvy (solid electrolyte interphase), tato vrstva je pro fungování baterie nezbytná, avšak její nadměrným růstem vzniká nezvratný pokles kapacity baterie. [3][4]

Dalším jevem je praskání zrn materiálů elektrod, to je způsobené stárnutím materiálům a taktéž jejich objemovou změnou během vyklívání. Praskání částic vede k růstu SEI vrstvy, snížení vodivosti a ztráty kapacity. [3][4]

Problematickým degradačním procesem je taktéž rozpad elektrolytu, který má na starosti iontový přenos v akumulátoru. Rozpad elektrolytů v Li-ion akumulátorech může být způsoben tvorbou SEI vrstvy, vysokou teplotou, přebíjením a nadměrným vybíjením či dalšími chemickými reakcemi uvnitř akumulátoru. [5]

V neposlední řadě je to taktéž tak zvané vylučování lithia (lithium plating), kdy se kovové lithium deponuje na povrch negativní elektrody místo toho, aby se zabudovalo do struktury. To je způsobeno špatnými operačními podmínkami. Lithium plating vede ke ztrátě kapacity baterie a v nejhorším případě k vnitřnímu zkratu. [3][4]



Obr. 2: Ukázka jednotlivých degradačních mechanismů [6].

Experiment

Jak bylo zmíněno na začátku, pochopení vlivu vysokých a nízkých teplot na baterie je klíčové pro předpověď provozu velkých bateriových aplikací. Z tohoto důvodu jsme provedli experiment, ve kterém jsme testovali velké automobilové pouch články s kapacitou 78 Ah a chemií NMC721, abychom zjistili, jak kombinace 70 %, 90 % a 100 % hloubky vybití (DoD) a různých provozních teplot ovlivňuje životnost baterie. Výsledky by měly pomoci nastavit provozní podmínky a předpověď provozu při druhotném využití energie.

Závěr

Teplotní efekt na lithium-iontové baterie je významným faktorem ovlivňujícím jejich výkon a životnost. Vysoké teploty urychlují degradaci, zatímco nízké teploty snižují výkon. Vhodné nastavení tepelného managementu akumulátorů nabízí jedno z potenciálních řešení těchto problémů.

Poděkování

Publikace vznikla za finanční podpory projektu specifického výzkumu na VUT (č.FEKT-S-23-8286). Publikace vznikla za finanční podpory projektu EIT Urban Mobility project SEVES.

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

Literatura

- [1] G. Leoncini, R. Mothier, B. Michel, and M. Clause, “A review on challenges concerning thermal management system design for medium duty electric vehicles”, *Applied Thermal Engineering*, vol. 236, 2024.
- [2] R. M. Salgado, F. Danzi, J. E. Oliveira, A. El-Azab, P. P. Camanho, and M. H. Braga, “The Latest Trends in Electric Vehicles Batteries”, *Molecules*, vol. 26, no. 11, 2021.
- [3] J. S. Edge et al., “Lithium ion battery degradation: what you need to know”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 23, no. 14, Apr. 2021, doi: 10.1039/D1CP00359C.
- [4] S. E. J. O'Kane et al., “Lithium-ion battery degradation: how to model it”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 24, no. 13, Mar. 2022, doi: 10.1039/D2CP00417H.
- [5] Y. Liao et al., “Electrolyte Degradation During Aging Process of Lithium-Ion Batteries: Mechanisms, Characterization, and Quantitative Analysis”, *Advanced Energy Materials*, doi: 10.1002/aenm.202304295.
- [6] “SPECIFIC EXPLANATION OF THE LITHIUM ION BATTERY DEGRADATION”, TYCORUN, May 06, 2023. (accessed Mar. 01, 2024).

SODIUM-ION BATTERIES: POTENTIAL USE OF AFFORDABLE ANODE MATERIALS

A. Šimek, O. Čech, T. Kazda

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

Abstract

This paper explores the potential of alternative carbon-based materials as cost-effective candidates for sodium battery anodes. Given the growing demand for energy storage solutions, it is essential to find affordable and sustainable battery components. Carbon-based materials are particularly promising due to their high abundance, low cost, and favorable electrochemical properties. This investigation evaluates various carbon-based materials originating in the Czech Republic, including pitch coke, calcined petroleum coke and dry quenched coke, for their suitability as anode materials. The results of this study support ongoing efforts to develop cost-effective and environmentally friendly energy storage solutions using sodium ion battery technology.

Úvod

S rostoucí poptávkou po energii, vyčerpáváním fosilních paliv a nutností snižovat emise uhlíku se význam výroby a skladování čisté energie prudce zvyšuje. Obnovitelné zdroje energie nabízejí nákladově efektivní a udržitelné alternativy k tradičním palivům [1]. Lithium-iontové baterie (Li-ion) se rychle rozšířily v oblasti přenosné elektroniky, stacionárních úložišť a elektrických vozidel. Nicméně obavy z integrace obnovitelných zdrojů, rostoucích nákladů a závislosti na materiálech pro Li-ion baterie vedou k zájmu o alternativní technologie, jako jsou sodno-iontové baterie (Na-ion) [2]. Na-ion baterie, které využívají levnější a dostupnější materiály, představují slibnou alternativu pro stacionární úložiště elektrické energie a dostupnou elektromobilitu, i přes jejich nižší teoretickou kapacitu a menší gravimetrickou a volumetrickou hustotu energie [3]. Evropa, která zaostává ve výrobě Li-ion baterií, má šanci prosadit se v oblasti Na-ion technologií díky intenzivnímu výzkumu a vývoji, což je zásadní pro udržení kroku s globálním pokrokem v oblasti skladování energie.

Experiment

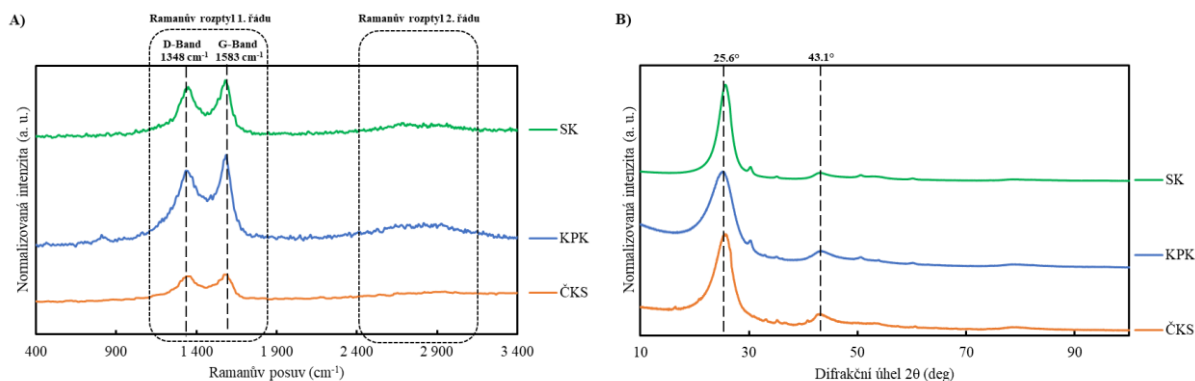
Tato práce se zabývá alternativními anodovými materiály pro Na-ion baterie, protože grafit nelze efektivně využít kvůli většímu iontovému poloměru sodíkových iontů (1,02 Å) ve srovnání s ionty lithia (0,76 Å) [1]. Tento rozdíl ve velikosti brání účinné interkalaci sodíkových iontů do grafitu, což má za následek velmi nízkou kapacitu a malou stabilitu [4]. Proto se obvykle používají negrafitické uhlíky, jako je měkký a tvrdý uhlík. Tyto uhlíky mají oproti grafitickým uhlíkům neuspořádanou strukturu, což je vhodnější pro interkalaci sodných iontů. Negrafitické uhlíky dosahují kapacit 200-250 mAh.g⁻¹, což je ve srovnání s teoretickými 372 mAh.g⁻¹ grafitu výrazně méně [3;4].

Pro experimentální část byly od místního českého dodavatele získány tři uhlíkaté materiály: Smolný koks (SK), kalcinovaný petrolejový koks (KPK) a černouhelný koks suchohašený (ČKS). Tyto materiály jsou klasifikovány jako koksárenské materiály, což jsou pevné uhlíkaté zbytky získané tepelným rozkladem organických materiálů, jako je uhlí, ropa nebo biomasa [5]. SK se díky vysokému obsahu uhlíku a elektrické vodivosti používá především při výrobě uhlíkových elektrod pro ocelářský a hliníkářský průmysl [6]. KPK je široce využíván při výrobě grafitových elektrod, výrobků z uhlíkové pasty a jako oduhlíčovadlo při výrobě oceli [7]. ČKS, známý svou porézní strukturou a vysokou výhřevností, se běžně používá jako palivo ve vysokých pecích a slévárnách [8]. Hlavní výhodou těchto materiálů je jejich cena, která se pohybuje v rozmezí od 100 do 500 USD za tunu. Pro srovnání, tvrdý uhlík se pohybuje v rozmezí 500 až 2000 USD za tunu. Cena grafitu se pak pohybuje od 1000 do 20000 USD za tunu v závislosti na typu.

Použité materiály byly obdrženy s velkou hrubostí, tudíž pro využití v bateriích bylo nutné provést dvoustupňové mletí. První krok byl proveden ve vibračním kulovém mlýnu Fritsch Analysette 3 SPARTAN, druhý krok pak v planetárním kulovém mlýnu Fritsch Pulverisette 7 s využitím zirkon-oxidové mlecí misky a mlecích kuliček o průměru 5 mm. Po namletí materiálů bylo pořízeno ramanovo spektrum použitých materiálů s využitím přístroje Witec Raman Alpha 300R, jehož výsledky jsou uvedeny na Obr. 1A. Dále byla provedena rentgenová prášková difrakce (XRD) s využitím přístroje Rigaku MiniFlex 600, jejíž výsledky jsou uvedeny na Obr. 1B. Následně byly z použitých materiálů připraveny záporné elektrody, jejichž aktivní hmota sestávala z 80 hm.%

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

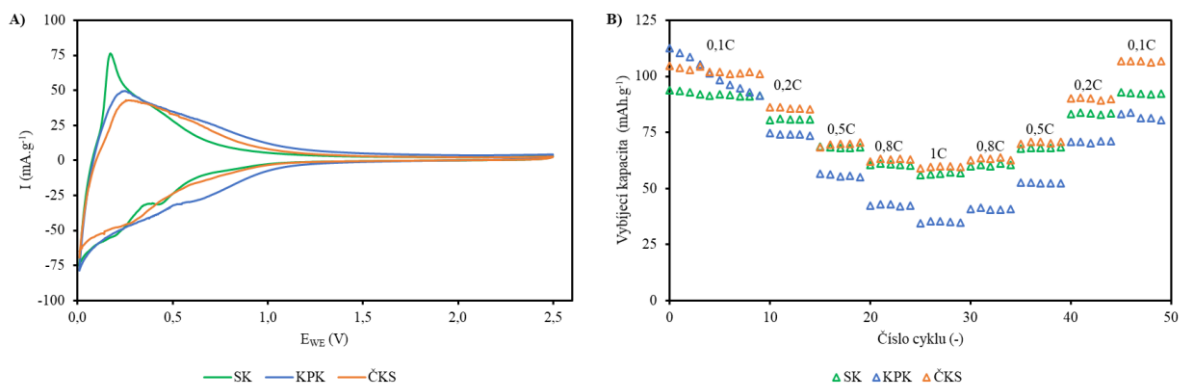
aktivního materiálu (zkoumané uhlíkaté materiály), z 10 hm.% SuperP (zvodivující přísada) a z 10 hm.% polyvinyliden fluoridu (pojivo). Elektrodová hmota byla nanášena na hliníkový proudový kolektor, vysušena a následně byly vysekuty elektrody o průměru 18 mm. Připravené elektrody pak byly využity v elektrochemických půl článcích, jejichž sestavení proběhlo v rukavicovém boxu plněném inertní argonovou atmosférou s využitím elektrochemických testovacích cel od společnosti EL-CELL. Výsledný elektrochemický půl článek byl sestaven z kovového sodíku jakožto proti elektrody, skelného separátoru Whatman GF/C napaštěného elektrolytem (130 μ l 1M NaClO₄ v EC/PC 1/1) a připravené záporné elektrody.



Obr. 1: A) naměřené Ramanovo spektrum použitých materiálů; B) naměřené rentgenové spektrum použitých materiálů.

Z naměřených ramanových spekter je možné pozorovat velmi podobnou intenzitu dvou hlavních píků obdrženou z Ramanova rozptylu prvního řádu, které odpovídají míře neuspořádanosti (D-band při 1348 cm^{-1}) a míře grafitzace (G-band při 1583 cm^{-1}). Dále je možné pozorovat, že nejsou přítomny žádné píky obdržené z ramanova rozptylu druhého řádu, ke kterému u uhlíkatých materiálů dochází v rozmezí ramanova posuvu od 2500 do 3000 cm^{-1} . Z výsledků lze tedy na základě malé intenzity G-bandu a absenci Ramanova rozptylu druhého řádu určit, že zkoumané materiály dosahují velké míry neuspořádanosti jednotlivých vrstev.

Na výsledcích XRD je pak možné pozorovat hlavní pík při přibližně 25°, který je typický pro uhlíkaté materiály. Tento pík navíc není ostrý, jako je tomu u grafitu, z čehož lze opět určit amorfnost (neuspořádanost) zkoumaných materiálů. Získané výsledky tedy naznačují, že zkoumané materiály jsou amorfní a jeví se jako vhodné pro využití v záporných elektrodách pro Na-ion baterie, což bylo následně ověřeno elektrochemickým měřením. Na Obr. 2A jsou uvedeny výsledky cyklické voltametrie (CV) měřené v potenciálovém okně od 0,01-2,5 V při rychlosti přeběhu 0,1 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Na Obr. 2B jsou pak uvedeny výsledky galvanostatického cyklování s potenciálovým omezením (GCPL), které bylo opět provedeno v potenciálovém okně 0,01-2,5 V při zatížení od 0,1C až po 1C.



Obr. 2: A) naměřené výsledky cyklické voltametrie; B) naměřené výsledky galvanostatického cyklování.

Na výsledcích CV lze pozorovat značnou proudovou odezvu anodického píku přítomného při potenciálu v okolí 0,25 V, přičemž nejostřejšího píku dosahuje smolný koks (SK). Tyto průběhy CV jsou pak svým tvarem velmi obdobné průběhům tvrdého uhlíku (hard carbonu), který je velmi často zkoumaným anodovým materiálem.

Z výsledků GCPL lze určit, že nejvyšší počáteční vybíjecí kapacity 113 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ dosáhl kalcinovaný petrolejový koks (KPK), jehož kapacita ovšem velmi prudce klesala během prvních deseti cyklů při zatížení 0,1 C.

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

U tohoto materiálu došlo také k největšímu poklesu kapacity při největším zatížení 1 C. Oproti tomu černouhelný koks suchohašený (ČKS) dosahoval sice nižší počáteční kapacity 107 mAh.g⁻¹ ovšem po dokončení měření nedošlo k jejímu poklesu, naopak byla o přibližně 2 % vyšší, což bylo nejspíše způsobeno postupným zefektivňováním nabíjení a vybíjení a optimalizací SEI vrstvy, která se v průběhu měření stabilizovala a působila pozitivně na výkon elektrody. U tohoto materiálu došlo také k nejmenšímu poklesu vybíjecí kapacity při největším zatížení 1 C. U smolného koku byl pak pokles kapacity na konci cyklování přibližně 1,6 % a u kalcinovaného petrolejového koku 28,5 %.

Shrnutí výsledků

Na-ion baterie se jeví jako vhodná komplementární technologie k současně hojně využívané technologii Li-ion. Své uplatnění by kvůli nižší energetické hustotě mohla nalézt například ve stacionárních úložištích elektrické energie, kde energetická hustota nehraje přílišnou roli, nebo například v cenově dostupnějších elektromobilech s menším dojezdem.

V rámci experimentální části byly využity tři vzorky uhlíkatých koksárenských materiálů původem z České republiky. Tyto materiály vykazují dostatečnou elektrochemickou aktivitu ověřenou měřeními cyklických voltametří. Kapacita těchto materiálů je více než 100 mAh.g⁻¹, což v porovnání s tvrdým uhlíkem je výrazně menší hodnota, ovšem je vykompenzována řádově nižší cenou. Z našeho pohledu dosáhl nejlepších výsledků černouhelný koks suchohašený, který během padesáti měřicích cyklů při různém zatížení vykazoval výbornou stabilitu. Dalším krokem tohoto výzkumu bude chemické čištění použitých materiálů s cílem odstranit nežádoucí nečistoty, jako je síra a železo, které jsou u koksárenských produktů běžné. Následný výpal těchto materiálů v inertní atmosféře by rovněž mohl přispět ke zlepšení výsledků. Závěrem lze ovšem říci, že zkoumané materiály mají velký potenciál jako levné a udržitelné anodové materiály pro Na-ion baterie.

Poděkování

Tato práce byla podpořena specifickým vysokoškolským výzkumem VUT v Brně č. FEKT-S-23-8286. Část práce byla provedena za podpory výzkumné infrastruktury CzechNanoLab (ID LM2023051, MŠMT, 2023–2026), CEITEC Vysoké učení technické v Brně.

Literatura

- [1] D. Choi, N. Shamim, A. Crawford, Q. Huang, C. K. Vartanian, V. V. Viswanathan, M. D. Paiss, M. J. E. Alam, D. M. Reed, and V. L. Sprenkle, “Li-ion battery technology for grid application”, *Journal of Power Sources*, vol. 511, 2021.
- [2] T. Perveen, M. Siddiq, N. Shahzad, R. Ihsan, A. Ahmad, and M. I. Shahzad, “Prospects in anode materials for sodium ion batteries - A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 119, 2020, doi: 10.1016/j.rser.2019.109549.
- [3] N. Tapia-Ruiz, A. R. Armstrong, H. Alptekin, M. A. Amores, H. Au, J. Barker et al., “2021 roadmap for sodium-ion batteries”, *Journal of Physics: Energy*, vol. 3, no. 3, Jul. 2021.
- [4] K. Kubota and S. Komaba, “Review—Practical Issues and Future Perspective for Na-Ion Batteries”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, no. 14, Oct. 2015, doi: 10.1149/2.0151514jes.
- [5] The editors of *Britanica*, “Coke”, *Encyclopedia Britannica*, 2008.
- [6] A. Sarkar, D. Kocaefe, Y. Kocaefe, D. Sarkar, D. Bhattacharyay, B. Morais, and J. Chabot, “Coke–pitch interactions during anode preparation”, *Fuel*, vol. 117, pp. 598-607, 2014.
- [7] L. Edwards, “The History and Future Challenges of Calcined Petroleum Coke Production and Use in Aluminum Smelting”, *JOM*, vol. 67, no. 2, pp. 308-321, 2015.
- [8] S. Gangadharan, A. Bhushan, S. Kumar, R. Singh, K. M. Mohan, A. Shankar, and A. S. Reddy, “Coke dry quenching and implications on coke quality and blast furnace performance”, *Ironmaking & Steelmaking*, vol. 50, no. 1, pp. 75-83, Jan. 2023.

SCANNING ELECTRON MICROSCOPY FOR IN-SITU BATTERY ANALYSIS

D. Trochta^{1,2}, O. Klvač^{1,2} a T. Kazda¹

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

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

Abstract

This paper details in-situ experiments conducted on lithium-ion batteries within a scanning electron microscope during cycling. These experiments provide valuable insights into the working principles and internal processes of Li-ion batteries, aiding in the enhancement of their efficiency, reliability, and safety. However, these experiments present several challenges, which the paper discusses along with potential mitigation strategies.

Úvod

Lithno-iontové (Li-ion) akumulátory se díky své vysoké energetické hustotě a dlouhé životnosti staly nezbytnou součástí moderní technologie a lze se s nimi setkat v široké škále elektrických zařízení od smartphonů až po elektrická vozidla. Přestože jsou široce využívány, stále existují výzvy a problémy týkající se jejich výkonu, bezpečnosti a životnosti. Z toho důvodu je potřeba Li-ion akumulátory dále intenzivně zkoumat a rozvíjet. Nejde však jen o vylepšování stávajících materiálů nebo konceptů a jejich optimalizaci, ale také o zavádění nových, takzvaných pokročilých a post Li-ion akumulátorů, které v posledních letech zažívají značný rozmach a věnuje se jim stále více výzkumných týmů. Pro efektivní výzkum a optimalizaci Li-ion systémů je klíčové pochopit vnitřní procesy a mechanismy, což vyžaduje podrobnou charakterizaci. [1]

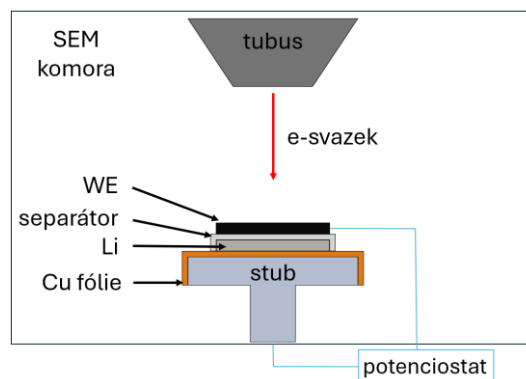
Pro tento účel může být kromě mnoha jiných metod použita rastrovací elektronová mikroskopie (SEM), která využívá fokusovaný svazek elektronů k vytváření detailních snímků materiálů na mikroskopické úrovni. S využitím SEM je možné získat cenné poznatky o struktuře nebo materiálovém složení akumulátorů. Další úroveň je in-situ SEM, která umožňuje vědcům pozorovat a studovat tyto akumulátory za provozních podmínek. Tímto způsobem je možné v reálném čase získat informace o dynamických procesech probíhajících uvnitř akumulátorů, což otevírá nové možnosti pro optimalizaci Li-ion akumulátorů. [2,3]

Ačkoli se již in-situ SEM prokázala jako nepostradatelná technika pro charakterizaci akumulátorů, existuje zde i několik problémů, které ji omezují. Mezi zásadní problémy se řadí zejména u akumulátorů s tekutým elektrolytem možnost dosáhnout vyšších rozlišení snímků při vysokých zvětšeních. Další problém také často nastává při snaze přiblížit se reálným operačním podmínkám akumulátorů a často je potřeba zvolit kompromis mezi prakticky využívaným řešením a řešením, které je přizpůsobené pro in-situ SEM analýzu. Problém může také nastat při dlouhých expozicích akumulátoru elektronovým svazkem, který může zkoumaný objekt nejen poškodit, ale také kontaminovat díky nečistotám z komory mikroskopu. Navíc je interpretace výsledků z těchto experimentů velmi náročná, jelikož vyžaduje hluboké porozumění jak elektrochemii, tak elektronové mikroskopii. [2; 3]

Li-ion in-situ experimenty v SEM

K jednomu z významných experimentů došlo v roce 2011, kdy Chen a kolektiv [4] publikovali in-situ experiment s Li-ion akumulátorem a elektrolytem na bázi iontové kapaliny. Autoři použili jako anodu kovové lithium, zatímco katodu tvořila směs SnO₂, sazí a polyvinylidenfluoridu (PVDF) nanosená na ocelové mřížce. K sestavení akumulátoru byl použitý běžný držák vzorků používaný v SEM, tzv. stub. V rukavicovém boxu s argonovou atmosférou připevnili na tento hliníkový stub Cu fólii, aby zajistili kompatibilitu stubu a kovového lithia. Následně byl na kovové lithium umístěn separátor Whatman nasáknutý iontovou kapalinou. Připravený vzorek byl poté přenesen do komory elektronového mikroskopu v ochranné atmosféře. V mikroskopu byla katoda umístěna na separátor pomocí mikromanipulátoru. Experimentální uspořádání je vidět na Obr. 1. Výhodou tohoto uspořádání byla možnost pozorovat také proces smáčení katody. Nevýhodou však bylo, že zkoumání akumulátoru bylo umožněno pouze z pohledu shora. Experiment odhalil nevratné změny na povrchu katody během vybíjení, přičemž během nabíjení nebyly pozorovány téměř žádné změny.

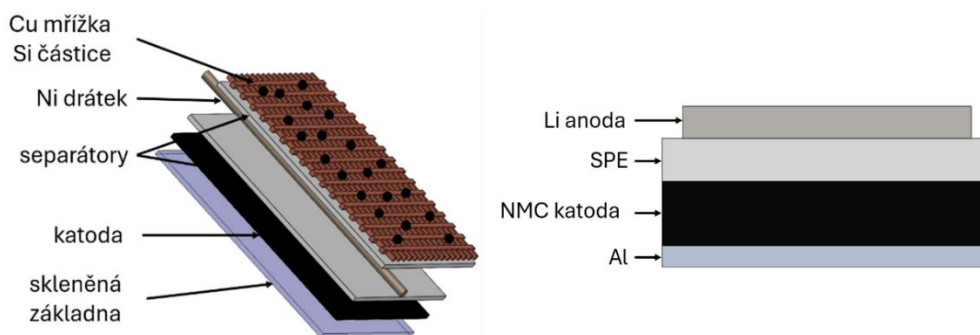
45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE



Obr. 1: In-situ SEM experimentální uspořádání prezentované Chenem a kolektivem. [4]

Další zajímavý článek z roku 2019 publikovali Tsuda a kolektiv [5]. Autoři představili další in-situ experiment s odlišným přístupem ke konstrukci jejich vzorku. Experimentální uspořádání obsahovalo skleněnou desku jako základnu, na níž byla umístěna katoda z oxidu lithno-kobaltitého (LiCoO_2). Na katodu pak byly navrstveny dva separátory Whatman a mezi ně byl umístěn Ni drátek, který sloužil jako referenční elektroda. Anoda z Si částic nanesených na měděné mřížce pomocí elektroforetického nanášení byla následně přidána na horní část připraveného vzorku. Výsledný sestavený vzorek lze vidět na Obr. 2, nalevo. Stejně jako v předchozím případě byl elektrolyt na bázi iontové kapaliny. Tato inovativní konstrukce se třemi elektrodami umožnila jedinečná pozorování a náhled na chování jednotlivých částí Li-ion akumulátoru během cyklování. Autoři poté popsali změny morfologie a fázové změny nanočástic Si, které prezentovali v kontextu s vybíjecími a nabíjecími křivkami a dalšími charakterizačními metodami.

V roce 2020 Kaboli a kolektiv [6] publikovali studii, ve které se zaměřili na odhalení příčiny selhání Li-ion akumulátorů s pevnofázovým polymerním elektrolytem (SPE), který se skládal z polyethylenoxidu (PEO) a soli LiTFSI v molárním poměru 30:1. Jako katoda byl použit $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ (NMC 622) a jako protielektroda kovové lithium. Z výše uvedených komponent byl v suché místnosti sestaven elektrochemický článek, jehož schéma je uvedeno na Obr. 2, napravo. Vzorek byl poté zalit do elektricky nevodivé pryskyřice. Součástí publikace byl také experiment, který měl vyloučit reakce mezi použitou pryskyřicí a elektrochemickou složkou při pokojové teplotě a při teplotě $50\text{ }^\circ\text{C}$. Jejich výsledky ukázaly, že mezi vzorkem a pouzdrem z pryskyřice nedošlo k žádným chemickým reakcím. Po vytvrzení pryskyřice byl vzorek přenesen do kryomikrotomického přístroje, kde byl připraven řez. Během přípravy řezu u a leštění bylo dbáno na to, aby povrch nebyl kontaminován, a proto byl neustále oplachován argonem. Takto připravený vzorek byl poté umístěn do komory elektronového mikroskopu. Vzorek pak musel být v komoře fixován pomocí nevodivých plastových destiček, které zároveň nastavovaly tlak na sestaveném vzorku, což je důležité pro akumulátory s pevnofázovým elektrolytem. Z experimentu vyplynulo, že hlavní důvod, proč tento typ akumulátorů selhává, je postupná degradace a ztenčování vrstvy elektrolytu, která z původních $23\text{ }\mu\text{m}$ klesla na pouhých $5\text{ }\mu\text{m}$.



Obr. 2: Vzorek pro in-situ SEM analýzu sestavený Tsudou a kolektivem [5] (vlevo), Schéma řezu připraveného Kabolim a kolektivem [6] (vpravo).

Závěr

Tento článek se zabýval klíčovou rolí in-situ rastrovací elektronové mikroskopie při objasňování vnitřních mechanismů a principů lithno-iontových, pokročilých a post-lithno-iontových akumulátorů. Navzdory výzvám, jako jsou nízké rozlišení při vysokém zvětšení, napodobení reálných provozních podmínek, nebo vznik různých artefaktů během snímání, poskytuje in-situ SEM neocenitelné informace o dynamických procesech probíhajících v akumulátoru během cyklování v reálném čase.

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

Dále byly také diskutovány významné experimenty, ve kterých byly představeny nejen různé postupy přípravy vzorků, ale také přístupy k samotnému pozorování a experimentálnímu uspořádání. Z provedené rešerše vyplývá, že lze zkoumat širokou škálu jak katodových, tak anodových materiálů, u kterých lze pozorovat objemové změny, postupnou degradaci nebo fázové změny. Historicky probíhalo zkoumání z pohledu shora a bylo tedy možné pozorovat pouze povrch jedné elektrody. V současnosti byly ale již představeny postupy, jak je možné akumulátory zkoumat tzv. v řezu a pozorovat tak najednou všechny komponenty Li-ion akumulátoru, což umožňuje získat komplexnější informace o chování celého systému jako celku.

Tento článek rovněž potvrzuje, že je potřeba i nadále aktivně diskutovat o zdokonalování a zefektivnění těchto in-situ technik v SEM a zaměřit se na vývoj dalšího vybavení určeného přímo pro tento typ analýz. Budoucí výzkum by měl být orientován na překonávání stávajících omezení, jako je například zvýšení rozlišení pro uzavřené konfigurace elektrochemických cel a minimalizaci artefaktů vzniklých během interakce zkoumaného akumulátoru a elektronového svazku. Klíčové bude také integrovat in-situ SEM s dalšími analytickými technikami, což by mohlo přinést komplexnější porozumění o dynamických procesech probíhajících v lithno-iontových akumulátorech.

Poděkování

Publikace vznikla za finanční podpory projektu specifického výzkumu na VUT (č. FEKT-S-23-8286) a ve spolupráci s firmou Thermo Fisher Scientific Brno.

Literatura

- [1] CHO, Hyukhee, Joonchul KIM, Minseon KIM, Hyunjin AN, Kyoungmin MIN a Kwangjin PARK. A review of problems and solutions in Ni-rich cathode-based Li-ion batteries from two research aspects: Experimental studies and computational insights. *Journal of Power Sources* [online]. 2024, 597 [cit. 2024-03-03]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2024.234132
- [2] ZHOU, Shiyuan, Kaige LIU, Yifan YING, Linzhi CHEN, Guilin MENG, Qizheng ZHENG, Shi-Gang SUN a Hong-Gang LIAO. Perspective of operando/in situ scanning electron microscope in rechargeable batteries. *Current Opinion in Electrochemistry* [online]. 2023, 41 [cit. 2024-03-03]. ISSN 24519103. Dostupné z: doi:10.1016/j.coelec.2023.101374
- [3] WU, Jimmy, Michael FENECH, Richard F. WEBSTER, Richard D. TILLEY a Neeraj SHARMA. Electron microscopy and its role in advanced lithium-ion battery research. *Sustainable Energy & Fuels* [online]. 2019, 3(7), 1623-1646 [cit. 2024-03-03]. ISSN 2398-4902. Dostupné z: doi:10.1039/C9SE00038K
- [4] CHEN, Di, Sylvio INDRIS, Michael SCHULZ, Benedikt GAMER a Reiner MÖNIG. In situ scanning electron microscopy on lithium-ion battery electrodes using an ionic liquid. *Journal of Power Sources* [online]. 2011, 196(15), 6382-6387 [cit. 2024-03-03]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2011.04.009
- [5] TSUDA, Tetsuya, Kei HOSOYA, Teruki SANO a Susumu KUWABATA. In-situ scanning electron microscope observation of electrode reactions related to battery material. *Electrochimica Acta* [online]. 2019, 319, 158-163 [cit. 2024-03-03]. ISSN 00134686. Dostupné z: doi:10.1016/j.electacta.2019.06.165
- [6] KABOLI, Shirin, Hendrix DEMERS, Andrea PAOLELLA et al. Behavior of Solid Electrolyte in Li-Polymer Battery with NMC Cathode via in-Situ Scanning Electron Microscopy. *Nano Letters* [online]. 2020, 20(3), 1607-1613 [cit. 2024-03-05]. ISSN 1530-6984. Dostupné z: doi:10.1021/acs.nanolett.9b04452
- [7] MELE, Luigi, Stan KONINGS, Pleun DONA, Francis EVERTZ, Christoph MITTERBAUER, Pybe FABER, Ruud SCHAMPERS a Joerg R. JINSCHKEK. A MEMS -based heating holder for the direct imaging of simultaneous in-situ heating and biasing experiments in scanning/transmission electron microscopes. *Microscopy Research and Technique* [online]. 2016, 79(4), 239-250 [cit. 2024-03-03]. ISSN 1059-910X. Dostupné z: doi:10.1002/jemt.22623

STAV SOUČASNÉ FOTOVOLTAIKY VE SVĚTĚ S V ČR 2023

J. Vaněk¹ a P. Maule²

¹ Ústav elektrotechnologie. FEKT., Vysoké učení technické v Brně, Technická 10, 612 00 Brno

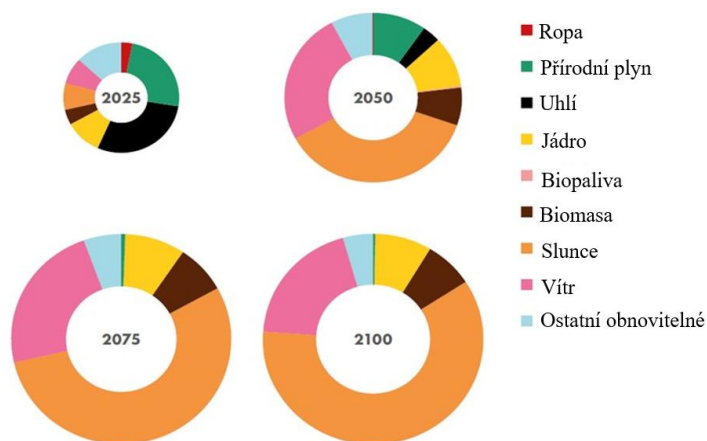
² Česká fotovoltaická asociace, Teslova 1202/3, 301 00 Plzeň

Abstract

The current state of meeting energy demands is unsustainable, and so the world's organizations and corporations are trying to prepare for the need to transform energy sources. Over the past decade, the production of photovoltaic solar cells on a single crystalline substrate has become so cheaper and their efficiency so much higher that this type of module has become dominant in the global market. Photovoltaics are gradually becoming a very important source of electricity. Due to this fact, the amount of installed photovoltaic power plants every year in the world and in recent years also in the Czech Republic is increasing exponentially.

Celosvětový vývoj v oblasti energetických zdrojů a fotovoltaických systémů

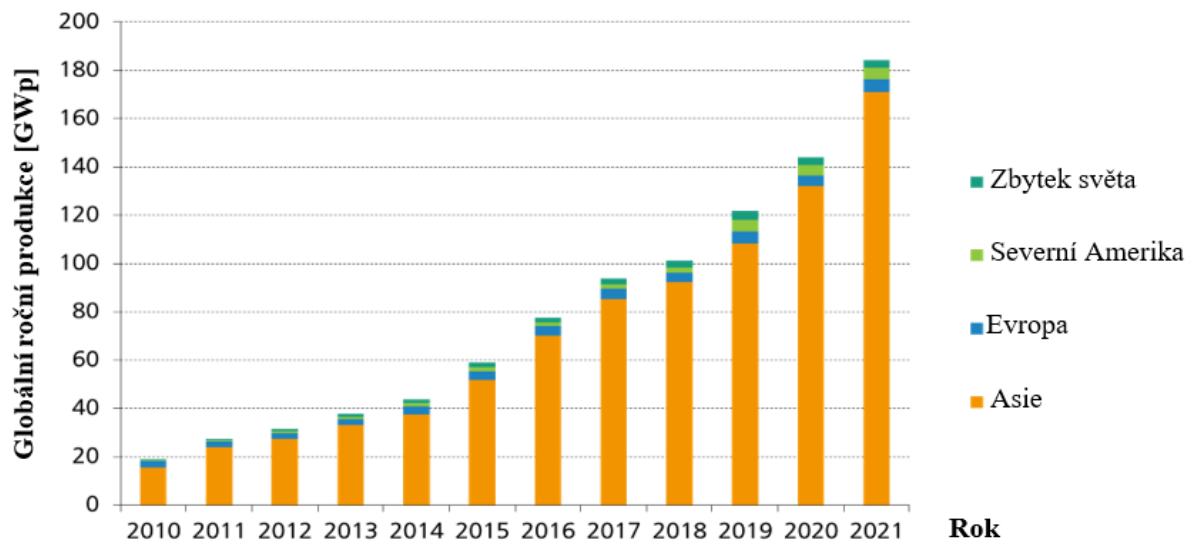
Současný stav pokrytí energetických nároků je neudržitelný, a tak se světové organizace a korporace snaží připravit na nutnost transformace energetických zdrojů. Pokud se zaměříme například na energetickou analýzu vzniklou pro společnost SHELL International V.B. a jejich energetický scénář "Shell Scenarios Sky - Meeting the goals of the Paris agreement" z března 2018, tak lze předpokládat, že fotovoltaika se stane celosvětově nejdůležitějším zdrojem elektřiny (obr. 1). Celosvětová spotřeba elektřiny se zvýší z dnešních 22 PWh na 100 PWh v roce 2100 a více jak polovina této spotřeby bude pokrývána ze solárních zdrojů energie.



Obr. 1: Vývoj globální výroby elektřiny podle technologií ve scénáři Sky [Franhofer]; průměr koláčových grafů odpovídá globální poptávce po elektřině [Shell].

Mezinárodní energetická agentura (IEA) již několik let analyzuje a zveřejňuje scénáře globálního rozšíření fotovoltaiky. IEA předpovídá, že fotovoltaika bude hrát významnou roli v celosvětových dodávkách primární energie. Ve své zprávě "Net Zero by 2050: A Roadmap for the Global Energy Sector" předpokládá dvacetinásobný nárůst v současnosti instalovaného fotovoltaického výkonu na více než 14 000 GWp [3]. Bohužel Evropská unie ztratila svůj významný podíl na výrobě po ukončení prvního fotovoltaického boomu. Výroba a instalace fotovoltaických modulů a systémů v současné době je nejvíce soustředěna v asijských zemích. Na Obr. 2 je možné vidět podíl jednotlivých regionů na vyrobených fotovoltaických modulech v letech 2010 až 2021. [4]

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE



Obr. 2: Výroba fotovoltaických modulů ve světových regionech [4].

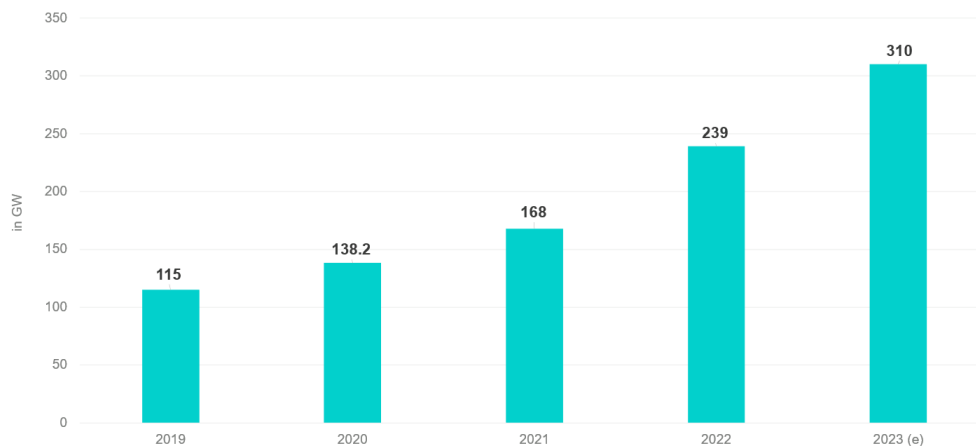
V roce 2010 bylo v Asii vyrobeno přibližně 82 % celosvětového objemu fotovoltaických modulů. V roce 2021 vzrostla na přibližně 93 % celkové světové výroby. Podle IEA se Čína (pevninská část) podílela v roce 2021 na celosvětové výrobě modulů 75 %, a to 138 GWp. Roční produkce se za těchto jedenáct let zvýšila 9,7krát.

Aktuální technologie výroby fotovoltaických panelů

V průběhu posledních deseti let se výroba fotovoltaických solárních článků na monokrystalickém substrátu tak zlevnila a zároveň se jejich účinnost tak zvýšila, že tento typ modulů se stal dominantním na celosvětovém trhu. Zatímco ještě v roce 2010 byla pozornost výrobců fotovoltaických modulů věnována i tenkovrstvým technologiím, v současné době tyto moduly nejsou zastoupeny na světovém trhu více jak 5 %. I do roku 2016 dominující polykrystalické křemíkové substrátové fotovoltaické moduly nemají na světovém trhu zastoupení větší jak 10 %.

Aktuální vývoj instalací fotovoltaických elektráren ve světě a v České republice

Množství nainstalovaných fotovoltaických elektráren každý rok se exponenciálně zvyšuje. Zatímco v roce 2022 bylo na celém světě zprovozněno kolem 239 GWp fotovoltaických elektráren, o rok později se odhaduje, že jich bylo dokončeno kolem 310 GWp. Celkové ověřená hodnota kumulativních instalací na světě tím pádem překročila 1 GWp hranici a dosáhla hodnoty 1185 GWp [8, 9]. Pro rok 2023 lze odhadovat, že tato hodnota přesáhne hodnotu 1495 GWp instalací fotovoltaických elektráren.



Obr. 3: Roční světový instalovaný výkon v období 2019-2023 [9].

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

Česká republika se připojila ke zvýšenému podílu instalací fotovoltaických elektráren. Zatímco v roce 2022 bylo nainstalováno kolem 381 MWp fotovoltaických elektráren na území České republiky, tak v roce 2023 se odhaduje, že se číslo blíží k 1 GWp hodnotě.

Závěr

Závěrem lze konstatovat, že celkový výkon všech solárních elektráren v Česku v roce 2023 dosáhl více než 3,5 GW. Celkem dnes do sítě dodává elektřinu již víc než 170 tisíc fotovoltaických elektráren, z toho víc než 150 tisíc na střechách rodinných domů a podílí se na dodávce energie podílem 4,1 %.

Mezi nejdůležitější události týkající se problematiky fotovoltaických elektráren v české republice patří:

- **Změny v legislativě:** V roce 2023 došlo k významným změnám v legislativě týkající se fotovoltaiky. Byla zvýšena hranice pro provozování fotovoltaické elektrárny bez licence z 10 kWp na **50 kWp**. Tato změna umožnila domácnostem a firmám provozovat fotovoltaické elektrárny s až pětikrát vyšším výkonem.
- **Snížení administrativy:** Novela energetického zákona také snížila administrativní nároky pro soukromé i firemní samovýrobce obnovitelné energie. Vlastníci fotovoltaiky do **50 kWp** již nemuseli žádat o stavební povolení.
- **Energetická společenství:** Druhá novela zákona podpořila a zefektivnila **komunitní energetiku**. Byla zavedena takzvaná energetická společenství, která mezi sebou mohou sdílet energii, kterou sami vyrobí.
- **Přetoky elektřiny z fotovoltaiky:** Od roku 2023 je možné získat společně s fotovoltaickou elektrárnou rovnou **2 EAN** čísla, tzv. spotřební a výrobní. Výnosy z prodeje přebytků elektřiny mohou být vyšší než doposud.

Na druhou stranu, malé fotovoltaické elektrárny instalovaná na rodinných domech stále více naráží na problémy s distribuční sítí a s limitem omezení nebo úplného znemožnění přetoků vyrobené elektřiny do sítě. Toto se odrazilo také v omezení sdílení elektřiny na 50 % pro komunitní společenství.

Dále pak Česká republika je již jediná v EU a kromě jednoho regionu v Číně, kde je stále účtováno po fázích a ne součtově. Účtování po fázích stále zůstává.

Poděkování

Tato práce byla podporovaná grantem Brno University of Technology No. FEKT-S-23-8286.

Literatura

- [1] Shell Scenarios Sky — Meeting the goals of the Paris agreement, Shell International B.V., März 2018
- [2] <https://www.carbonbrief.org/profound-shifts-underway-in-energy-systems-says-iea-world-energy-outlook>, Carbon Brief, 2019
- [3] Net Zero by 2050: A Roadmap for the Global Energy Sector, International Energy Agency, 2021.
- [4] Photovoltaic report. Franhofer.
- [5] Green MA, Dunlop ED, Yoshita M, et al. Solar cell efficiency tables (Version 63). Prog Photovolt Res Appl. 2024; 32(1): 3-13. doi:10.1002/pip.3750]
- [6] EU Market Outlook For Solar Power 2021 – 2025, SolarPower Europe, 2021
- [7] Sustainable PV Manufacturing in Europe – An Initiative for a 10 GW GreenFab, Studie des Fraunhofer ISE, 2020
- [8] VPS Annual Report, IEA-PVPS, 2022
- [9] Renewable Energy statistic 2023, International Renewable Energy Agency (IRENA), 2023
- [10] Fotovoltaika v roce 2023 překonala rok 2022, postavil se téměř 1 gigawatt nového výkonu, www.tzb-info.cz
- [11] Česká republika: Celková výroba elektřiny 2023, www.oenergetice.cz
- [12] Energetika ve světě, www.cez.cz

TŘETÍ STAVOVÁ FUNKCE - ROLE ENTROPIE VE ZDROJÍCH ENERGIE

P. Vanýsek

VUT v Brně, UETE, Technická 10, 616 00 Brno.

Abstract

This is an overview of the presentation content that will be given as the NZEE meeting. The core of the discussion is the concept of entropy, the measure of disorder, referred in this document as the Third State Function. The focus is on the heat released or consumed (thus cooling) during reactions with emphasis on charging and discharging or secondary electrochemical cells.

Úvod

Zajímavým jevem jsou reakce, při jejichž průběhu dochází k ochlazení reakční směsi či celého izolovaného systému. Souvisí to s reakcemi, které jsou endotermické, tedy takové, které z okolí přijímají teplo. Takových reakcí je ovšem spousta, ale protože většinou probíhají za zvýšené teploty a cíleného dodávání tepla, ochlazení není jev patrný. Ten se zpravidla stane zřejmým, pokud k reakci probíhá za teploty okolí a tepelná energie potřebná k průběhu reakce je z tohoto okolí odebírána. I při elektrochemických dějích je toto ochlazení možné. Z principu termodynamiky toto ochlazení existuje u sekundárních článků, buď při nabíjení, nebo při vybíjení. Protože však při průchodu proudem (ať už při vybíjení nebo při nabíjení) dochází současně k vývinu tepla díky Joulovým ztrátám, ochlazení může být tímto teplotním vývojem zakryto. V této práci si ukážeme, jak termodynamické parametry chemických reakcí předpoví stupeň ochlazení při průchodu proudem elektrochemickým systémem.

Stavové funkce

Stavová funkce v termodynamice je parametr, který závisí pouze na daném rovnovážném stavu a nikoliv na tom, jak k tomuto stavu systém došel. Jedním příkladem je hmotnost, či v elementární formě počet částic. Mnohem častěji jsou v termodynamice uváděné energetické funkce entalpie, Gibbsova volná energie a entropie. Související energetické veličiny teplo a práce stavovými funkcemi nejsou, protože ty závisí na dráze.

Entropie je z hlediska úvahy o uvolňování či spotřebování tepla při reakci nejzajímavější a vysvětluje numericky, ale i úvahou, jak uspořádanost či neuspořádanost přispívá k tepelné bilanci probíhající reakce. Entropie je zjednodušeně míra uspořádanosti látky, a protože při snižování teploty dochází k většímu uspořádání částic, figuruje entropie i v jedné z definic třetí věty termodynamické, ve výroku, že při absolutní nulové teplotě je entropie čisté látky pevného skupenství rovna nule. Z tohoto uplatnění ve třetí větě a i proto, že po entalpii a Gibbsově energii je entropie diskutována jako třetí v pořadí, hovoříme o ní, trochu s nadsázkou, jako o třetí stavové funkci.

Z hlediska statistické termodynamiky definoval Boltzmann entropii S výrazem

$$S = k_B \ln \Omega \quad (1)$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta ($1,380\,649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) a Ω je možný počet mikrostavů systému.

Protože při termodynamických pochodech jde o změnu stavových funkcí, je vhodné jejich změnu označovat velkým řeckým písmenem delta (Δ). Potom dostáváme mezi změnami entalpie, H , Gibbsovy energie, G , a entropie, S , důležitý vztah

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S \quad (2)$$

Změna entalpie je množství tepelné energie uvolněné (či pohlcené, v závislosti na znaménku) soustavou při nějakém termodynamickém ději. Ta se rovná změně Gibbsovy energie, což je forma "užitečné energie," kterou lze získat ze systému, upravené o korekci, která souvisí s neuspořádaností stému. Protože tato uspořádanost závisí na stavu prostředí okolí, je logické, že entropie je vynásobena teplotou [1].

Gibbsova (volná) energie je užitečným měřítkem toho, zda uvažovaná reakce bude spontánně probíhat. Pokud bude ΔG klesat, pak reakce bude spontánní. I když má Gibbsova volná energie rozměr energie, z hlediska energie je to konstrukt, vytvořený za účelem výpočtu maximální "užitečné" energie, kterou lze získat z daného procesu, na rozdíl od složky tepelné, tedy "neužitečné." Přídomek volná má právě význam té části energie, kterou lze použít na mechanickou práci, či při našich úvahách, ke tvorbě elektrické energie. V literatuře, hlavně anglické,

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

se tento přídomek (free) často vypouští, neboť vyvolává u někoho dojem, že tato část energie je zdarma. Rovnice (2) se častěji píše ve formě

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (3)$$

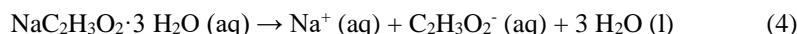
ze které lépe plyne spontaneita reakci v závislosti na teplotě a na znaménku ΔH a ΔS . Jak bylo řečeno, spontaneita vyžaduje zápornou změnu Gibbsovy energie. Mohou nastat čtyři případy závislosti na teplotě, což je ilustrováno v Tabulce 1.

Tab. 1: Porovnání vlivu znamének entropie a entalpie na Gibbsovu energii [1]

ΔH	ΔS	ΔG	příklad
+	+	+ za nízkých teplot - za vyšších teplot	$2 \text{ HgO (s)} \rightarrow 2 \text{ Hg (l)} + \text{O}_2 \text{ (g)}$
+	-	+ za všech teplot	$3 \text{ O}_2 \text{ (g)} \rightarrow 2 \text{ O}_3 \text{ (g)}$
-	+	- za všech teplot	$2 \text{ H}_2\text{O}_2 \text{ (l)} \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O (l)} + \text{O}_2 \text{ (g)}$
-	-	- za nízkých teplot + za vyšších teplot	$\text{NH}_3 \text{ (g)} + \text{HCl (g)} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl (s)}$

Chlazení a ohřívání při (elektro)chemických dějích

Oblíbenou termochemickou reakcí předváděnou studentům je krystalizace octanu sodného [2]. Krystalizace vede ke zvýšení uspořádanosti, tedy ke snížení entropie, nicméně v tomto případě příspěvek změny entropie je výraznější a při ději se vyvíjí teplo.



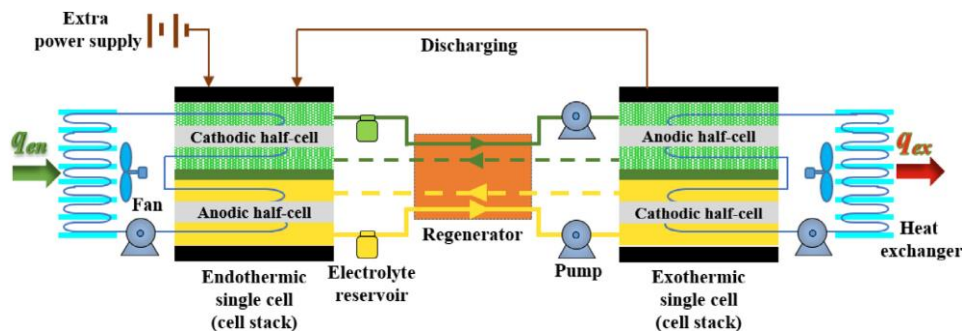
$$\Delta H = 19.66 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ (při 331.7 K)} \quad \Delta S = 61.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ (při 331.7 K)} \quad [3]$$

Pro elektrochemickou reakci vybíjení (a obráceně psané reakce, nabíjení) olověného akumulátoru



je $\Delta H^\circ_{rxn} = -509.06728 \text{ kJ-mol}$, tedy reakce je exotermní. Nicméně, nabíjení tím pádem musí být endotermní, spotřebovávat okolní teplo. $\Delta S^\circ_{rxn} = -13.38 \text{ J/K}$, entropie při vybíjení klesá, a $\Delta G^\circ_{rxn} = -505.15 \text{ kJ}$ je podle očekávání záporné, tedy reakce je spontánní [4,5].

V obecné praxi se ochlazování baterie při jejím vybíjení neprojeví, protože zároveň při průchodu proudem se baterie díky Jouleovu teplu ohřívá. Nicméně, to nezabránilo, aby nevzniknul koncept chlazení, založený na elektrochemickém principu [6,7], kupříkladu zvané elektrochemické chlazení [8], jehož schéma je na Obr. 1.

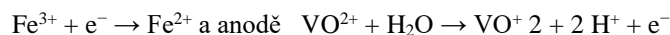


Obr. 1: Schéma elektrochemického chladičského systému [6].

Podle druhého termodynamického zákona nemůže teplo samovolně přecházet ze studené strany na horkou. Protože se teplo přenáší ze strany s nízkou teplotou na stranu s vysokou teplotou, nemůže energie uvolněná exotermickým poločlánkem uspokojit spotřebu energie endotermického poločlánku. Proto se k doplnění rozdílu výkonu mezi oběma články používá dodatečné napájení. Endotermický a exotermický poločlánek jsou analogické výparníku a kondenzátoru v chladičském cyklu s kompresí chladičského plynu [9]. Teplo absorbované v endotermickém jednoduchém článku q_{en} je přenášeno přidavným zdrojem energie a dodáváno do exotermického poločlánku. Tím je dosaženo chladičského účinku na nízkoteplotní straně a chladičský cyklus je uzavřen [6].

Jako možný systém pro tento chladičský systém byl vybrán redox článek obsahující rozpustné ionty železa a vanadu. Nabíjení a pohlcování tepla v endotermickém poločlánku na katodě

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE



Vybíjení a uvolňování tepla na exotermické straně článku na anodě



Během provozu probíhá pár vratných elektrochemických v endotermické i exotermické části článku. Díky spotřebě vnější elektrické energie absorbují reaktanty v elektrolytech teplo z elektrolytů. Mezitím elektrolyty současně absorbují teplo z okolí prostřednictvím výměníku tepla. Elektrická a tepelná energie se přeměňují na chemickou energii, což pomáhá dosáhnout endotermického efektu. Poté jsou nabitě elektrolyty pomocí elektrolytového čerpadla zapojeny do exotermického jednoduchého článku a dochází k jejich vybíjení a exotermickému opětovnému působení. Chemická energie se přeměňuje na elektrickou a tepelnou energii a teplo se odvádí do okolí prostřednictvím výměníku tepla na straně exotermického monočlánku. Spolu s uvolňováním elektrické energie se dosahuje exotermického efektu. Během této operace je endotermický poločlánek ve stavu nabíjení a pohlcování tepla a exotermický poločlánek je ve stavu vybíjení a uvolňování tepla; tím je dosaženo nepřetržitého chlazení. Je zřejmé, že endotermický a exotermický poločlánek má z hlediska struktury a principu činnosti podobnost s redoxní průtokovou baterií (kupř. vanadová průtoková baterie [10,11]).

Poděkování

Tato práce byla podporovaná grantem Vysokého učení technického v Brně FEKT-S-23-8286.

Literatura

- [1] LOWER, S. et al. Gibbs (Free) Energy. [online]. [cit. 30 May 2024. Dostupné z: <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Thermodynamics/Energies_and_Potentials/Free_Energy/Gibbs_\(Free\)_Energy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Thermodynamics/Energies_and_Potentials/Free_Energy/Gibbs_(Free)_Energy)>.
- [2] MA, Z. et al. Study on solidification process of sodium acetate trihydrate for seasonal solar thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, sv. 172, s. 99-107. ISSN 0927-0248.
- [3] MEISINGSET, K. K. a GRØNVOLD, F. Thermodynamic properties and phase transitions of salt hydrates between 270 and 400 K III. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mg} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 1984, sv. 16, č. 6, s. 523-536. ISSN 0021-9614.
- [4] AKINBULU, I. A. a OGUNBAYO, B. T. Thermodynamics of electrochemical reactions in Lead-acid Battery. *JOURNAL OF RESEARCH AND REVIEW IN SCIENCE*, 2018, sv. 5, č. 1, s. 87-91.
- [5] ANSARI, A. B. et al. Thermal-electrochemical simulation of lead-acid battery using reduced-order model based on proper orthogonal decomposition for real-time monitoring purposes. *Journal of Energy Storage*, 2021, sv. 44, s. 103491. ISSN 2352-152X.
- [6] DUAN, Z. N. et al. Thermodynamic and electrochemical performance analysis for an electrochemical refrigeration system based on iron/vanadium redox couples. *Electrochimica Acta*, 2021, sv. 389, s. 138675. ISSN 0013-4686.
- [7] MCKAY, I. S. et al. Electrochemical Redox Refrigeration. *Scientific Reports*, 2019, sv. 9, č. 1, s. 13945. ISSN 2045-2322.
- [8] GERLACH, D. W. a NEWELL, T. A. Basic modelling of direct electrochemical cooling. *International Journal of Energy Research*, 2007, sv. 31, č. 5, s. 439-454. ISSN 0363-907X.
- [9] CHEN, B. et al. A novel electrochemical system with adiabatic pre-charging and pre-discharging processes for efficient refrigeration. *Energy Conversion and Management*, 2023, sv. 293, s. 117518. ISSN 0196-8904.

TVORBA DIGITÁLNÍHO DVOJČETE V KONTEXTU BATERIOVÝCH ÚLOŽIŠŤ ELEKTRICKÉ ENERGIE

P. Vyroubal, M. Sedlařík a T. Kazda

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

Abstract

This article deals with the creation of a digital twin, which is demonstrated on a simple 18650 battery cell, where its functionality is tested. Another extension to the battery pack is currently in the works and the concept of the entire system is presented, which includes advanced monitoring of the properties of the entire battery. The entire system can then be used in the context of predictive maintenance and detection of potentially dangerous conditions such as thermal runaway.

Úvod

Fyzikální modely, které jsou v současné době používány pro popis obecných systémů jsou založeny na numerickém řešení PDR (parciálních diferenciálních rovnic). Bohužel tato řešení vyžadují relativně vysoký výpočetní výkon, což v současné době není až takový problém, vzhledem k tomu, že se spousta vývojářů simulačních programů začíná orientovat na výpočty, které probíhají na grafických kartách (GPU) na místo využití běžných procesorů (CPU).

Hlavním rozdílem je především v architektuře a způsobu zpracování úloh. Tato odlišnost vychází z designu obou typů čipů a má vliv na výkon a efektivitu při různých typech úloh [1].

Výkon tedy problémem být nemusí, problémem ale může být časová náročnost nestacionárních úloh, které řešíme v časové doméně, což vyžaduje v mnoha případech velice jemný časový krok a na druhé straně se snažíme (díky nárůstu výpočetního výkonu) eliminovat faktory zjednodušení modelů, tedy začínáme uvažovat různé nelinearity systému (většinou materiálová) a vazební rovnice, které například popisují u bateriových modelů závislost nabíjecího proudu a termických reakcí také nejsou lineární, tudíž celá problematika modelování nabývá nových rozměrů.

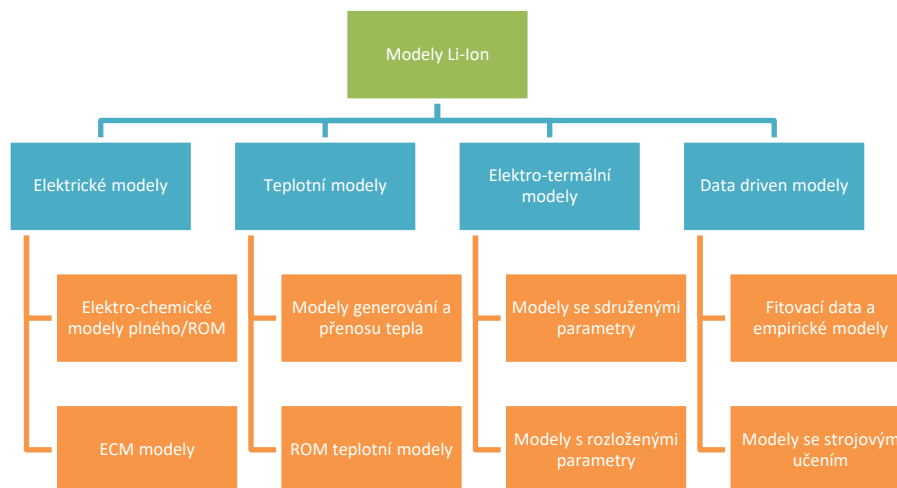
Aplikace

V oblasti baterií je možno obecně modely rozdělit do několika kategorií, tuto situaci ilustruje Obr. 1. Zde je nutné podotknout, že univerzální model neexistuje, konkrétní model vybíráme s ohledem na typ aplikace a parametry, které chceme zjistit.

Komplikované může být pak zjištění některých parametrů, jelikož vyžadují experimentální měření na úrovni chemických parametrů, což může být omezeno vybavením daného pracoviště a musíme se tak spoléhat na data, která byla někde publikována, případně musíme baterii/článek destruktivně demontovat (abychom zjistili například tloušťky jednotlivých vrstev).

Fyzikální modely jsou však velice přesné, ale pro jakoukoliv změnu geometrie modelu musíme celý výpočet realizovat znovu.

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE



Obr. 1: Používané typy modelů v oblasti baterií.

A právě zde se otevírá brána pro využití modelů redukovaných, takzvaných ROM (Reduced Order Model), které nám celou situaci usnadňují. Modely ROM jsou jako černé skříňky, zadáme do nich vstupy a rychle dostaneme zpět výstupy. Jsou to vlastně zjednodušené verze komplexních matematických modelů, které jsou navrženy tak, aby zachovaly hlavní charakteristiky a chování původních systémů, ale s mnohem nižší výpočetní náročností [2]. Tyto modely jsou užitečné zejména v případech, kde je potřeba provádět simulace, optimalizace nebo kontrolu v reálném čase, kde by plné modely byly příliš časově nebo výpočetně náročné.

Příklady z praxe

Základem digitálního dvojčete jsou tedy redukované modely (aby byla splněna podmínka simulací v reálném čase). Digitální dvojčete je také spojováno hlavně s pojmem „systém/systémová simulace“.

Systémová úroveň je nejvyšší úrovní v modelování funkčních bloků. Je však jasné, že tyto typy modelů a simulací vyžadují zpracování obrovského množství dat. Mnohdy jsou tyto modely řízeny reálnými výstupy ze senzorů na fyzickém modelu. Jedná se tedy o daty řízené modely (data driven). Zde se nabízí využívat nástrojů jako je AI a neuronové sítě k učení a tím pádem i ke zjednodušení těchto modelů. Použití těchto nástrojů vede k nahlížení na jednotlivé komponenty jako na black box komponenty, u kterých nás moc nezajímá vnitřní struktura ale konečný výstup (může se však jednat i o obrácený přístup, kdy hledáme vstupy, případně známe celou strukturu daného systému a chceme pouze porozumět probíhajícímu ději). Jejich simulace je tak velmi efektivní z hlediska úspory času a nákladů. Tyto modely pak vedou na takzvané digitální dvojčete systému, kdy na jedné straně můžeme model řídit reálnými daty a získávat tak reálné výstupy, ale na druhé straně můžeme těmito výsledky ovlivňovat fyzický systém v realitě.

Jako příklad můžeme uvést Clearway Energy Inc, California [3], kde digitální dvojčete spouští simulace výkonu farmy větrných elektráren při různých rychlostech větru. Konstrukce VE je logicky vystavena vibracím, které způsobuje proudění větru a jeho obtékání okolo turbíny, což může vést k únavě, opotřebení a poškození funkčních částí, jako jsou lopatky a samotná konstrukce elektrárny. Na základě dat ze senzorů větrné turbíny a povětrnostních podmínek, digitální dvojčete předpovídá výkon elektrárny a provozovatelé větrné farmy tak vždy vědí, jak se bude systém chovat během extrémně větrného počasí. Bezpečnost technických týmů je vylepšena, protože technici a inženýři mohou diagnostikovat závady na dálku, aniž by čelili jakémukoli nebezpečí.

Dalším příkladem může být přehrada Dalles Dam v Oregonu [4], kde digitální dvojčete slouží k pochopení strukturálního stavu vodní elektrárny (stáří 66 let - Vodní elektrárny v Americe mají průměrnou dobu stáří přes 50 let.). Inženýři chtějí zjistit, zda systém může nadále fungovat bezpečně a efektivně. Digitální dvojčete informuje operátory o celkových podmínkách a pravidelně také poskytuje údaje o kontrolách, což napomáhá inženýrům posoudit skutečný stav zařízení v reálném čase, aby věděli, kdy vyměnit mechanické součásti. Tímto se prodlužuje životnost vodní elektrárny včasnou výměnou dílů.

Posledním příkladem může být solární farma Topaz – Kalifornie [5], kde digitální dvojčete elektrárny je založeno na provozních datech v reálném čase a také na datech historických. Tímto poskytuje operátorům data o výkonu solární farmy v reálném čase a předpovídat, jak se bude elektrárna chovat za předem stanovených podmínek. To napomáhá efektivnímu plánování údržby, určení, zda zařízení běží méně efektivně, než by mělo, a proč. Scénáře what-if jsou nejlepší možné způsoby, jak zlepšit efektivitu a výkon. Náklady na údržbu se snižují, protože poruchy jsou identifikovány dříve, než k nim dojde.

45. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE

Závěr

Pokud si shrneme benefity, které nabízí aplikace simulací a prediktivních modelů v podobě digitálních dvojčat, tak se jedná zejména o prediktivní údržbu, kdy digitální dvojče umožňuje monitorovat stav zařízení v reálném čase a provádět prediktivní údržbu na základě predikcí a simulací. Tímto způsobem lze identifikovat potenciální problémy nebo poruchy předem a provést opravy nebo údržbu dříve, než dojde k selhání.

Poděkování

This work was supported by the specific graduate research of the Brno University of Technology No. FEKT-S-23-8286.

Literatura

- [1] Wu, B. et al., 2020. Battery digital twins: Perspectives on the fusion of models, data and artificial intelligence for smart battery management systems. *Energy and AI*, 1(1). Available at.
- [2] Vytváření redukováných modelů (ROM) v počítačových simulacích proudění tekutin. SVS FEM. Available at: <https://www.svsfem.cz/vytvareni-redukovanych-modelu-rom-v-pocitacovych-simulacich-proudeni-tekutin> [Accessed May 19, 2023].
- [3] CLEARWAY ENERGY INC. 2023. Wind Power Plant [online].
- [4] OREGON ENCYCLOPEDIA. 2022. Solar Power Plant Topaz [online].
- [5] POWER TECHNOLOGY. 2014. Power plant profile: Topaz Solar Farm, US [online].

Generální partneři:



SKODA



Hlavní partneři:



SKUPINA ČEZ

CZE+

CONRAD

**HELAGO[®] CZ**

 **SGB CZECH TRAF0**
Your dedicated partner
of the SGB-SMIT Group

Partneři:



Centrum výzkumu a využití
obnovitelných zdrojů
energie

Odborní partneři:



Mediální partneři konference:



Druh: Neperiodická účelová publikace
Název: 45. Nekonvenční zdroje elektrické energie
Místo konání: hotel Savannah - Hatě 198
Vydavatel: Česká elektrotechnická společnost, ÚOS chemické zdroje
elektrické energie
Zodpovědný redaktor: Ing. Ladislav Chladil, Ph.D.
doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
ISBN: 978-80-02-03054-6
Stran: 84
Výtisků: dostupné on-line
Web pro zveřejnění: <http://www.nzee.cz>
Formát: A4
Měsíc a rok vydání: červen 2024
Vydání: první

