

Факултет инжењерских наука у Крагујевцу



Назив студијског програма: Машинско инжењерство

Студије: Мастер академске студије

Одсек: Енергетика и процесна техника

Тема: Термоенергетски уређаји и постројења

Број индекса: 347/2013

Милица П. Богдановић

3Д моделирање температурног поља литијум-јонске батерије

Мастер рад

Комисија за преглед и одбрану:

1. Проф. др Небојша Лукић – ментор

Датум одбране:

2. Мр Даниел Драгићевић, супервизор – “Deutsche ACCUmotive”

3. _____

Оцена:

4. _____

Параграф о професионалној поверљивости:

Овај мастер рад продукт је одсека за топлотне симулације, Набернског дела фабрике “Deutsche ACCUmotive GmbH & Co Kg” и садржи истраживања и развојне теме “Deutsche ACCUmotive GmbH & Co Kg”. Овај мастер рад се мора држати у тајности пет година од дана када се преда, и ни он а ни делови из рада се не смеју откривати накнадним интересентима. Пропагирање и копирање садржаја овог мастер рада биће дозвољено тек након проласка овог периода од пет година, и чиниће се искључиво уз изричиту писану сагласност фирме “Deutsche ACCUmotive GmbH & Co Kg”.

Крагујевац, 23. септембар 2016. године

Милица Богдановић

Мр. Даниел Драгићевић

Проф. др Небојша Лукић

У оквиру овог мастер рада кандидат треба да анализира да ли се расподела топлоте у литијум-јонским батеријама може учинити хомогеном, користећи различите дебљине парафина као латентно топлотно складиште. За анализу расподела топлоте у батерији, развијен је електро-термални модел за симулацију, који укључује фазну промену парафина. Модел се састоји од тродимензионалног модела у АНСИС-у. Материјали са фазним променама су прикладни за хомогенизовање дистрибуиране топлоте унутар ћелијског модула и ублажавање пораста температуре на местима на којима долази до највећег загревања при раду батерије. Дакле главна сврха овог мастер рада јесте добијање што бољих резултата, користећи боља мерења и нове валидационе технике.

Крагујевац, 23.09.2016.

Ментор:

Проф. др Небојша Лукић,
редовни професор

Резиме:

Зато што се хетерогена расподела топлоте у батеријама повезује са негативним утицајем на перформанс и животни циклус, циљ ове тезе јесте да анализира да ли се расподела топлоте може учинити хомогеном користећи различите дебљине парафина као латентно топлотно складиште. Због тога је развијен електро-термални модел за симулацију, који укључује фазну промену парафина. Модел се састоји од тродимензионалног термалног модела у АНСИС-у. Материјали са фазним променама су прикладни за хомогенизовање дистрибуиране температуре унутар ћелијског модула и ублажавање пораста температуре на местима на којима долази до највећег загревања приликом рада батерије. Дакле главна сврха ове мастер тезе јесте добијање што бољих резултата, користећи боља мерења и нове валидационе технике.

Будући да припрема и мерење целокупне батерије захтевају много новца и времена, не би ли се истражила локална расподела топлоте, користи се умањени модел батерије, који се састоји од једног модула и шест ћелија, такозвани „МиниБат“.

Кључне речи: расподела топлоте, литијум-јон, материјали са фазним прелазима, парафин

Abstract:

Because an inhomogeneous temperature distribution in batteries is associated with a negative influence on performance and life cycle, the purpose of this thesis is to analyse if the temperature distribution can be homogenized by means of different thickness of paraffin as latent heat storage. In that case, an electro-thermal simulation model was developed, which includes the phase change of paraffin. The model consists of a 3D thermal model in ANSYS. PCMs are suitable to homogenize the temperature distribution inside cell module and buffer the temperature increase of high power peaks. The main purpose of this master's thesis is to improve the validation result via better measurements and a new validation technique.

Since the preparation and measurements of a complete battery are costly in terms of time and money, in order to investigate the local temperature distribution a reduced segmented model is used, consisting of one module and six cells, so called „MiniBatt“.

Keywords: temperature distribution, lithium-ion, phase change material, paraffin

Садржај:

1. Увод.....	8
1.1 Стање технологије и коришћење литијум-јонске батерије у аутомобилској индустрији	8
1.2 “Deutsche ACCUotive GmbH & Co Kg”	11
2. Основе и принципи мастер рада	13
2.1 Литијум-јонске батерије.....	13
2.1.1 Систем управљања батеријама	13
2.2 Литијум-јонска ћелија	15
2.2.1 Материјал негативних електрода	15
2.2.2 Материјал позитивних електрода.....	15
2.2.3 Електролит.....	16
2.2.4 Сепаратор.....	16
2.3 Литијум-јонски механизам.....	16
2.3.1 Облици ћелија	18
2.4 Механизам старења у литијум-јонским ћелијама.....	19
2.5 Механизми старења у литијум-јонским батеријама који зависе од температуре	21
3. Складиштење топлотне енергије	23
3.1 Осетно складиштење топлоте	24
3.2 Латентно складиштење топлоте	26
3.2.1 Латентно складиштење топлоте при промени из чврстог у течно агрегатно стање.....	26
3.3 Систем за хлађење батерија	27
4. Парафински восак	29
5. Топлотна карактеризација парафинских воскова	30
5.1 Топлотна проводљивост k	31
5.1.1 Експериментална апаратура	31
5.1.2 Стандардни референтни материјал	33
5.1.3 Припрема узорака	35
5.1.4 Резултати.....	35
5.2 Експанзија топлотне запремине	37

5.2.1 Експериментална апаратура	37
5.2.2 Припрема узорака	38
5.2.3 Експерименталне процедуре.....	39
5.2.4 Резултати.....	40
5.3 Диференцијално скенирајућа калориметрија.....	41
5.3.1 Припремање узорака.....	42
5.3.2 Поступак	43
5.3.3 Резултати.....	44
6. Електро-термално моделирање.....	46
6.1 3Д моделирање температурног поља у ANSYS-у	48
6.2 Својства материјала	48
6.3 Умрежавање геометријског модела	49
6.4 Геометрија и САД Дизајн „МиниБат-а“	49
6.5 Моделирање ћелија.....	50
7. Резултати температурних градијената	51
7.1 Дебљина парафина 0,5 мм и 1,5 мм	52
7.2 Дебљина парафина 1,5 мм и 3 мм	54
7.3 Дебљина парафина 2,5 мм и 5 мм	56
7.4 Дебљина парафина 3,5 мм и 7 мм	58
7.5 Дебљина парафина 4,5 мм и 9 мм	60
8. Закључак.....	62
9. Литература	63

1. Увод

„Након више од 100 година развијања мотора са унутрашњим сагоревањем, грана аутоиндустрије, задужена за увођење електричних погона у аутомобиле, најављује нову технолошку епоху када је у питању друмски саобраћај. Увођење електричних погона кључно је за будућност саобраћаја.“ [1]

Немачка већ има за циљ да, у склопу своје дугорочне визије еколошких мотора, до 2020. године, постане главно тржиште и главни снабдевач у области електричних мотора. Милион електричних возила на путевима до 2020. године је смели циљ „Националног еколошког плана“ Немачке. Увођењем електричног погона и смањивањем стопа потрошње не само да се доприноси решавању проблема потрошње светских залиха нафте већ се муштеријама смањују трошкови. Са друге стране, смањење емисије угљен-диоксида и других загађивача помаже да се умањи штета нанета животној средини. [2]

1.1 Стање технологије и коришћење литијум-јонске батерије у аутомобилској индустрији

Може се рећи да су проблеми енергије и заштите животне средине дуго били изазови са којима се суочавала светска аутомобилска индустрија. Туробно стање светске енергије и екологије, последњих година, убрзало је стратешко мењање превоза и енергетске технологије, и самим тим покренуло нагли пораст развоја возила на нове погоне широм света. [1] Сваки од различитих расплета који се предвиђа наглим развојем технологије види електрична возила, хибридна електрична возила, електрична возила на батерије и електрична возила са горивним ћелијама, као битне циљеве развоја када су у питању аутомобилски енергетски погонски система, и то да они постају стратешки приоритети великих аутомобилских произвођача широм света. [2]

Батерија је важна компонента електричног возила, директно га снабдевајући извором енергије. Генерално, циљеви погонског система електричних возила су: одлична сигурност, специфична енергија, специфична снага, добре температурне карактеристике, календарски рок трајања, дуг циклични век, ниска цена, што мањи трошкови одржавања, низак степен самопражњење, трошкови, доследност, укидање загађивања животне средине, велика исплативост и могућност рециклирања. [2]

Батеријска напајања која се користе у електричним возилима у суштини користе хибриде никл-металхидрида и литијум-јонских батерија. Никл-металхидрид батерије имају широку примену у хибридном електричним возилима, захваљујући њиховом високом степену пуњења и пражњења и еколошким својствима. Ипак, примена никл-металхидрид батерија у електричним возилима је ограничена, због тога што имају ниску волтажу и зато што нису одрживи приликом паралелног повезивања. Литијум-јонске батерије, које за предности имају могућности високе волтаже, као што су висока

специфична енергија, бенигност по животну средину, широк опсег радне температуре, ниске стопе самопражњења, недостатак меморијског ефекта, висока ефективност и дуг циклични живот, постале су у великој мери прихваћене последњих година, као један од главних компонената погона електричних возила. [2]

Најважнији технички параметри су, следећи, доле наведени:

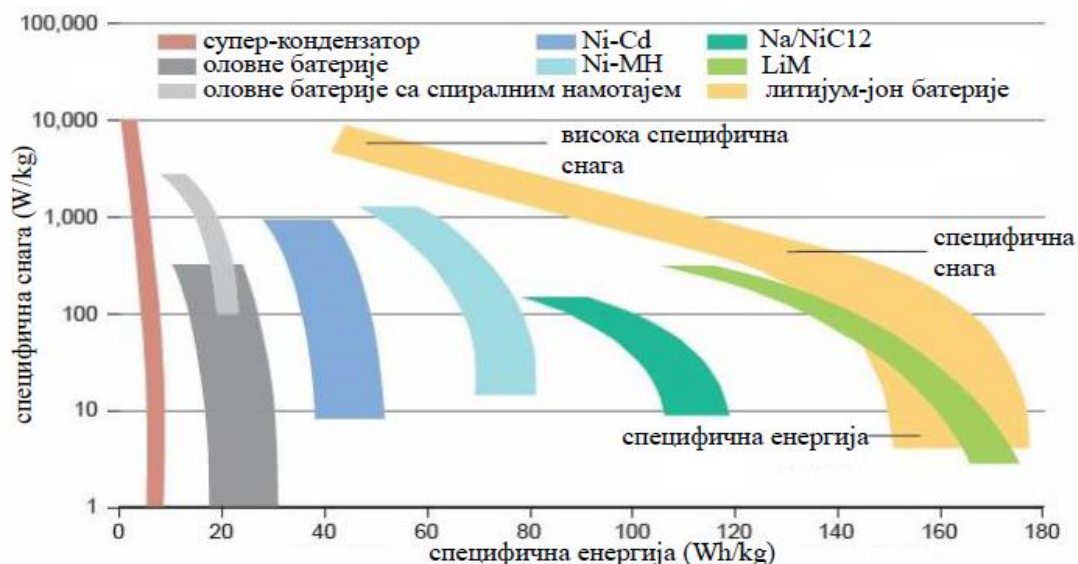
- ⇒ *Специфична енергија* [Wh/kg], је номинална енергетска вредност по јединици масе, која се некада назива и гравиметријска енергетска густина. Специфична енергија, карактеристика је хемије унутар батерије као и самог паковања. Заједно са потрошњом енергије самог возила, она одређује колика је тежина батерије потребна да би се постигао одређени електрични опсег.
- ⇒ *Специфична снага* [W/kg] је највећа могућа снага по јединици масе. Специфична снага, карактеристика је хемије унутар батерије као и самог паковања. Одређује тежину батерије која је потребна како би се остварио одређени учинак.
- ⇒ Однос вредности испражњене и вредности напуњене енергије представља *енергетску ефикасност*. Губици енергије се претварају у топлоту и морају се отклонити како не би дошло до прегрејавања батерије.
- ⇒ *Календарски рок трајања* представља животни век батерије, за време док се она не користи. Виша температура убрзава процес старења. Већина батерија, високих перформанси, у стандардним возилима пре ће престати да ради због истека календарског рока трајања него због губљења капацитета.
- ⇒ *Циклични век*, са друге стране, одређује колико циклуса батерија може да одради у дубоком циклусу батерије, тренутну стопу и просечни SOC.
- ⇒ Због тога што се напредније пуњиве батерије, као оне које користе никл-металхидрид или литијум-јон хемикалије, састоје од ређе доступних и релативно скупљих материјала (нпр. никл, кобалт, кадмијум) који најчешће захтевају да се знатни део енергије формира у компонентама батерије, *рециклирање батерија* има потенцијала да знатно смањи проблеме који се јављају када је у питању животни циклус батерија.
- ⇒ *Сигурност* батерија је главна карактеристика за увођење хибридних и електричних возила на тржиште а да притом буду прихваћени у великој мери од стране купаца. Потреба за сигурносним системом зависи од изабране технологије, а реализација сигурносног система може створити знатне трошкове.

⇒ Поред техничких аспеката, *трошкови* су релевантни када је у питању одабир система батерија, и представља главни изазов приликом представљања производа на тржиште. Тренутне цене су наведене у табели 1.1. У многоме зависе од специфичних захтева и квалитета батерије. [3]

Табела 1.1: Волтажа и тренутна цена ћелија, у зависности од тога која се технологија користи унутар батерије, на нивоу једне ћелије, (ОЕМ – делови које прави подуговарач) . [1]

Технологија	Номинална волтажа (V)	Цена (€/kWh)
Олово-киселина	2	25-40 за OEM
		100-180 за постпродајно
Никл-кадмијум	1,2	200-500 за OEM
Никл-металхидрид	1,2	275-550 за OEM
		600 за ХЕВ-ове
Натријум-никл хлорид	2,5	350-600
Литијум-јон (LiCoO ₂)	3,6	200-500 за OEM
		400-800 за ХЕВ-ове
Полимер литијума	3,7	200-500 за OEM
		400-800 за ХЕВ-ове
Литијум-јон (LiFePO ₄)	3,25	200-500 за OEM
		400-800 за ХЕВ-ове
Суперкапацитор	2,5-2,8	10,000-20,000
Литијум угљеник кондензатори	3,8-4	У раној фази увођења на тржиште
Литијум-сумпор	2,2	У раној фази увођења на тржиште
Пуњиве метал-ваздух батерије	1-4 (у зависности од технологије)	У раној фази увођења на тржиште

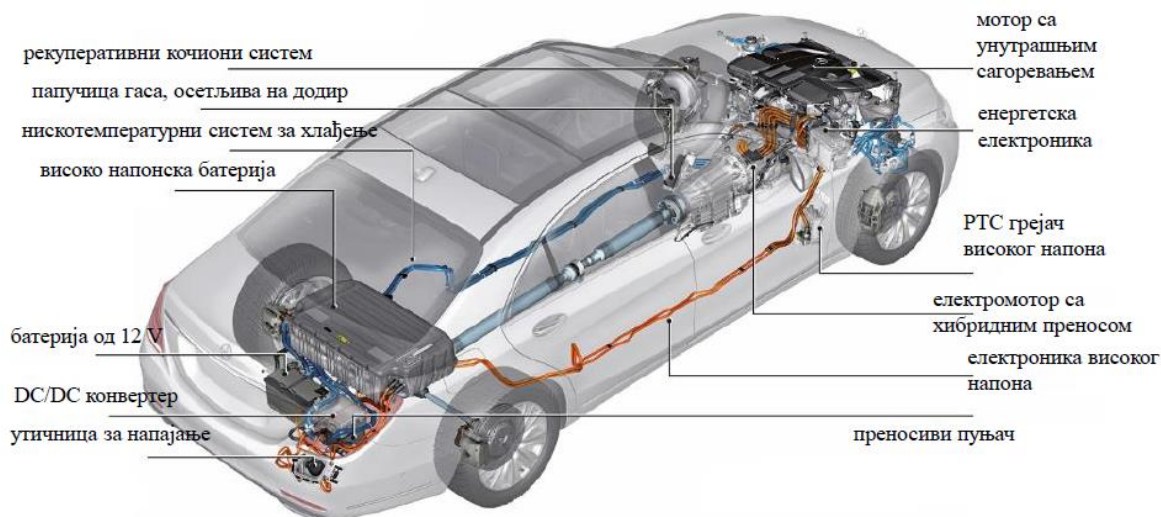
На Рагон дијаграму (слика 1.1), вредности специфичне енергије (Wh/kg) нацртане су управо сразмерно специфичној снази (W/kg). Хоризонтална оса приказује колико је енергије доступно, док вертикална оса приказује колико се брзо та енергија преноси, другим речима приказује снагу, по јединици масе. Када се упоређи са другим релевантним типовима батерија, литијум-јонска батерија има највећу енергију, као што је и приказано на слици 1.1. [4] Наравно, постоје и одређени проблеми када су у питању литијум-јонски системи, који је сличан било ком другом уређају за складиштење енергије високог напона, у које спадају дужи период пуњења, проблеми нежељеног отпуштања топлотне енергије, релативно виша цена, и чињеница да захтевају напреднија заштитна струјна кола ради сигурности и превенције прекомерног напајања и прекомерног отпуштања енергије.



Слика 1.1: Рагон дијаграм који приказује вредности специфичне енергије која је пропорционална специфичној снази на примерима различитих уређаја за складиштење енергије. [4]

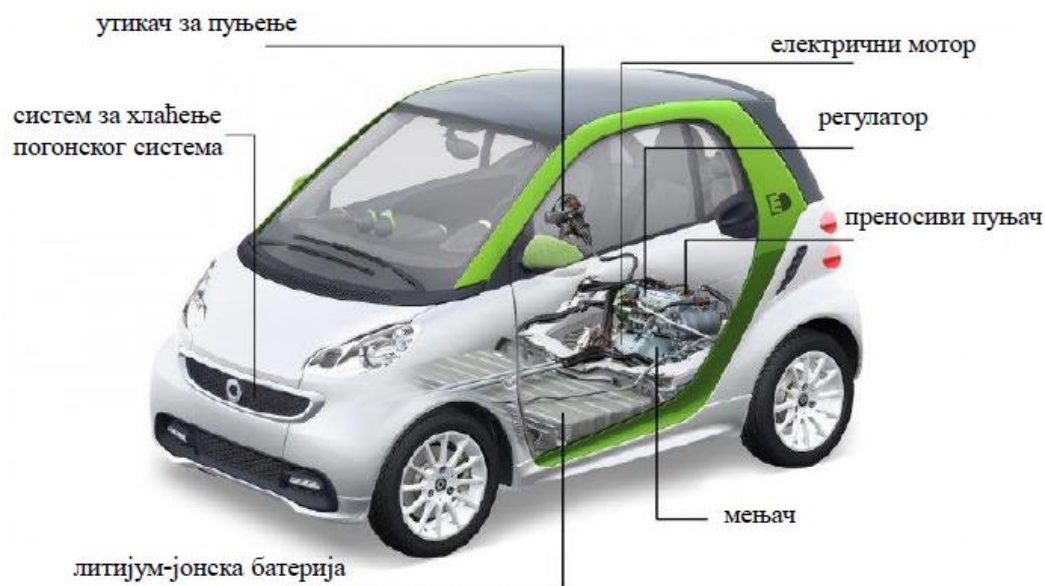
1.2 “Deutsche ACCUmotive GmbH & Co Kg”

Израду овог мастер рада надгледају Машински факултет у Крагујевцу и “Deutsche ACCUmotive GmbH & Co Kg”. “Deutsche ACCUmotive GmbH & Co Kg” је основана како би обавила задатак увођења електричног погона у аутомобиле, фокусирајући се на литијум-јонску технологију. Седиште компаније, објекти за истраживање и развој стационарни су у граду Кирхајму под Теком, близу Штутгарта, а производња је смештена у граду Каменцу близу Дрездена.



Слика 1.2: Шематски приказ концепта хибридног Мерцедеса C400, првог аутомобила са литијум-јонском батеријом из серије хибридних возила, који је уведен на тржиште у јуну 2009. године [4]

Лета 2009. године, Mercedes-Benz ће у серијску производњу пустити први путнички ауто који ће бити опремљен литијум-јонском батеријом, а 2012. године потпуно електрични Smart на електрични погон (Smart ED). Батерија (Smart ED) базирана је на литијум-јонским ћелијама великог формата и налази се у средини између предње и задње осовине, испод седишта. До краја напуњена батерија има довољно енергије да пређе раздаљину од 140 km, а притом може имати учинак од 30 kW.



Слика 1.3: Шематска илустрација електричног погонског склопа Смарт ЕД-а, који је развио Даимлер са батеријом из “Deutsche ACCUotive GmbH & Co Kg” [4]

Један од главних циљева компаније “Deutsche ACCUotive”, јесте стварање поузданих, дуготрајних батерија које имају висок учинак, које могу да се изборе на тржишту и постигну одређени напредак у области развитка акумулатора. Идеја ка којој се тежи у компанији “Deutsche ACCUotive” јесте „Инвестирање у мотор будућности“. [5]

2. Основе и принципи мастер рада

У овом поглављу разматраће се основни принципи, који ће бити од помоћи да се разуме целокупни мастер рад. Почећемо од литијум-јонске батерије, преко технологије, система за управљање батеријама, прегледом сваког дела ћелије појединачно (негативне електроде, позитивне електроде, електролита и сепаратора). Након тога, објашњени су различити механизми старења литијум-јонских ћелија, механизми старења у зависности од топлоте, складиштење топлотне енергије, складиштење осетне топлотне енергије, складиштење латентне топлотне енергије, парафински восак и систем хлађења батерије.

2.1 Литијум-јонске батерије

Литијум-јонске ћелије које се користе у аутомобилима су допуњиве, код њих се јавља електрохемијско складиштење енергије, састоје се од две електроде, једног сепаратора и електролита, који су смештени унутар кућишта. Литијум-јонске ћелије могу се поделити у две класе. Ћелије са високом енергијом, које се користе у електричним возилима због своје велике специфичне енергије, и ћелије велике снаге, које се користе у хибридним возилима, због велике специфичне снаге. [6]

Термин батерија представља везу између неколико ћелија, њиховог целог система.

Литијум-јонске батерије ипак, имају густину енергије неколико пута већу од никл-металхидрид батерија истог нивоа.

2.1.1 Систем управљања батеријама

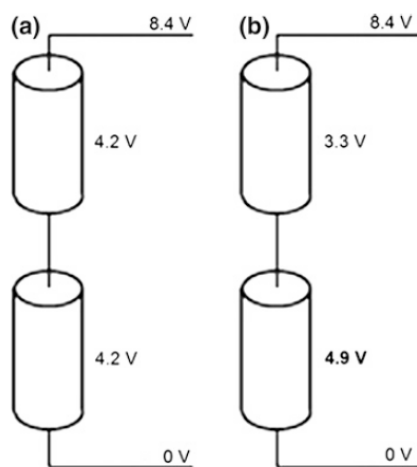
Литијум-јонске ћелије могу се оштетити и отказати што може имати за резултат испуштање пламенова или експлозију, ако се користи ван температурног опсега назначеног од стране произвођача. Ћелије се такође могу оштетити ако се дозволи да се напуне толико, или испразне толико, да прелазе доње и горње границе волтаже унутар којих је безбедно њима руковати. Зато литијум-јонске батерије захтевају систем за њихово управљање. Систем за управљање батеријама се користи како би спречио ћелије да изводе циклусе ван ове безбедне зоне и да искључи батерију у случају отказа ћелије или самог система за управљање батеријама. Сигурносне границе унутар којих треба остати приликом руковања, могу се прекорачити под утицајем фактора попут малих варијација у капацитету приликом производње, отпора ћелије, и/или самопражњења као и еколошких утицаја или злоупотребе. [3]

Улога система за управљање у батеријама заснована је на испуњавању следећих задатака:

- (1) Надгледање температуре,
- (2) Надгледање волтаже,
- (3) Контролисање процеса напајања и контактора напајања,
- (4) Изједначавање и балансирање ћелија,
- (5) Преусмеравање вишка енергије,
- (6) Заштита од кратког споја,
- (7) Контролисање активне опреме за хлађење.

У батеријама са више од једне серије повезаних ћелија, могуће је да се волтаже појединачних ћелија не сложе (Слика 2.1). За ово може постојати неколико разлога, од варијација приликом производње до физичке локације у батерији. Зоне унутар кућишта батерије могу имати више температуре и самим тим ће се карактеристике које се код њих јављају приликом старења разликовати од оних на хладнијим позицијама у низу. Овај несклад може изазвати прерано опадање капацитета ћелије и повећање отпора ћелије. [3]

Комбинација горе наведених фактора може изазвати дисбаланс волтаже међу ћелијама. Када се повеже са извором напајања за пуњење, напајање „препознаје“ само укупну волтажу (која је сума свих појединачних серијски спојених ћелија). Дакле, систем за управљање батеријама је неопходан како би контролисао волтажу сваке појединачне ћелије и како би свака ћелија остала у границама унутар којих је безбедно користити је. Ако се ове границе пређу код било које ћелије, систем за управљање батеријама мора да прекине пуњење, тако што ће, или директно искључити пуњач или тако што ће померити прекидач осигурача, тиме прекидајући све електричне путеве између пуњача и батерије.



Слика 2.1: Два серијски повезана низа ћелија (а) избалансиран низ (б) неизбалансиран.

[3]

2.2 Литијум-јонска ћелија

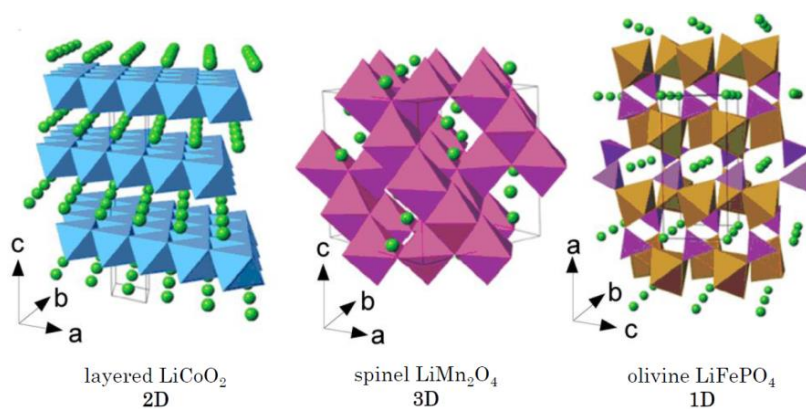
Основне радне компоненте типичне литијум-јонске ћелије су негативна електрода (или анода), позитивна електрода (или катода), и електролит, и у следећем одељку ће бити детаљно објашњени.

2.2.1 Материјал негативних електрода

Материјали који се најчешће користе за негативне електроде су између осталих чврсти угљеник, графитни угљеник и третирани графит. Има много типова карбонатних материјала који се користе као активни материјали негативних електрода, литијум-јонских ћелија. Угљенични материјали се могу у најширем смислу разврстати на аморфне и кристалне. Кристални или графитни угљеник је типична слојевита смеша која се састоји од шестоугаоних угљеничних листова. Иако се графит може наћи у природи, он се може синтетизовати вештачким путем, третирањем пиролизованог угљеника на високим температурама од око 3000°C . [3,4]

2.2.2 Материјал позитивних електрода

Најчешће примењивани материјали за позитивне електроде су слојевити оксиди (литијум кобалт оксид, литијум никл оксид), спинел (литијум манган оксид), или полианјони (попут литијум гвожђе фосфата). Највећи напори када су у питању истраживање и комерцијализација улажу се у дводимензионалну дифузију литијум јона или у структуру спинела, која омогућава тродимензионалну дифузију, будући да су јони транзиционалних метала уређени у свим слојевима. Примери тога јесу LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, итд. када су у питању слојевите смеше и LiMn_2O_4 када су у питању смеше спинелног типа. У другу групу спадају материјали отворенијих структура као што су ванадијум оксид, фосфати транзиционалних метала, наиме оливин.



Слика 2.2: Кристална структура три смеше са уметнутим литијумом, дводимензионални (слојевити), тродимензионални (спинел), једнодимензионални (оливин) оквири. [3,4]

2.2.3 Електролит

Електролит је један од најважнијих компонената када је у питању било који електрохемијски уређај, и основна функција му је да служи као посредник преко кога се размењује напон, који се налази у облику растворених јона, између две електроде. Мерило доброг електролита јесте да има високу проводљивост јона, да је хемијски компатибилан са активним материјалима, као и да има веома добре особине влажења, поготово када су у питању високо порозни медијуми. [3,4]

У најчешће коришћене соли, када су у питању електролити, спадају LiPF_6 , LiBF_4 , а најчешћи растварачи су на бази карбоната, наиме етилен карбонат, диметил карбонат, диетил карбонат, етил метил карбонат и пропилен карбонат. Електролити генерално садрже литијум хексафлуорфосфат, литијум тетрафлуоро карбонат итд. растворене у растварачима који садрже микстуру органских карбоната попут етилен карбоната, диетил карбоната итд. У зависности од избора материјала, волтажа ћелије, капацитет, учинак, и сигурносне мере се мењају драстично. Најчешћи дизајни литијум-јонских ћелија обухватају цилиндричне, призматичне и врећасте. [6]

2.2.4 Сепаратор

Функција сепаратора јесте да одвоји аноду и катоду како би спречио стварање унутрашње пречице. Штавише, требао би да пропусти што више литијум-јона. Ови циљеви се могу испунити помоћу упоредно стабилних, високо порозних медијума.

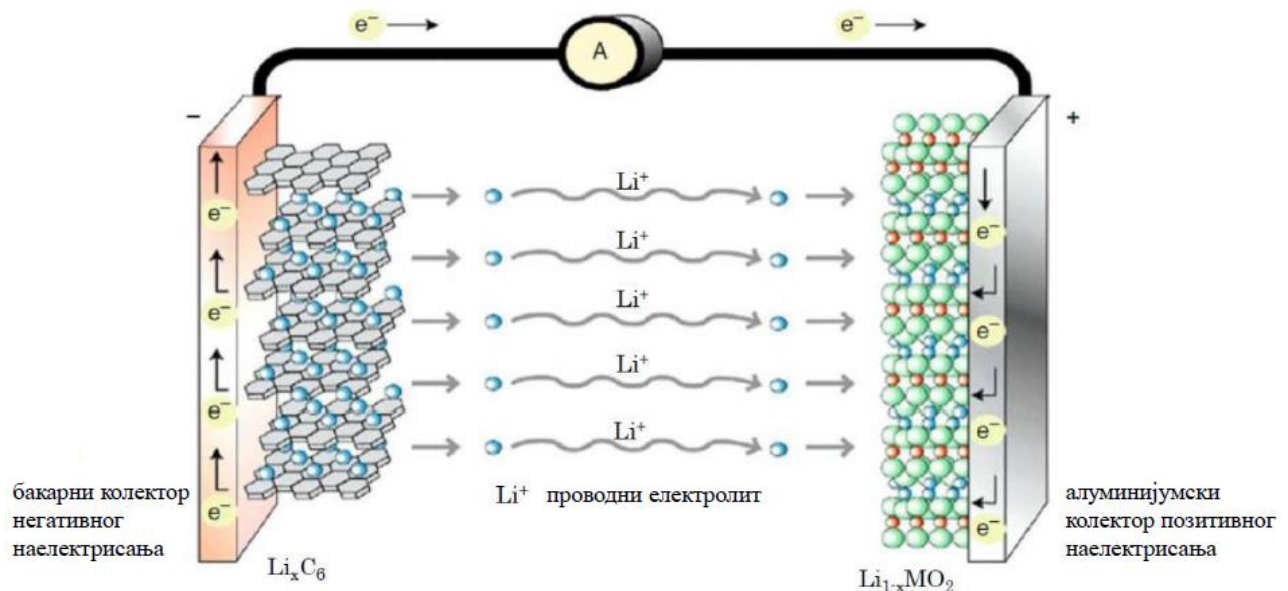
У овом поглављу је описан керамички сепаратор. Састоји се од високо порозне полипропиленске структуре обложене керамиком. Уобичајена порозност износи између 40% - 50%. У поређењу са стандардним сепараторима без керамичке превлаке, ова врста сепаратора има знатно већи степен стабилности. Ово утиче на побољшање решавања круцијалних сигурносних проблема. Добар пример јесте превенција пожара у току тестирања продирања ексера или редукција унутрашњих пречица захваљујући литијумским дендритима. Сигурносно побољшање повезано је такође са стабилношћу керамичког филма при високој температури, што спречава одливе топлоте. [3,6]

Најуобичајенија дебљина сепаратора јесте између $20\text{ }\mu\text{m}$ - $30\text{ }\mu\text{m}$.

2.3 Литијум-јонски механизам

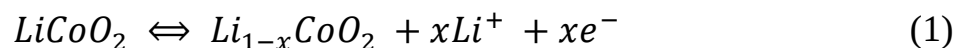
Типична литијум-јонска ћелија, састоји се од позитивне електроде која се састоји од танког, слојевитог, оксида метала у облику прашка (LiCoO_2) премазаног преко алуминијумске фолије, и негативне електроде формиране од танког слоја графита у облику прашка, која је постављена на бакарну фолију. Две електроде одваја порозни полиолефински филм, који се назива сепаратор. [4]

Током рада ћелије, све три одвојене компоненте учествују у електрохемијској реакцији. За време интеркалације, литијум улази у электроду а у току деинтеркалације, литијум се брзо извлачи. Током пражњења, литијум-јони се деинтеркалирају из негативне електроде, померају кроз електролит и интеркалирају у позитивну электроду. Обрнуто се дешава приликом пуњења, током ког се литијум јони деинтеркалирају из позитивне електроде и интеркалирају у негативну. Слика 2.3 представља шематски приказ рада литијум-јонске ћелије током пражњења. [4]

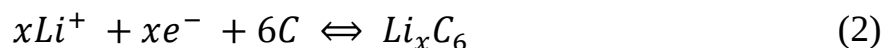


Слика 2.3: Шематски приказ литијум-јонског механизма током пражњења. [4]

Полуреакција позитивне електроде (где се пуњење одвија ка напред) може се представити на следећи начин:

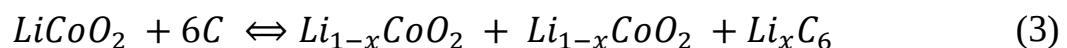


Полуреакција позитивне електроде (где се пуњење одвија ка напред) је:



Где се X односи на молове литијума.

Целокупна ћелијска реакција се може представити дакле на следећи начин:



Где реакција ка напред одговара пуњењу а где се обрнута реакција догађа приликом пражњења. [4]

2.3.1 Облици ћелија

Литијум-јонска батерија је широк појам који обухвата разне подврсте комбинација материјала од којих се праве батерије. Њихове карактеристике које се тичу снаге, животног века, рада при високим и ниским температурама и сигурности зависе од комбинације материјала. Дизајн електроде дозвољава оптимизацију високе снаге ћелија високе енергије. Према Слици 1.1, литијум-јонске батеријске ћелије достижу највишу гравиметријску енергију и снагу по јединици масе од свих јавно доступних пуњивих батерија. Јако дуг животни век и добра сигурност се могу постићи коришћењем титанита уместо угљеника, на месту материјала негативне електроде, али је резултат вредности енергије по јединици масе, знатно нижи. Три дизајна литијум-јонских ћелија се користе у тренутној серијској производњи: цилиндричне, призматичне и врећасте (такозване кесе кафе) ћелије (Слика 2.4) које се производе у различитим облицима и конфигурацијама, дугмасте, равне, правоугаоне (такозване призматичне) и цилиндричне. [6]

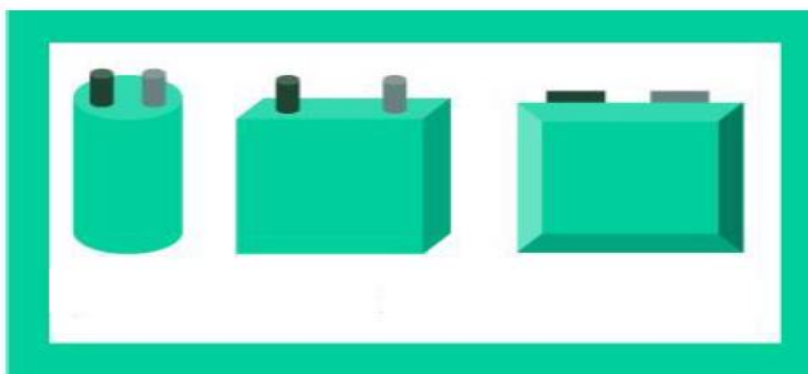
Цилиндричне и призматичне ћелије ((Слика 2.4 а) и Слика 2.4 б) су литијум-јонске ћелије са тврдим кућиштем са стабилним алуминијумским кућиштем. Обе врсте ћелија састоје се од елементарне ћелије, која се састоји од аноде, катоде и сепарационог листа/плоче. У случају цилиндричне ћелије ова основна ћелија је спирално намотана око цилиндричног вретена и смешта се у цилиндрично кућиште. Електроде су повезане на оба краја кућишта, који морају бити изоловани један од другог. Највећи недостатак овог типа ћелије у поређењу са правоугаоним типом јесте специфична густина батерије. Зато се ова врста користи само у неким хибридним возилима и у Тесла електричним моделима. Тесла користи 18650-формат (описан у поглављу 2.5), што је стандардни формат потрошачке електронике, и самим тим, добро развијен са релативно ниским ценама. Ова врста ћелија не користи се за веће ћелије са већим капацитетом, због тога што је проводљивост топлоте вертикално од плоче знатно нижа у поређењу са хоризонталном. Дакле, систем хлађења цилиндричних ћелија ствара велике разлике у температурама у круговима око ћелија. Током производње призматичних ћелија, основна ћелија се намотава око равног вретена, које се склања након намотавања. Након тога гориона ћелија се савија и ставља се у тврдо призматично кућиште. Контактне тачке са терминалом, које се налазе на врху ћелије, налазе се на левој и десној ивици горионе ћелије. Предност чврстог кућишта ћелије јесте стабилност батерије и модула, тим редом. Са порастом стабилности јављају се и побољшања, везана на пример за сигурност током удеса. Највећа мана је у теорији, мања количина енергије по јединици масе у поређењу са врећастим ћелијама са лакшим кућиштима, као и већа цена услед чвршћих ћелија у поређењу са врећастим ћелијама. [4,6]

Уобичајене сигурносне мере укључене у ћелијама са металним оградама јесу РТС и CID уређаји који су обично садржани у горњој плочи ћелије и поклопцу. РТС је уређај са позитивним коефицијентом температуре, који мења отпор на одређеној, подешеној температури или количини протока струје, и спречава да дође до нежељеног термалног губитка. CID је уређај који прекида проток струје, налази се унутар поклопца ћелије, и

служи да прекине електричну везу између уметка катоде и позитивног терминала када унутрашњи притисак у ћелији достигне одређену вредност. Још једна мера безбедности која се јавља у литијум-јонским ћелијама је отвор за хлађење који се отвара када притисак достигне вредност мало изнад вредности CID-а како би испустио испарљиве раствараче и спречио рад ћелије. [4,6]

Врећаста ћелија се састоји од горионих ћелије (Слика 2.4 в). Горионе ћелије се пакују у полиетиленску фолију са алуминијумским ојачањем. Могу се наћи различите врсте распореда клема са супротним уметцима, или са два уметка на једном крају ћелије. Густина паковања врећастих ћелија је јако велика. Најчешће се користе у електричним возилима и хибридним електричним возилима, који се на одређене даљине могу возити искључиво користећи електрични погон и који се могу напунити из спољашњег извора. Таква хибридна електрична возила називају се „прикључна“ (укључива) хибридна електрична возила.

Компоненте ћелије (електроде, електролити и сепаратор) дизајнирани су тако да се прилагоде одређеном ћелијском облику и дизајну.



Слика 2.4: Различити дизајни ћелија а) цилиндрични б) призматични в) врећасти. [7]

2.4 Механизам старења у литијум-јонским ћелијама

Старење материјала електроде доводи до смањеног капацитета и/или повећања у отпору целе ћелије и према томе може драстично утицати на учинак литијум-јонске батерије. Прави се разлика између две врсте ситуација када је у питању старење: током коришћења (циклично) и током складиштења. [8]

Као што је раније поменуто, литијум-јонске ћелије добри су кандидати за складиштење снаге због своје високе снаге, високе енергије и ниског степена отпуштања енергије. Као такве, литијум-јонске ћелије би требало да имају животни век чак до 1000 циклуса са DOD-ом чак од 80%, према циклжном веку. Нажалост, живот литијум-јонских ћелија ограничавају споредне реакције које могу бити штетне по компоненте ћелије, у које спадају активни литијум, везивни материјал, струјни колектори, сепаратори, проводне соли и растварачи. [8,10]

Разумевање процеса старења литијум-јонских батерија је од огромног значаја, како би се прецизно одредио животни век и побољшао учинак батерије.

Компоненте електролита нарочито су осетљиве, када су изложене различитим температурама и условима рада, потогото зато што се и споредне реакције одвијају у области између електролита и електрода. [9]

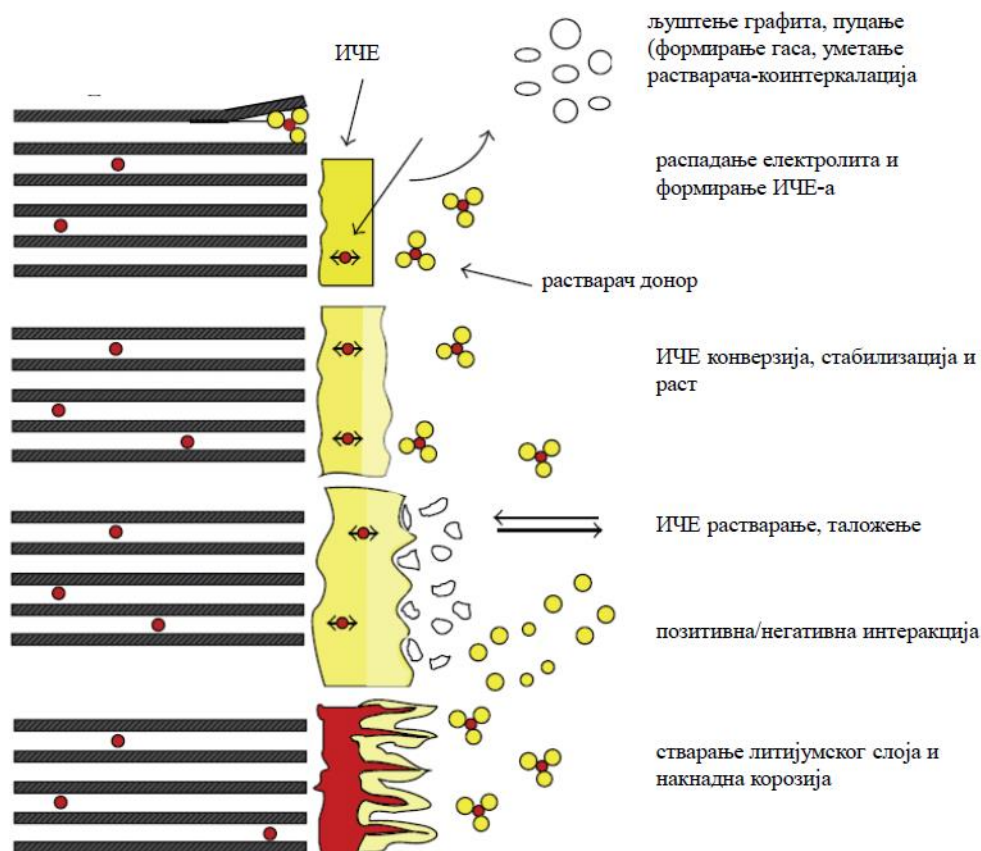
Процес старења металних оксида катоде, може се сумирати на следећи начин:

- Старење материјала електрода, што је резултат структуралне пометње и фазних промена, може се умањити користећи нове активне материјале.
- И електрохемијски распад и формирање површинских мембрана може се смањити ако се рукује унутар одређеног температурног опсега и ако се контролише пресецање волтаже напона.
- Растварање метала, углавном у форми Mn раствора, може се задржати како би се избегало дубоко разелектрисавање.

Уопштено најбитнији део ћелије је релација анода/електролит због високе реактивности органских електролита са било којом врстом материјала електрода и литијум јонима. Графит, угљеник, аморфни силикон, литијум титанијум оксид су главни кандидати за материјал за израду аноде. [11]

Најчешћи механизми старења анода базираних на угљенику, сумирани су у напред наведеном тексту:

- ИЧЕ (интерфејс чврстих електролита) формација и раст води ка порасту отпора аноде. Обично се ИЧЕ формација јавља на почетку циклуса. Пораст ИЧЕ-а наставља се у току циклуса и складиштења и на њега повољно утиче повишена температура.
- Паралелно са растом ИЧЕ-а, одвија се и корозија литијума у активном угљенику, што води до самопражњења и опадања капацитета услед губитка покретног литијума.
- Формирање и раст ИЧЕ-а доводи до постепеног губљења контакта унутар саме смеше аноде, и самим тим повећава отпор у ћелији.
- Догађа се врло често и пресвлачење литијумом при ниским температурама. Li метал реагује са електролитом, што може да допринесе убрзаном старењу.



Слика 2.5: Механизам старења материјала аноде. [8]

2.5 Механизми старења у литијум-јонским батеријама који зависе од температуре

Ефекти температура од -20°C до 70°C , тип 18650 ћелија велике снаге, у многоне су испитивани електрохемијским методама и обдукцијским анализама комерцијалних ћелија типа 18650 са катодом од помешаних материјала и графитном/угљениковом анодом. Ћелије су у степену 1C док капацитет пражњења не падне испод 80%. „Здравствено стање (state of health, SOH)“ које одређује старост батерије се обично дефинише као капацитет пражњења остареле ћелије упоређен са капацитетом пражњења нове ћелије. $\text{SOH} < 80\%$ се обично сматра крајем животног века (end of life, EOL). [9,10]

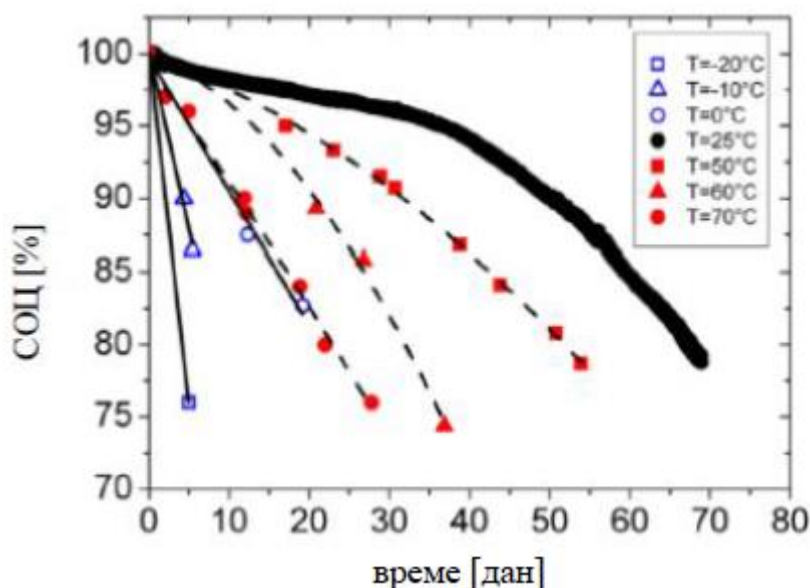
18650 типови батерија немештени су на брзину од 1C при константној температури између -20°C and 70°C .

На температурама између 25°C и 70°C (високе температуре, црвене тачке на графику) види се пораст стопе старења упоредо са порастом температуре. Хемијске реакције убрзавају се порастом температуре. То значи да је промена SOH батерија, које су

циклиране у опсегу високе температуре, директно повезана са реакцијом хемијске деградације. [12]

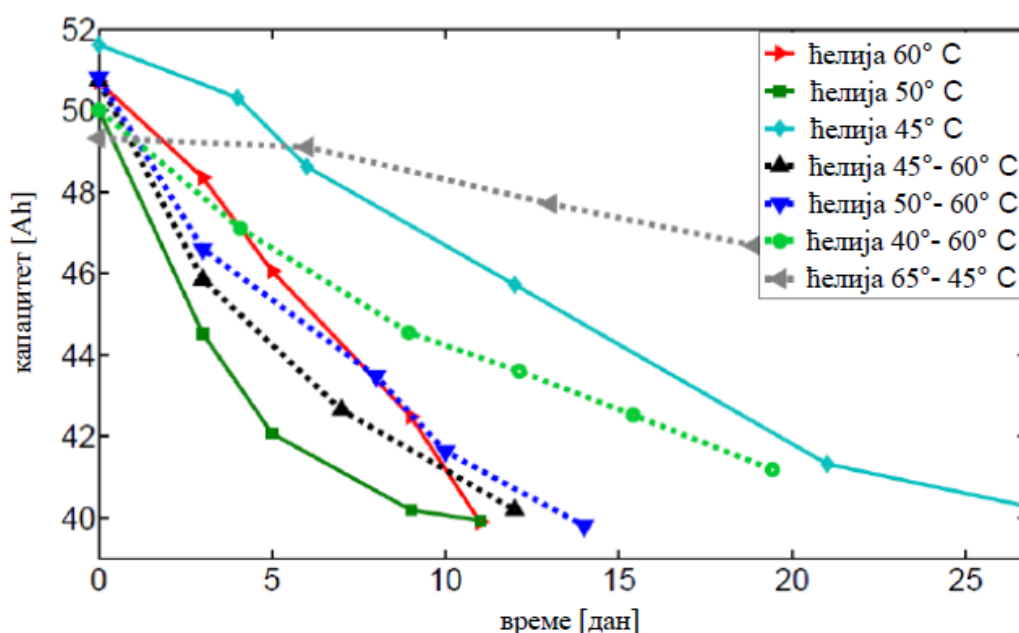
Са друге стране, између 25° С и -20° С (ниске температуре, плаве тачке на графику) овај смер је обрнут, доводећи до веће стопе старења како се смањује температура. Види се са слике 2.6 да се SOH смањује приближно истом брзином када је вредност температуре $T = 70^{\circ}\text{C}$ али и $T = 0^{\circ}\text{C}$. Понашање приликом старења у границама ниских температура, очигледно није сразмерно са хемијском реакцијом због које долази до деградације батерија.

У 18650 ћелијама, није се могао уочити слој литијума након циклирања при ниским температурама, јер су се ћелије могле отворити само у стању када су празне, где је могуће да се слој литијума растворио. Штавише, притисак у округлим ћелијама је виши у поређењу са притиском у врећастим ћелијама, што може довести до тога да процес стварања слоја литијума у већој мери крене у назад. Упркос томе, откривено је да постоји широко распрострањен бели талог на анодама старих 18650 ћелија које су циклиране на ниским температурама, којих нема у оним ћелијама циклираним на високим температурама. [13]



Слика 2.6: Измерене вредности кривих SOH у функцији времена, где је циклус подешен на вредност од 1C, на различитим температурама. [13]

Phister [14] је истражио календарско старење ћелије у функцији температурних промена. Резултати су приказани на Слици 2.7.



Слика 2.7: Календарско старење ћелије у функцији температурних промена. [14]

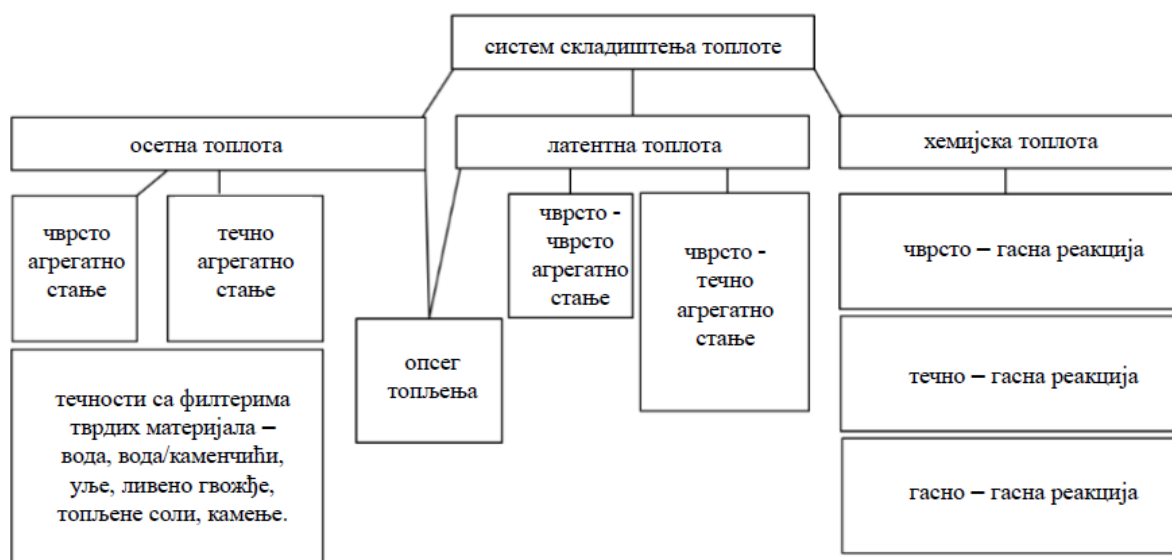
Ћелије код којих се јавља промена температуре од 15°C (45°C - 60°C) и 10°C (50°C - 60°C) старе истом брзином као и оне које су на 60°C . При температурној разлици од 20°C (40°C - 60°C) процес старења ћелије је спорији. Разлог овоме јесте што ћелије које су на 60°C достижу ову температуру само у танким слојевима, што је резултат промена од 20°C , и самим тим им је просечна температура знатно нижа. Приликом календарског старења, максимална температура је од великог значаја. Може се закључити да се многи механизми старења на високим температурама, или механизми са великим температурним осцилацијама, могу појачати. [14]

Једно од решења овог проблема може бити коришћење материјала који мењају фазе, у сврху складиштења топлоте.

3. Складиштење топлотне енергије

Складиштењем топлотне енергије у PCM (phase change materials) могуће је складиштити и отпустити велике количине енергије. Систем зависи од промене фаза материјала када је у питању задржавање и отпуштање енергије. На пример, приликом процеса као што је топљење, учвршћивање или испаравање захтевају размену енергије. Топлота се апсорбује или отпушта када материјал прелази из чврстог у течно агрегатно стање или обрнуто. Зато, PCM лако и предвидиво мењају своје фазе са одређеним уносом енергије коју касније испуштају. PCM зависи од складиштења латентне топлотне енергије. Када се упореди са складиштењем осетне топлоте, нема промене у температури приликом складиштења латентне топлоте. На неки начин сваки материјал мења фазе, јер при одређеним спојевима притиска и температуре сваки материјал може да мења агрегатно стање (чврсто, течно, гасовито). Приликом промене агрегатног

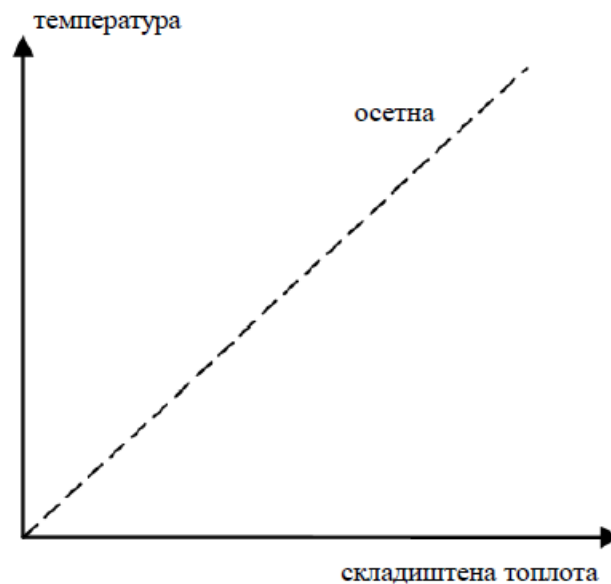
стања, велика количина енергије, такозване латентне топлоте, се може ускладиштити или отпустити а да се при томе температура готово и не промени. Дакле, помоћу мале промене температуре, може се ускладиштити или отпустити енергија. Топлотна енергија може се ускладиштити у виду осетне, латентне и хемијске топлоте, или као комбинација ових. [15] На Слици 3.1 имамо приказ битнијих техника складиштења термалне енергије:



Слика 3.1: *Складиштење термалне енергије постиже се различитим техникама: осетно складиштење, латентно складиштење и хемијско складиштење топлоте. [15]*

3.1 Осетно складиштење топлоте

Приликом осетног складиштења топлоте, термална енергија се ускладишти подизањем температуре материјала, у чврстом или течном агрегатном стању. Осетно складиштење топлоте користи топлотни капацитет и промену температуре материјала током процеса пуњења и пражњења. Количина ускладиштене енергије зависи од специфичне топлоте јединице, температуре, промене и количине материјала у коме се може ускладиштити. Као што је приказано на слици 3.2, топлота ускладиштена на јединицу за складиштење доводи до повећања температуре јединице за складиштење. Сензор може да осети ово повећање температуре и та температура се назива осетна температура. [15]



Слика 3.2: *Складиштење топлоте пропорционално томе како осетна топлота доводи до повећања температуре приликом складиштења.* [15]

Често је топлотни капацитет дат сразмерно са количином материјала, запремином или масом. У том случају се он назива моларним, волуметријским или топлотним капацитетом специфичне масе и означава се са c . Једначина (4) приказује кавез топлотног капацитета специфичне масе, где је m маса материјала у коме се складишти материјал.

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} m c_p dT \quad (4)$$

$$Q = m c_p (T_f - T_i) \quad (5)$$

Где је: Q количина топлотне енергије ускладиштене или отпуштене у облику осетне топлоте (kJ), T_i почетна температура ($^{\circ}\text{C}$), T_f финална температура ($^{\circ}\text{C}$), m маса материјала који се користи за складиштење топлотне енергије (kg), а c_p специфична топлота материјала који се користи за складиштење топлотне енергије (kJ/kg $^{\circ}\text{C}$). [15]

Осетно складиштење топлоте се често користи у случајевима када се чврсти материјали као што су камен или цигла, или течности као што је вода користе као материјали за складиштење. Вода делује као најбоља доступна течност, јер је јефтина и има велику специфичну топлоту. Ипак, изнад 100°C , пара има релативно мали топлотни капацитет. [15]

3.2 Латентно складиштење топлоте

Латентно складиштење топлоте заснива се на томе да сваки материјал на коме се складишти приликом промене агрегатног стања из чврстог у течно, или из течног у гасовито и исто тако у обрнутом смеру, апсорбује или отпушта топлоту. Представљен је капацитет латентног складиштења система са РСМ медијумом:

$$Q = \int_{T_i}^{T_m} m c_p dT + m a_m \Delta h_m + \int_{T_m}^{T_f} m c_p dT \quad (6)$$

Или упрошћено:

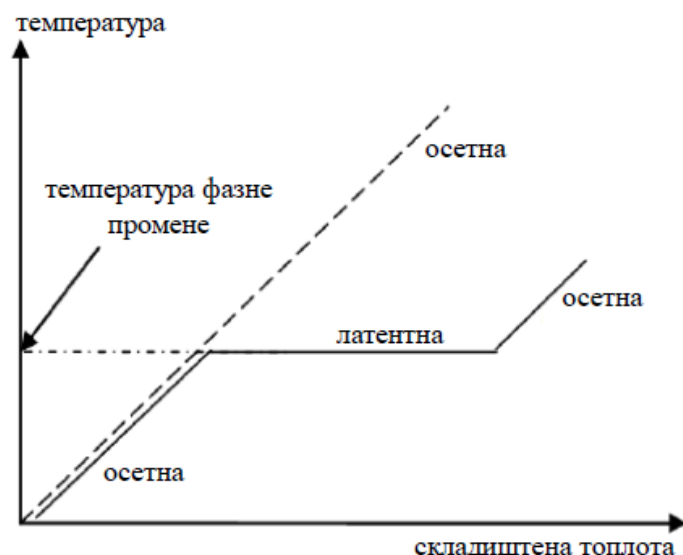
$$Q = m [c_{sp}(T_m - T_i) + a_m \Delta h_m + c_{lp}(T_f - T_m)] \quad (7)$$

Први израз представља пренос топлоте од складишта до течности пре стврдњавања РСМ-а. Други термин представља енергију ослобођену у току промене агрегатног стања.

Где је: Q количина топлотне енергије ускладиштене или отпуштене у облику осетне топлоте (kJ), T_i је почетна температура ($^{\circ}\text{C}$), T_m температура топљења ($^{\circ}\text{C}$), T_f температура на крају процеса ($^{\circ}\text{C}$), m маса јединице за складиштење температуре (kg), и c_p специфична топлота (kJ/kg $^{\circ}\text{C}$), a_m је истопљени део (-) и Δh_m јединица фузије по јединици масе (kJ/kg). [15]

3.2.1 Латентно складиштење топлоте при промени из чврстог у течно агрегатно стање

Постоји неколико опција складиштења енергије када је у питању промена из чврстог у течно агрегатно стање са одређеним предностима и манама. Када се пореди са осетним складиштењем топлотне енергије, промена агрегатног стања топљењем и стврдњавањем може ускладити велике количине топлоте, ако се одабере прикладан материјал. За топљење је карактеристична мала промена запремине, најчешће мање од 10%. Ако у кућиште може стати материјал када има већу запремину, обично се ни притисак течности не мења драстично и самим се тим топљење и стврдњавање материјала за складиштење настављају при константној температури. Приликом топљења, док се топлота преноси на материјал за складиштење, температура материјала је температура топљења и она остаје константна, такође се назива и фазна промена температуре. [4,3]



Слика 3.3: Складиштење топлоте пропорционално латентној топлоти приликом промене из чврстог у течно агрегатно стање. [15]

Када се топљење заврши, даљи пренос топлоте узрокује додатно осетно складиштење топлоте. Складиштење топлоте топљења не може се добити на основу температуре, јер се топљење наставља на константној температури. Дакле, топлота која се додаје приликом топљења, назива се латентном топлотом, а тај процес латентним складиштењем топлоте. Захваљујући малој промени у запремини, складиштена топлота једнака је разлици у енталпији.

$$\Delta Q = \Delta H = m\Delta h \quad (8)$$

Где је: $\Delta Q = \Delta H$ енталпијска разлика за време фаза чврстог и течног агрегатног стања (kJ), m је маса јединице за складиштење (kg), а Δh промена енталпије током промене фазе (kJ/kg).

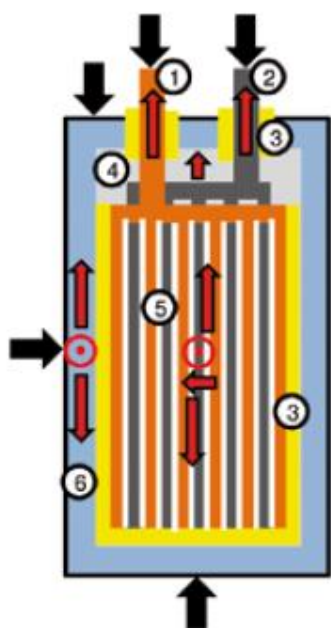
Латентна топлота, тј. топлота ускладиштена током преласка из једне фазе у другу, се затим рачуна уз помоћ разлике енталпије ΔH у фази чврстог агрегатног стања и оне у течном агрегатном стању. У случају преласка из чврстог у течно агрегатно стање, назива се енталпијска промена чврсто-течне фазе, енталпија топљења, или топлота фузије. Материјали који прелазе из чврстог у течно стање, који су погодни за складиштење топлоте, обично се називају материјалима за латентно складиштење складиштење или једноставно материјалима променљивих фаза. [15]

3.3 Систем за хлађење батерија

Иако је ефикасност претварања хемијске у електричну енергију око 95%, знатна количина топлоте производи се у батерији. Топлота произведена у батерији ствара се због I^2R губитака и промена енталпије изазваних хемијским реакцијама унутар

батерије. Брзина генерисања топлоте зависи од хемије у батерији и њене грађе, почетног и крајњег напона, температуре батерије и брзине пуњења и пражњења батерије као и профила пуњења и пражњења. Ако се ова топлота, у батерији не отпусти истом брзином којом се и производи, температура у батерији ће порасти. [4]

Почетак избацивања топлоте из батерије јесте у самој њеној геометрији. Типичне геометрије ћелије батерије су цилиндрична, призматична и врећаста.



Постоји више начина да се топлота избаци из ћелије батерије. Када су у питању лакоћа склапања, ефективност хлађења и простор у који се пакују, базно/главно хлађење и хлађење преко проводника су најповољнији начини.

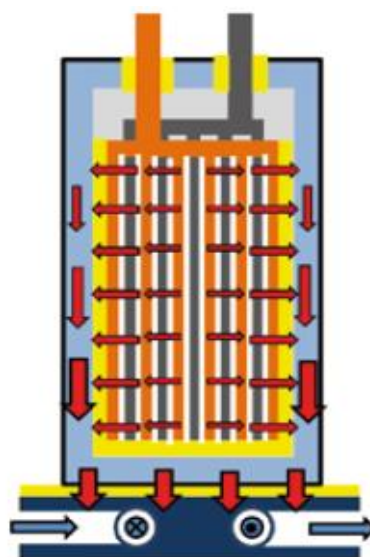
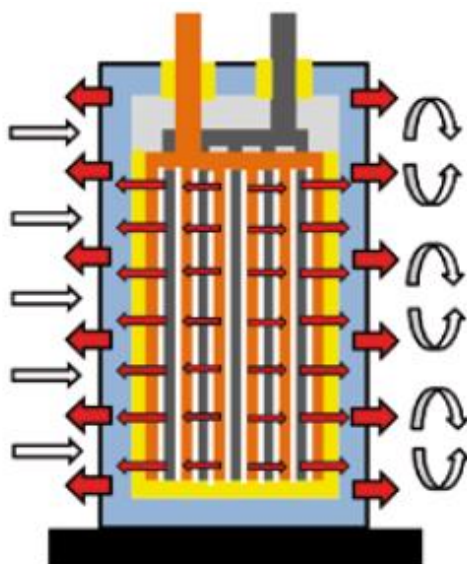
а)

Легенда:

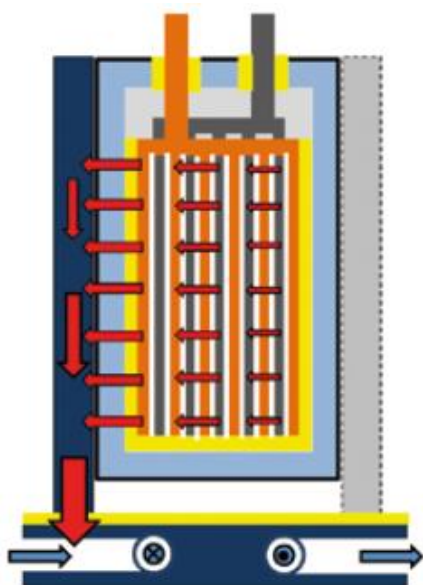
1. Анода
2. Катода
3. Електрична изолација
4. Запремина без активног материјала
5. Активни материјал
6. Кућиште

б)

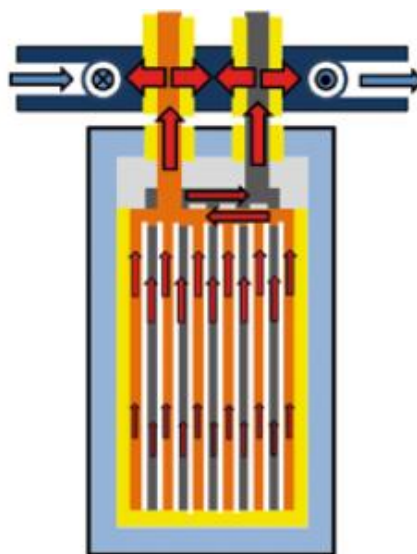
в)



г)



д)



Слика 3.4: Избацивање топлоте из батерије: а) унутрашња структура ћелије б) ваздушно хлађење, в) базно/главно хлађење г) плоче са воденим одводима, д) хлађење преко проводника. [4]

4. Парафински восак

Приликом складиштења топлотне енергије са променама фазе, топлота се складишти помоћу латентне топлоте фазне промене медијума. Температура материјала који мења фазу остаје мање више константна у току промене фазе. Складиштење топлоте кроз материјале који мењају фазу има као предност компактност, јер је вредност топлота фузије (топљења) много већа од вредности њихових специфичних (осетних) топлота. Материјали променљивих фаза попут *n*-алкана и парафинских воскова имају поједине добре карактеристике које их квалификују као медијуме за складиштење топлотне енергије. [16,17]

Висок степен латентне топлоте потребан је како би се обезбедила могућност великог топлотног складиштења по јединици тежине. Велика густина пожељна је, не би ли кућиште било мање а велика специфична топлота је пожељна како би се омогућило боље складиштење осетне топлоте. [16]

Приликом одабира материјала променљивих фаза за једну конкретну примену, температуре на којима раде систем за хлађење и грејање морају одговарати температури топљења материјалима променљивих фаза. Опсег температуре топљења материјала променљивих фаза мора бити изнад радне температуре. Опсег мора бити довољно велики да омогући довољан пад температуре како би се задовољавајућим темпом извукла топлота.

Постоје четири могућности када је промена фазе у питању: из чврсте у гасовиту, из течне у гасовиту, из чврсте у чврсту и из чврсте у течну. Прелазак из чврсте у гасовиту и из течне у гасовиту се генерално не примењују када је у питању складиштење енергије, упркос њиховој латентној топлоти, зато што гасови имају веће запремине, што захтева више места за складиштење. [18]

Материјали са променљивим фазама који се најчешће бирају деле се у две групе: органска и неорганска једињења. Неорганска једињења имају волуметријски латентни капацитет складиштења термалне енергије дупло већи од органских једињења. Али органске супстанце могу да служе као важни медијуми складиштења топлоте, због неколико њихових предности, укључујући њихову могућност да се подједнако топе, њихово својство самонуклеације и то што не нагризају уобичајене материјале.

У поређењу са неорганским МПФ-овима, МПФ-ови од парафинског воска немају проблем одвојених фаза приликом топљења и имају добра самонуклеациона својства приликом замрзавања, тако да се не захтевају реагенси за нуклеацију. Такође се код њих не јавља корозивност као проблем који прати уобичајене материјале, тако да се могу дуго користити.

Парафински воскови састоје се од мешавина најчешће нормалних алкана. Количина нормалних алкана обично прелази 75% (и може достићи скоро 100%), где се остатак састоји највећим делом од изо-алкана, цикло-алкана и алкил бензена. Молекуларна тежина угљоводоника у парафинском воску у опсегу је од 280-560 (C_{20} - C_{40}), где сваки восак има опсег од 8 до 15 угљеникових бројки. [17,18]

5. Топлотна карактеризација парафинских воскова

Топлотна карактеризација, пет различитих врста воскова, одређено је користећи различите експерименталне технике. Параметри који се истражују јесу проводљивост топлоте, специфични топлотни капацитет, енталпија фузије као и мржњење, топлотно повећавање запремине или промене при густини. Циљ јесте да се одреде топлотне карактеристике датих узорак и да се дају препоруке везане за топлотну ефикасност. Поглавље 5.1 бави се својством проводљивости топлоте, поглавље 5.2 повећањем запремине при промени температуре, и поглавље 5.3 осетном и латентном енталпијом користећи различите калориметре за скенирање. [20]

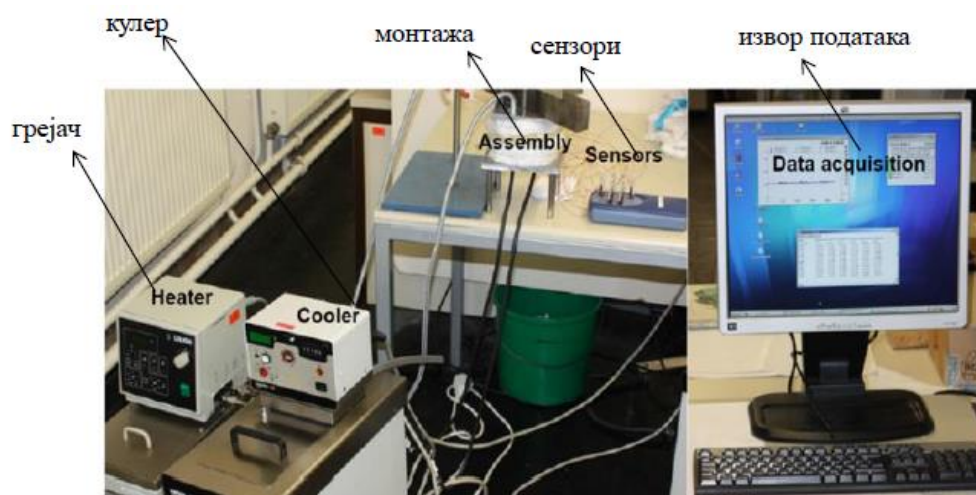
Ова мерења вршена су у сарадњи са Заводом за Хемијски Инжењеринг на Универзитету у Штутгарту.

Истражено је по пет типова комерцијалног воска, од два различита произвођача са различитим регионима промене фазе.

5.1 Топлотна проводљивост (k)

Топлотна проводљивост пет различитих типова парафинског воска, одређена је у функцији температуре по АСТМ стандарду (ДЕСИГНАЦИЈА:Е 1225-04). Е 1225-04 се користе за одређивање топлотне проводљивости хомогено-непрозирних чврстих тела, са ефективном топлотном проводљивошћу у распону $0.2 < k < 200 \text{ [Wm}^{-1}\text{K}^{-1}]$ у опсегу просечне температуре између 90 и 1300 К. [20]

5.1.1 Експериментална апаратура

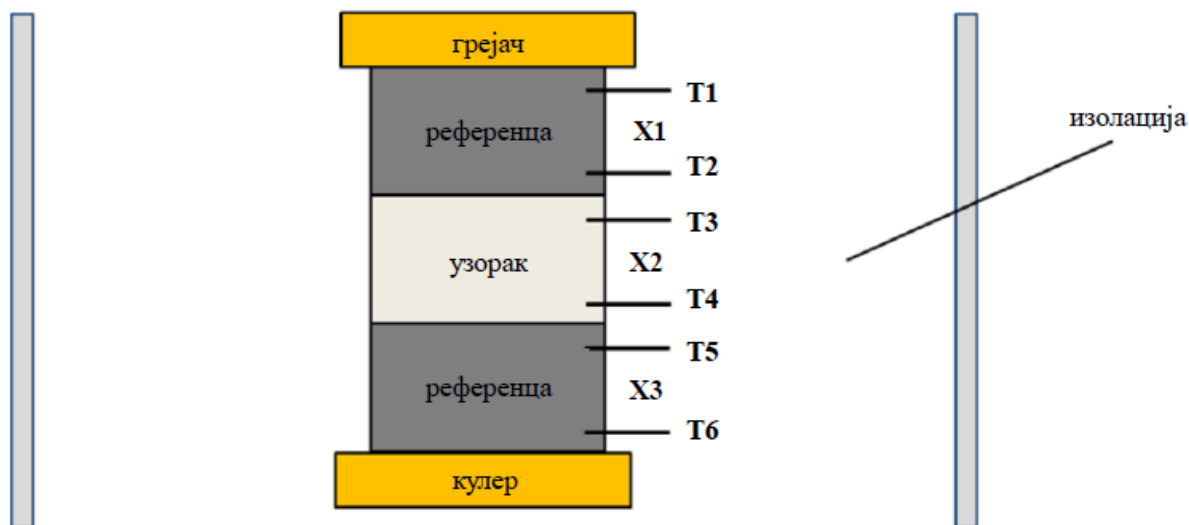


Слика 5.1: Експериментална апаратура која се користи за мерење топлотне проводљивости. [20]

На слици 5.1 приказан је систем који се користи при мерењу а слика 5.2 приказује шематски експериментални сет. Припрема примера и које се користе за мерење показани су на слици 5.3. Топлотна проводљивост примерака (k_s) израчуната је помоћу једначине (9). [20]

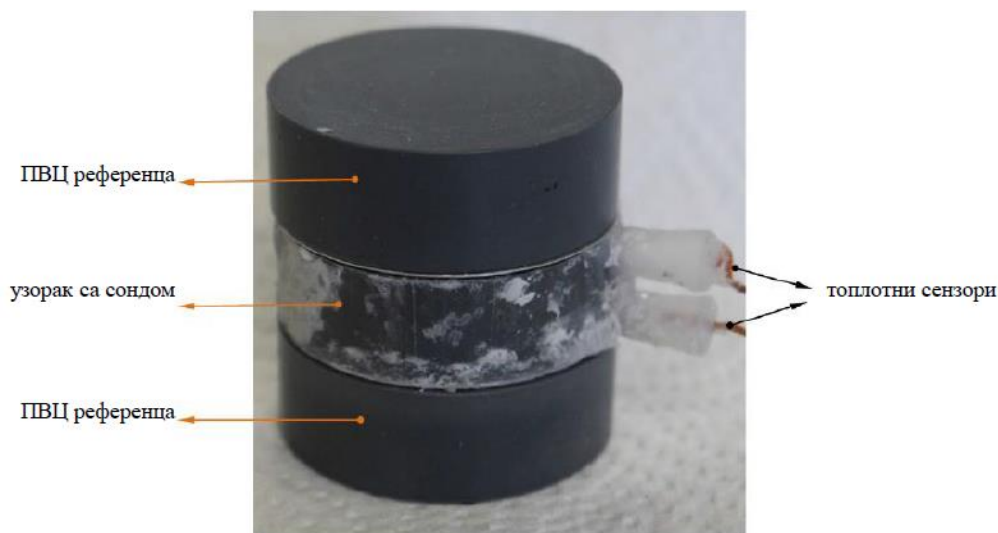
$$k_s = \frac{X_2}{T_4 - T_3} \frac{k_r}{2} \left(\frac{T_2 - T_1}{X_1} + \frac{T_6 - T_5}{X_3} \right) \quad (9)$$

k_r —топлотна проводљивост референтних материјала.



Слика 5.2: Шема Упоредно-Заштићеног-Дужинског система за проток топлоте са приказом положаја топлотних сензора. [20]

T1 до T6 представља измерене температуре, сензорима на различитим локацијама, где X1, X2 и X3 представљају раздаљине између локација сензора. Коришћени су сензори из САД-а, Т-типа са фином жицом, из Omega Engineering Limited. ПВЦ сонде се користе као стандардни референти, промера 41 mm и дужине (висине) од 14.7 mm. [20]



Слика 5.3: Припрема узорка и референтне сонде заједно са термалним сензорима прикаченим за пробну сонду на локацијама T3 и T4 које се односе на слику 5.2. [20]

5.1.2 Стандардни референтни материјал

Као што је горе поменуто ПВЦ се користи као стандардни референтни материјал, на коме су примењени подаци о тоplotној проводљивости наспрам података о температури, уместо што би се користила константна вредност, што је случај у нормалној пракси. Топлотна проводљивост у функцији температуре се одређује помоћу једначине (10). [20]

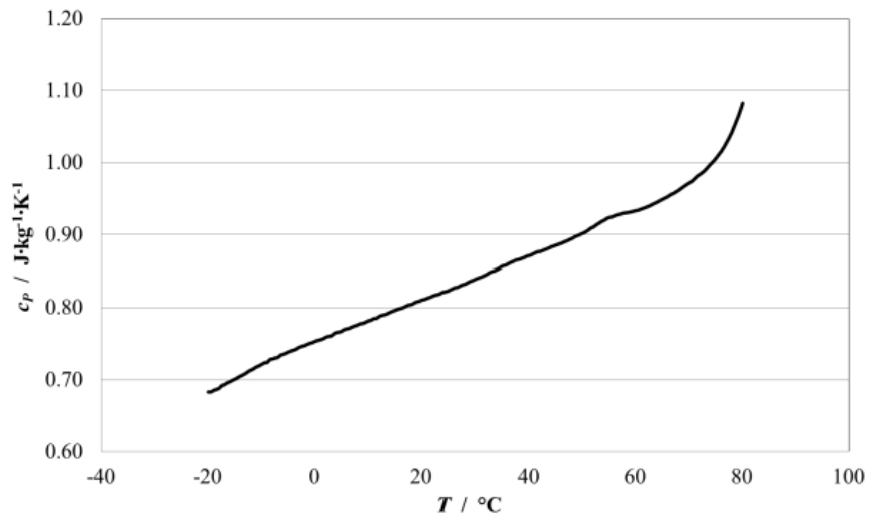
$$k = \alpha \rho c_p \quad (10)$$

Густина референтног ПВЦ-а, ρ одређена је помоћу методе измештања и претпоставља се да је константна на температури од нпр. 0 °C – 70 °C на којој се врши мерење. Капацитет топлоте c_p одређен је коришћењем ДСЦ мерења како је приказано на слици 4.4. Топлотна дифузивност (α) ПВЦ-а добијена је од спректоромскопа (ЛФА). ЛФА измерена тоplotна дифузивност на 25 °C, 30 °C, 50 °C и 80 °C је по реду 0.12 mm²/s, 0.12 mm²/s, 0.11 mm²/s and 0.10 mm²/s, али како би се избегла сложеност, усвојена је константна вредност од 0.12 mm²/s. Бирањем константних вредности α и ρ у једначини (13) заједно са c_p –ом добијају се четири тачке приказане на слици 5.5. Применом полинома на ове тачке (слика 5.5) добила се једначина (12) која је накнадно коришћена како би се нашла тоplotна проводљивост ПЦВ-а у функцији температуре. Параметри који се користе у једначини (10) и резултујућа тоplotна проводљивост представљени су у табели 5.1. [20]

Табела 5.1: ПВЦ референце сонди у једначини

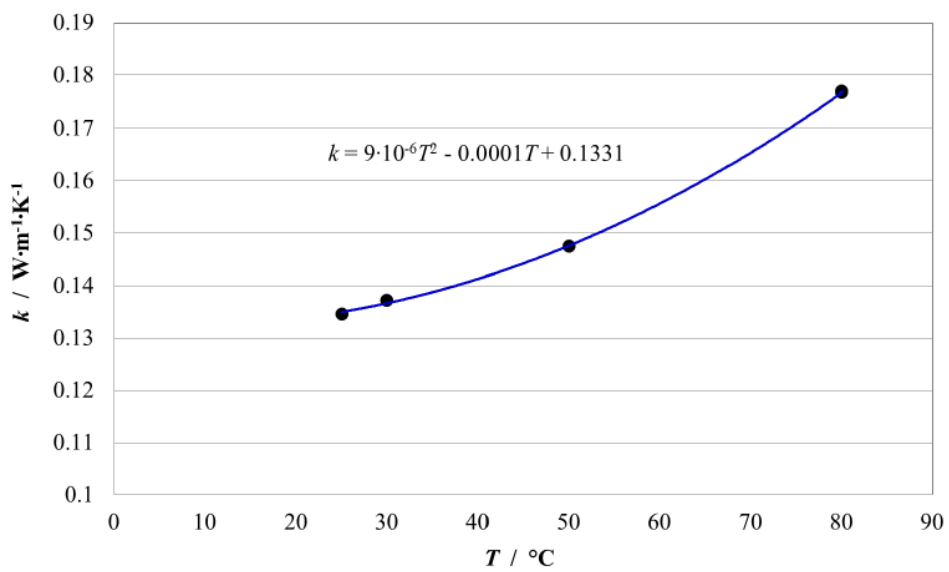
T (°C)	ρ (kg/m ³)	C_p (J/kgK)	α (m ² /s)	k (W/mK)
25	1362,28	823,65	0,12 10 ⁻⁶	0,1346
30	1362,28	839,53	0,12 10 ⁻⁶	0,1372
50	1362,28	902,13	0,12 10 ⁻⁶	0,1475
80	1362,28	1082,48	0,12 10 ⁻⁶	0,177

Капацитет топлоте стандардног ПВЦ-а



Слика 5.4: Крива капацитета топлоте стандардног ПВЦ материјала, добијена ДСЦ мерењима. [20]

Топлотна проводљивост стандардног ПВЦ-а



Слика 5.5: Подаци о топлотној проводљивости у полиномиалном времену ПВЦ стандардног материјала добијених коришћењем, једначине (10). [20]

$$T_r = (T_3 + T_4)/2 \quad (11)$$

$$k_r = 9 \cdot 10^{-6} T_r^2 - 0.0001 T_r + 0.1331 \quad (12)$$

Просек две температуре забележене сензором на локацији нпр. T3 и T4 на слици 5.2 коришћен је као просечна температура T_r . Вредности T_r и k_r израчунате су тим редоследом помоћу једначине (11) и једначине (12).

5.1.3 Припрема узорака

Чврсти воштани узорци истопљени држе се на температури од 80 °C око 20 минута. Течни восак се онда пажљиво сипа у калупе за узорке чији су зидови направљени од ПВЦ-а а горња и доња страна од алуминијума као што је приказано на слици 5.6. Доња алуминијумска плоча причвршћена је за зидове ПВЦ-а користећи силиконску пасту док поклопац може да се уклања. Термопарске рупе затворене су помоћу силиконских чепова, који су убачени заједно са сензорима, и силиконске пасте као што је показано на слици 5.6. [20]



а)

б)

Слика 5.6: а) Држач узорка са алуминијумским поклопцем и б) са течним узорком унутра, в) воштани узорак са ваздушним џеповима.

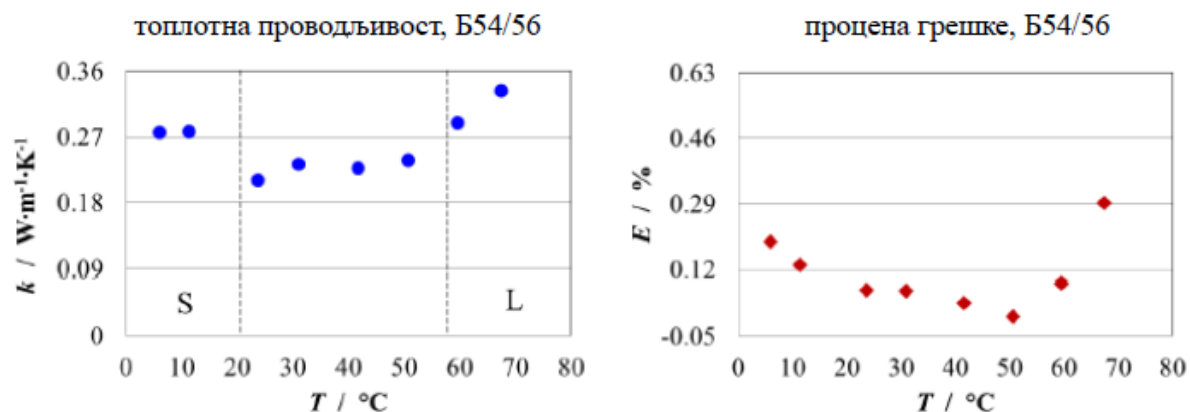
Постарали смо се да алуминијумски поклопац не буде постављен док се восак унутар држача не охлади на одређену температуру иначе би се јављали џепови неправилних облика, као што је показано на слици 5.6 б) које је тешко попунити.

5.1.4 Резултати

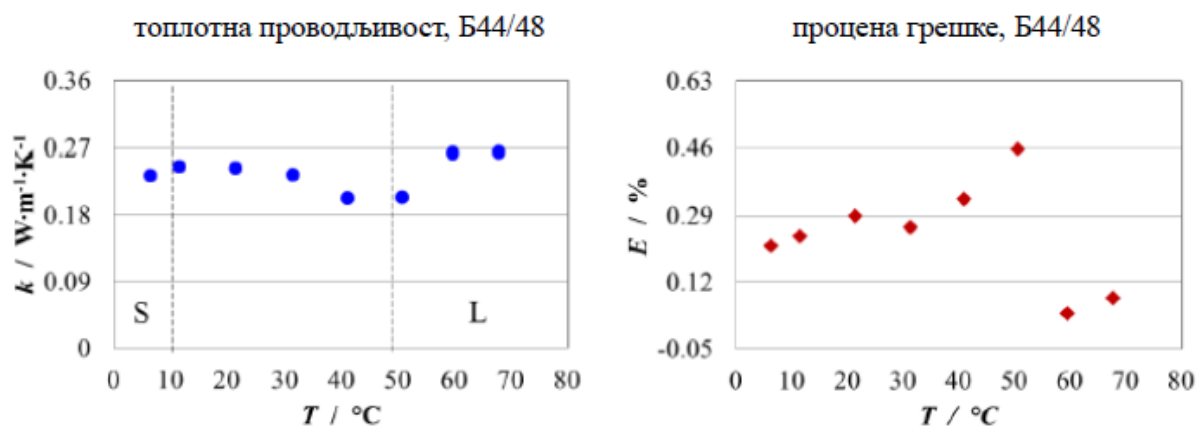
Резултати добијени мерењем пет воштаних узорака на различитим температурама представљени су у овом одељку. Грешка приликом мерења, услед флукуације добијених резултата сензора, такође је урачуната и укључена у резултате.

Просечна топлотна проводљивост приликом сваког од температурних корака заједно са одговарајућим грешкама при мерењу (E) нацртане су спрам просечне температуре. Просечна температура мерења је просечна температура три мерења приликом сваког од три корака. Нацрти добијени као резултат приказани су на сликама 5.7 – 5.11. Област између две испрекидане вертикалне линије на нацртима топлотне проводљивости представља трансформације у фазама чврсто-чврстог и чврсто-течног агрегатног стања. У овом делу се одвијају највеће физичке и топлотне осцилације. Област са леве стране

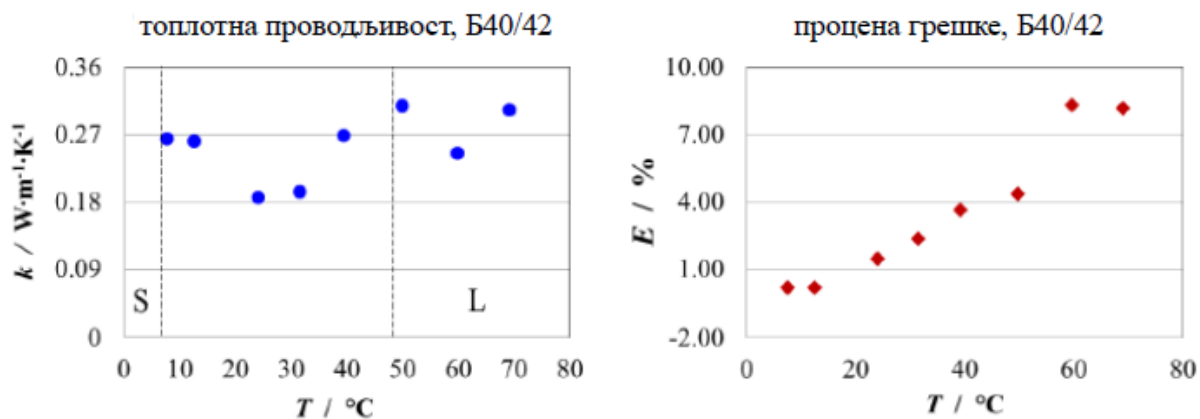
испрекидане линије представља потпуно чврсту фазу (С) а она са леве представља потпуно течну фазу (Л).



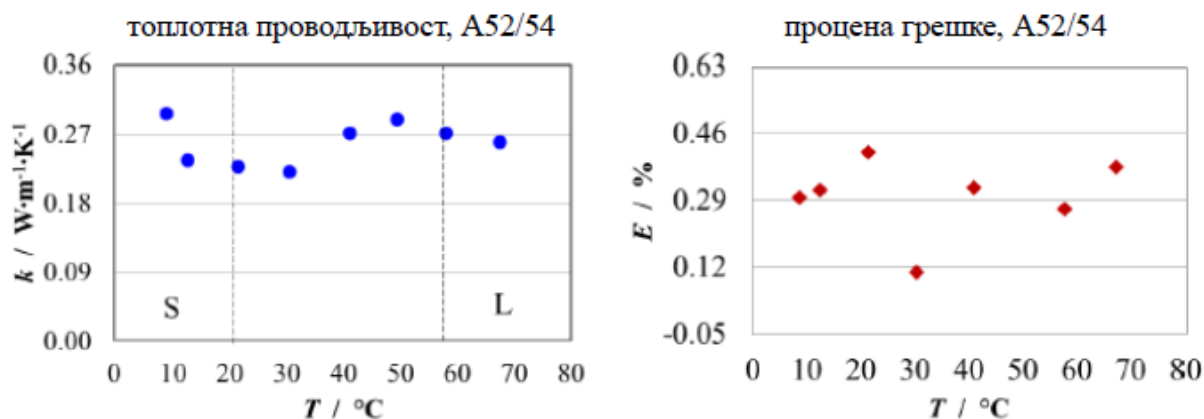
Слика 5.7: Проводљивост топлоте Б54/56 воска измерена на различитим температурама заједно са грешкама при мерењу (E). [20]



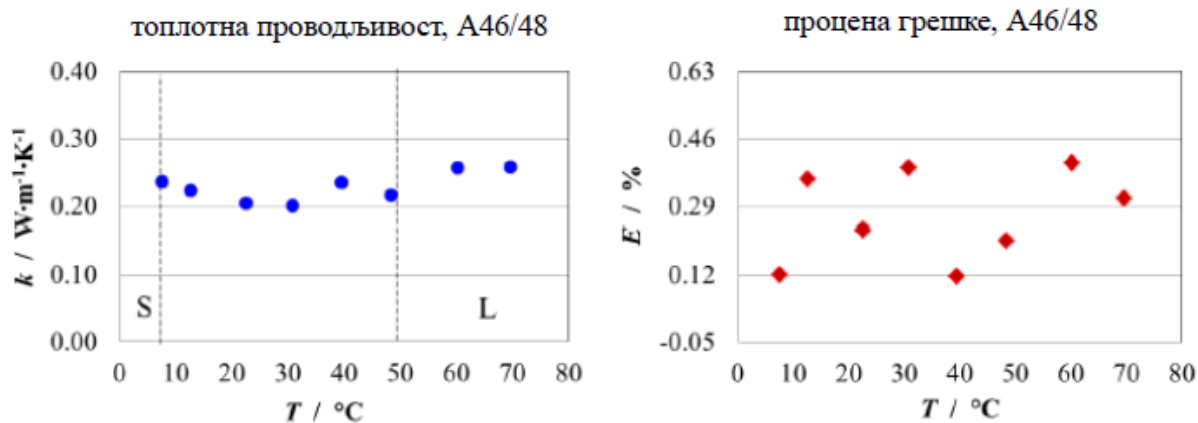
Слика 5.8: Проводљивост топлоте Б44/48 воска измерена на различитим температурама заједно са грешкама при мерењу (E). [20]



Слика 5.9: Проводљивост топлоте Б40/42 воска измерена на различитим температурама заједно са грешкама при мерењу (E). [20]



Слика 5.10: Проводљивост топлоте A52/54 воска измерена на различитим температурама заједно са грешкама при мерењу (E). [20]



Слика 5.11: Проводљивост топлоте A46/48 воска измерена на различитим температурама заједно са грешкама при мерењу (E). [20]

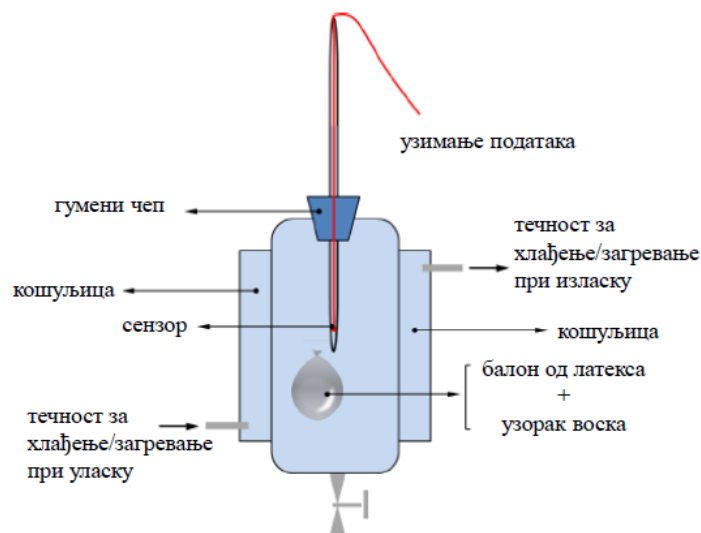
5.2 Експанзија топлотне запремине

Импровизован је метод којим би се измерила топлотна експанзија или густина промене која се одиграва унутар воска или сличног материјала у функцији температуре. Метода коришћена у овој студији има за предност то, што се помоћу ње може измерити експанзија топлотне запремине неvezано за то у ком је стању восак. [20]

5.2.1 Експериментална апаратура

Шематска апаратура коришћена за мерење приказана је на слици 5.12. Састоји се од стакленог суда са кошуљицом на коме се налази гумени чеп. Стаклена градуисана пипета пробијена је кроз чеп како би дошла до течности за расхладне системе. Та течност се састоји 50% од воде а 50% од етилен гликола (антифриза). Термоелектрична батерија Т-типа убачена је кроз танку рупу на врху пипете не би ли достигла средину

суда. Постарали смо се да термоелектрична батерија буде довољно дубоко убачена да сними просечну вредност течности за расхладне системе као што се може видети на слици 5.12.



Слика 5.12: Шема експерименталне апаратуре коришћене за мерење експанзије топлотне запремине. [20]

5.2.2 Припрема узорака

Восак је истопљен, и око 40 ml воска пажљиво је сипано у балон. Након тога узорак воска охлађен је на собној температури. Балон је онда прикачен на вакуумску пумпу како би се отклонио ваздух и како би унутра остао само восак. Онда је крај балона пажљиво увезан пластичном или најлонском жицом, све време не скидајући га са вакуумске пумпе (слика 5.13). Када се балон затвори, скида се са вакуумске пумпе. Онда је пажљиво одређена маса узорка на собној температури.



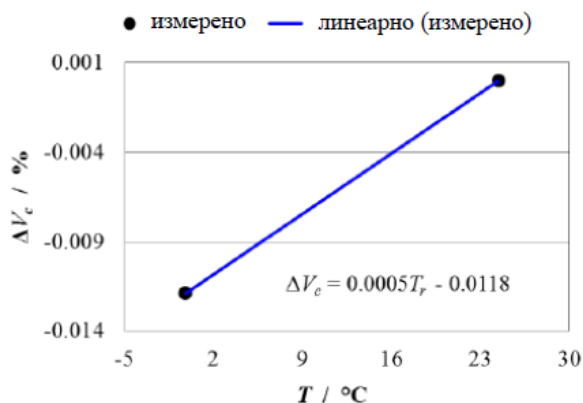
Слика 5.13: Восак запечаћен у балону од латекса након поновног учвршћивања и отклањања ваздуха вакуумом. [20]

5.2.3 Експерименталне процедуре

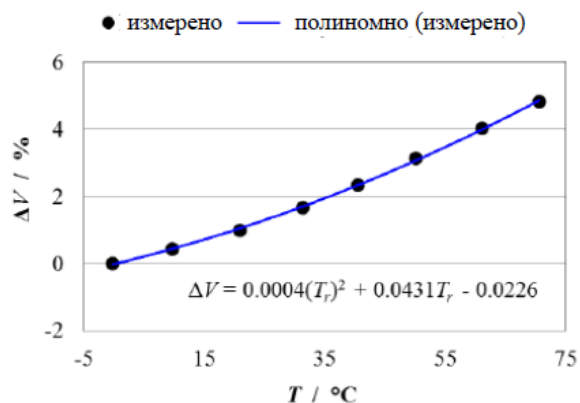
Пре свега се одређује експанзиона вредност целокупног система, не рачунајући узорак, у функцији температуре, која се касније користи да би се одредила експанзија узорака воска.

Узорак је убачен у течност која се користи као домаћин и која се састоји од 50% воде и 50% етилен гликола. Та течност заједно са празним балоном се претходно измери ради контракција, на температурама од собне до $\sim 0^\circ \text{C}$ а онда се шири на температурама од 0 до 70°C у 10 корака. Крива експанзије ХОСТ-а се затим користи како би одредила запремину експанзије воштаних узорака. Температура је забележена користећи сензоре Т-типа и Омега програм непрекидно током визуелног мерења запремине на сталној температури. Обрис након експанзије течности одузима се од обриса ХОСТ-а сабраним са обрисом узорка што даје обрис запремине узорка у процентима. Подаци о промени запремине приликом експанзије могу се користити како би се добиле друге вредности попут густине, специфичне запремине и коефицијента експанзионе запремине.

Стаклена посуда изолована је како би температура остала константна унутар host корита. Будући да ниво пипете у току експанзије расте, пипету је такође било потребно изоловати, али и зато да би се избегла флукуација очитавања сензора. Систем је намештен тако да течност за загревање/хлађење улази одоздо и излази одозго, као што је приказано на слици 5.12. [20]



а)



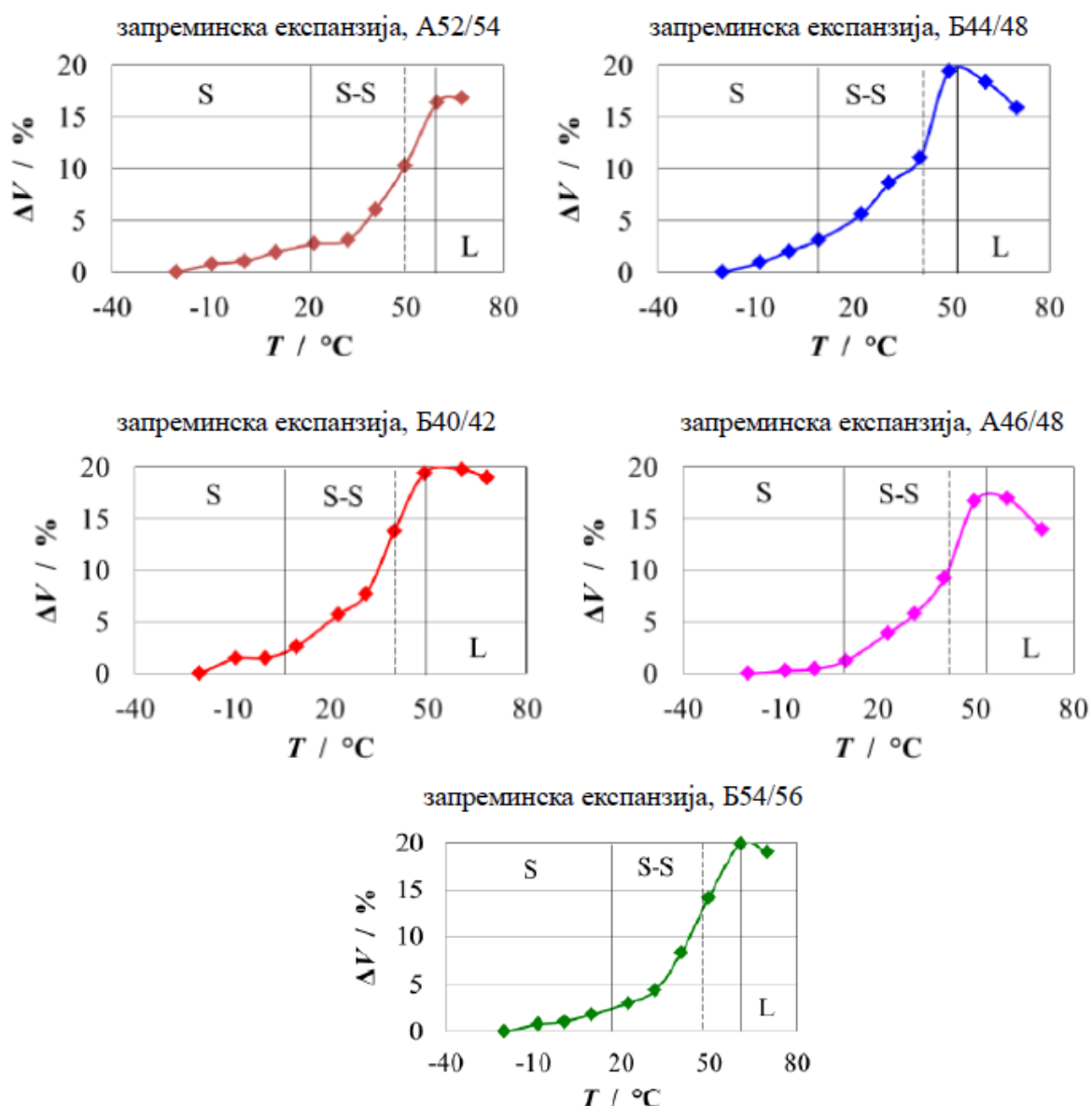
б)

Слика 5.14: а) Запреминска контракција б) Парабола HOST-а сабраним са балоном заједно са њиховом одговарајућом многочланом FIT у функцији температуре. [20]

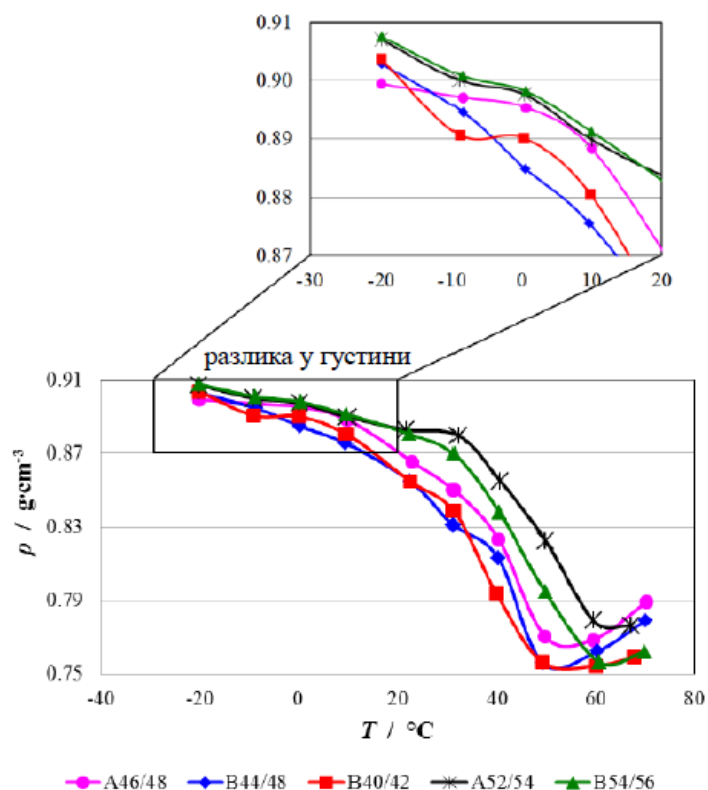
5.2.4 Резултати

Два низа мерења извршена су за сваки узорак као и за сваку host течност. Од сваке од парабола/кривих нађена је средина и приказана је овде.

Овде су приказане параболе експанзија и контракција host течности, заједно са празним балоном (ХОСТ-плус-балон), са својим одговарајућим линеарним и многочланим полиномијалним временима. [20]



Слика 5.15: Параболе експанзије запремине различитих узорака воска у функцији температуре. [20]



Слика 5.16: Разлике у густини пет типова парафинског воска у функцији температуре. [20]

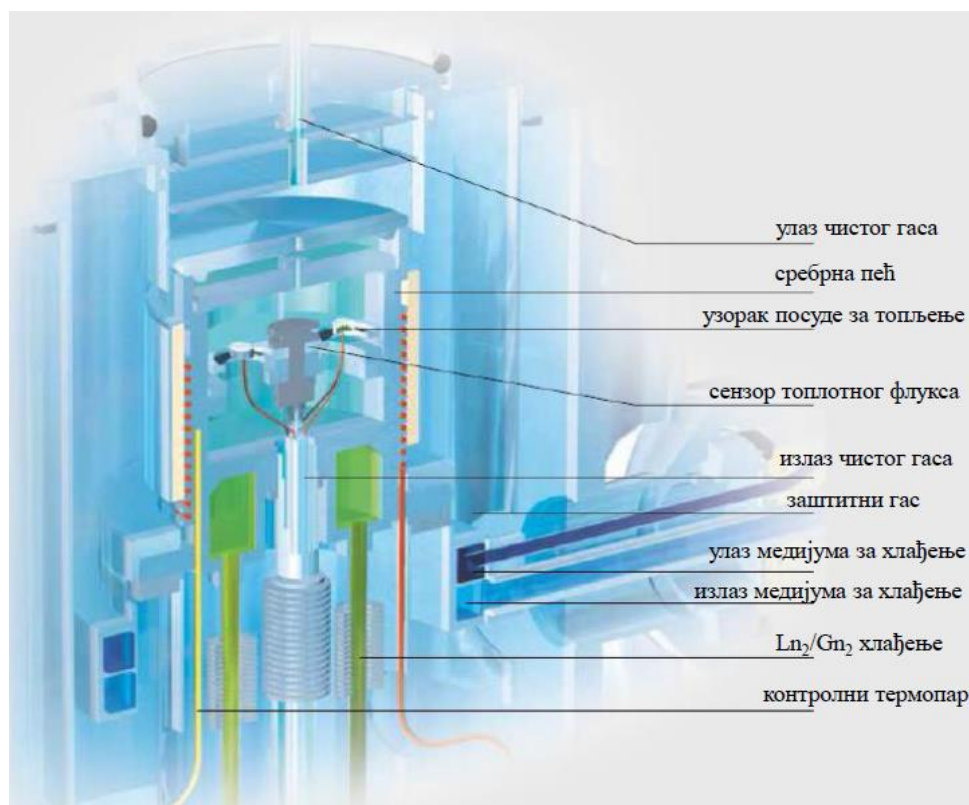
Топлотна експанзија запремине за пет узорака приказана је на слици 5.15. У областима у којима се приказују чврсте и течне фазе и чврсто-чврсте (С-Л) и чврсто-течне (С-Л) видљиве су јасне промене. Може се запазити да до максималне експанзије у запремини долази током прелазне фазе. На једном једином графику приказаном на слици 5.16 исцртана је промена у густини пет узорака, приказана у функцији температуре. Може се видети да, у областима унутар којих су приказани подаци само чврсте или само течне фазе, параболе густине спрам парабола температуре узорка почињу да буду све правије, што указује на упоредо настајање хомогене густине.

5.3 Диференцијално скенирајућа калориметрија

Топлотно понашање узорака пет различита типа воска, проучено је користећи диференцијално скенирајућу калориметрију или ДСК укратко. Шема DSC 204 F1 модела из NETZSCH инструмента приказана је на слици 5.17.

Мерења су извршена у ICVT-у у Штутгарту, а ја сам их лично анализирила. Диференцијално скенирајућа калориметрија (ДСК) има за предност то што је прецизна метода топлотне карактеризације и изучавање промена фаза парафин воскова у поређењу са обичним конвенционалним методама. Вредности почетка фузије, врхунаца на којима се догађа топљење и енталпија фузије узорка, добијени су са кривих топлоте. Поред топљења, такође се проучавало понашање узорка у току хлађења

користећи највише тачке добијене кроз ДСК параболе. Криве загревања или хлађења, које се називају термограми, добијене су исцртавањем тока топлоте, кроз узорак, у зависности од температуре. Криве загревања и хлађења такође се називају, тим редом, и параболе пуњења и пражњења. Различите стопе загревања и хлађења могу се користити у ДСК-у нпр. 2 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min итд. Већина студија се задовољава са вредношћу од ~ 10 °C/min. У тренутној студији, коришћене су две различите стопе, 10 °C/min и 20 °C/min. Поред енталпија специфични топлотни капацитети узорак су такође одређени користећи ДСК технику.



Слика 5.17: Шема ДСК 204 Ф1 која приказује различите компоненте и токове канала.
[20]

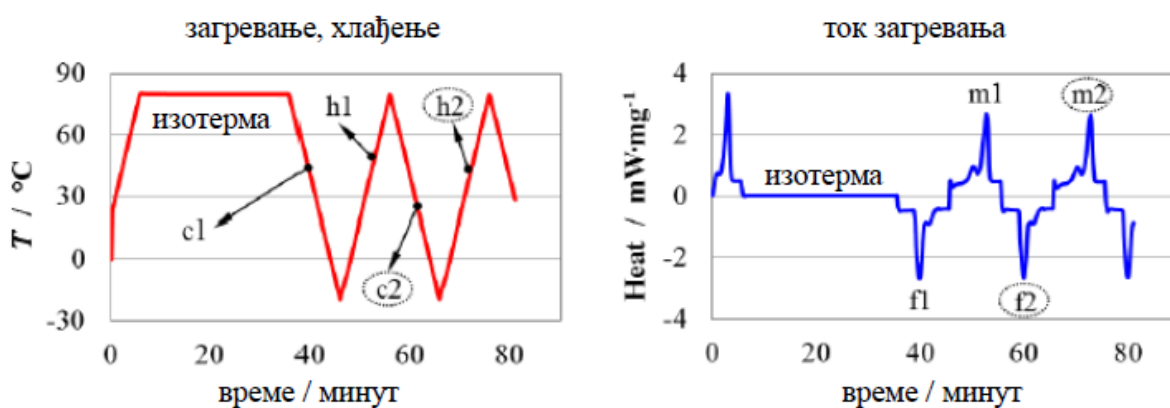
5.3.1 Припремање узорака

За ову анализу коришћена је маса узорака од 10 – 20 mg. Узорак који је требало истражити затворен је у алуминијумску купелу. Празна купела коришћена је као основна вредност. Након што је узорак постављен у купелу, стављен је поклопац и затворен путем хладног заваривања. Пре постављања у комору, поклопац купеле убодењем је танком иглом, како она не би пукла под притиском током загревања. Поклопац се може поставити или у конвексном или у конкавном облику, у зависности од тежине узорка и природе материјала који се анализира. У овом случају постављен је у конкавном облику.

Ћелија за ДСК мерење, направљена је од сребрног цилиндричног блока који је одличан проводник топлоте и који има одводе за хлађење течним азотом. Азот се у пећи користио као медијум за чишћење. Гас за пречишћавање користи се брзином протока од 40 ml/min. Додатни азот коришћен је за хлађење у течном или гасовитом стању у зависности од потребног степена хлађења. Извршена су три мерења за репродуктовање сваког узорака. [20]

5.3.2 Поступак

Узорак је претходно загреван на температури од 80° С тридесет минута, што се види у по равној изометријској области са леве стране криве, на слици 5.18. Предгревање се врши да би се уклониле последице претходних топлотних промена и да би се уклонио ваздух и друге нечистоће које могу утицати на резултате. На слици 5.18 б), први скок са леве стране је пре предгревања а два скока са десне стране прате предгревање. Одмах се може запазити да два скока са десне стране изгледају потпуно идентично а да се скок са леве стране разликује. Након предгревања узорак је охлађен на температури од -20° С и након тога загрејан на 80° С. Циклус је поновљен пре него што је узорак охлађен на собну температуру, као што се може видети на Слици 5.18 а). На слици 5.18 а), c1 и c2 представљају прво и друго хлађење тим редоследом, док h1 и h2 представљају прво и друго загревање. На слици 5.18 б) f1 и f2 представљају први и други скок приликом хлађења док су m1 и m2 скокови приликом првог и другог топљења. Последње криве хлађења и топљења представљене као c2 и h2 на слици 5.18 а), а као f2 и m2 на слици 5.18 б), коришћене су за даљу анализу.



а)

б)

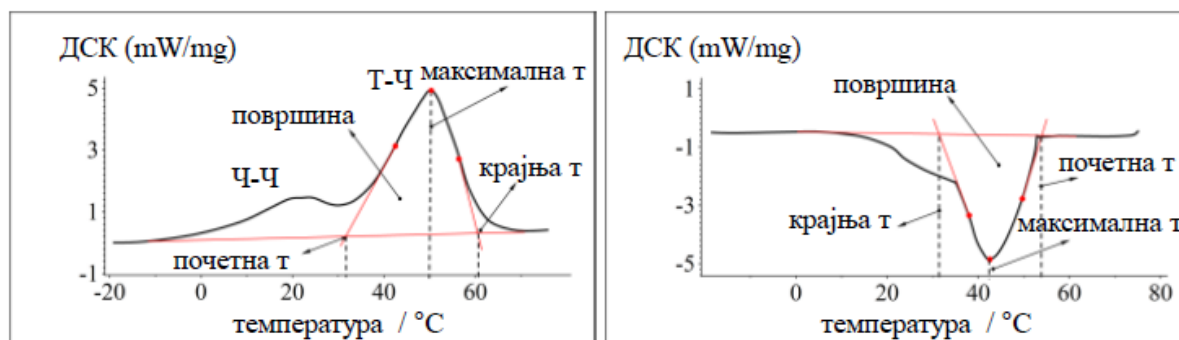
Слика 5.18: а) Шема загревања коришћена у процесу ДСК топлотне анализе воштаних узорака, б) Стандардни термограм који одговара шемама које су приказане на а) за узорак воска А46/48 стопом од 10° С/min.

5.3.3 Резултати

Криве топљења и мржњења пет узорака добијених стопом од 10°C/min и 20°C/min приказане су на сликама од 5.19 до слике 5.23. Скокови приликом топљења указују на ендотермичну реакцију (ендотермични правац), док је у случају хлађења она егзотермична. Када су у питању парафински воскови, промена фазе одвија се у више од једног корака. На нижим температурама при преласку из чврстог у чврсто стање, долази до реорганизације молекула. Док се са друге стране, при топљењу на вишим температурама јавља се прелазак у течност, и то се назива чврсто-течна промена. На сликама 5.19-5.24 мањи скокови кривих при процесу топљења, представљају прелаз из чврстог у чврсто а чврсто-течна промена представља латентну топлоту при промени фазе воска. Дакле латентне топлоте се процењују се нумеричком интеграцијом, као области испод кривих Ч-Ч и Т-Ч транзиција.

У току Ч-Ч транзиције када се достигне одређена температура воска, молекули прелазе из густог стања у олабављено. Ч-Ч транзиција повећава капацитет воска да упије већу енергију током загревања (промене фазе). Даљим загревањем упијена латентна топлота прелази у кинетичку енергију, која је потребна како би се надјачале интермолекуларне силе, претварајући смешу у течност.

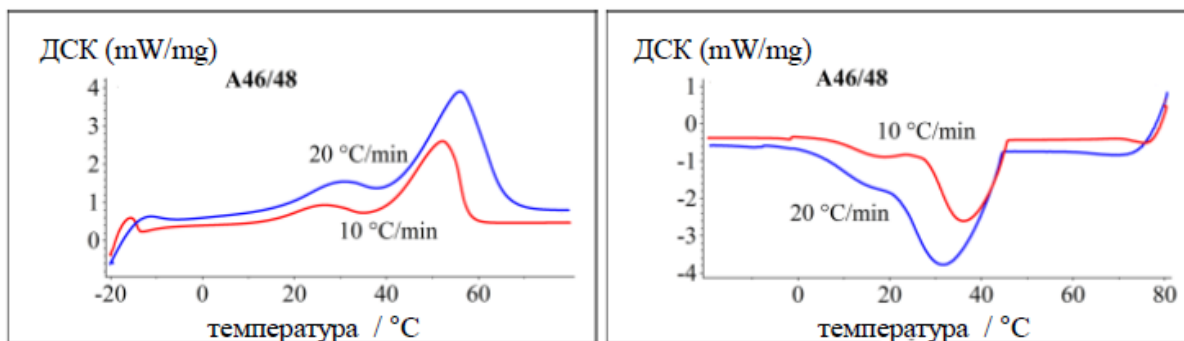
Хипотетички скокови приликом топљења и мржњења, почетна и крајња температура као и области испод скокова, које представљају одговарајуће енталпије топљења и мржњења, приказани су на слици 5.19.



а)

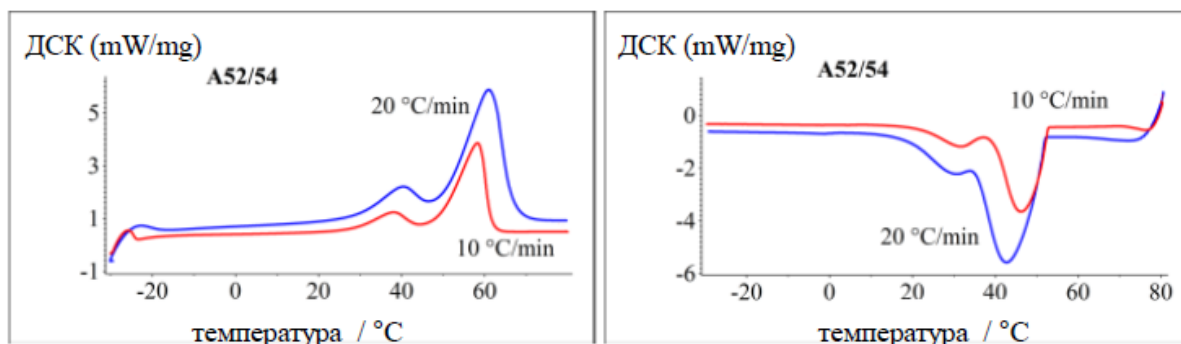
б)

Слика 5.19: Криве хипотетичког процеса топљења а) и мржњења б) на којима су приказане и почетна, завршна и максимална температура као и област испод криве, која представља латентну топлоту.

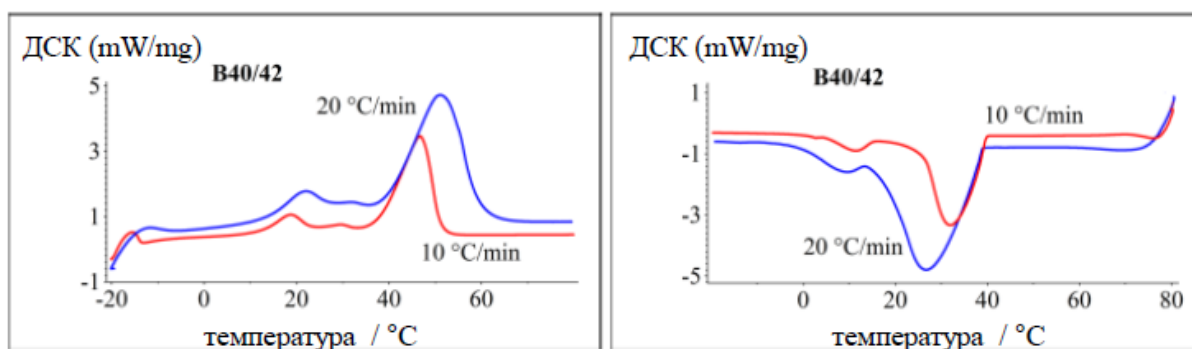


Слика 5.20: Максималне вредности топљења и мржњења (термограми) узорка A46/48 при стопама хлађења 10°C/min и 20°C/min .

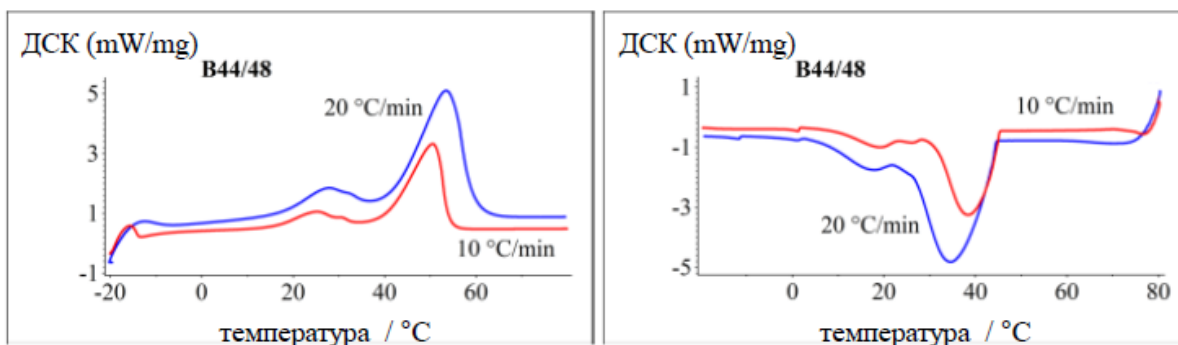
Примећује се да је разлика мања од 0.2 mg у маси узорка ствара приметну разлику. Значајан је утицај масе узорка, због велике различитости између вредности топлотних проводљивости воска ($\sim 0.20 - 0.35\text{ W/mK}$) и упоредне вредности алуминијумске купеле ($\sim 235\text{ W/mK}$). У идеалним условима, разлика масе између поновљених узорака истог материјала, не би требала да износи више од 0.1 mg ради боље поновљивости.



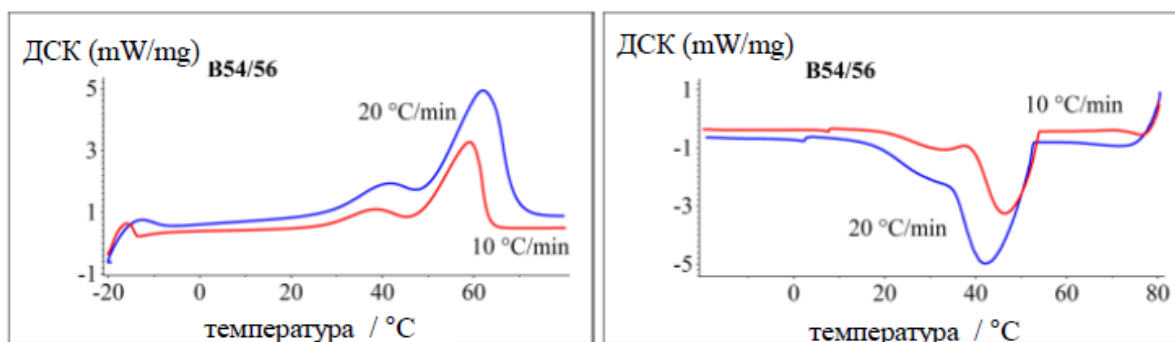
Слика 5.21: Максималне вредности при топљењу и мржњењу (термограми) A52/54 узорка при стопама хлађења од 10°C/min и 20°C/min .



Слика 5.22: Максималне вредности при топљењу и мржњењу (термограми) B40/42 узорка при стопама хлађења од 10°C/min и 20°C/min .



Слика 5.23: Максималне вредности при топљењу и мржњењу (термограми) B44/48 узорка при стопама хлађења од 10° C/min и 20° C/min.



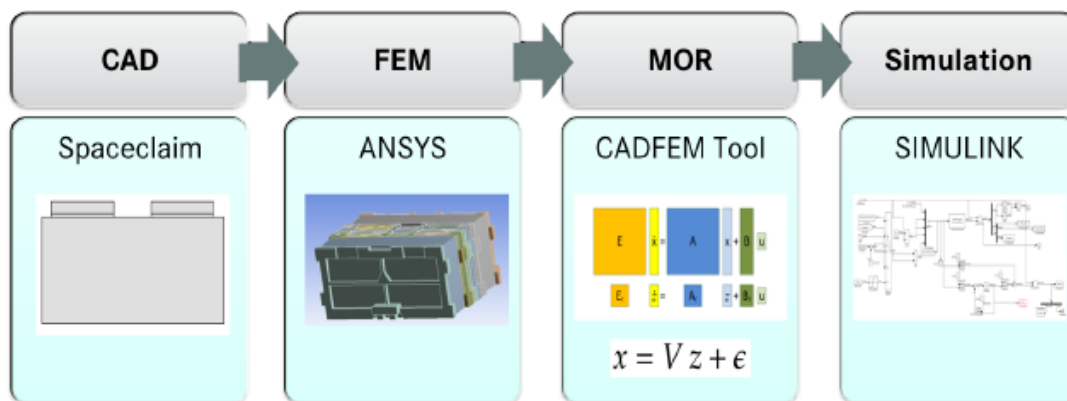
Слика 5.24: Максималне вредности при топљењу и мржњењу (термограми) B54/56 узорка при стопама хлађења од 10° C/min и 20° C/min.

Види се да A52/54 апсорбује највећу количину топлоте током топљења а да су други по реду типови B52/54. Са друге стране током мржњења B54/56 отпушта максималну количину топлоте спрам осталих. Дакле B54/56 делује супериорно у односу на остале типове када је у питању ефектно отпуштање и одбијање топлоте.

6. Електро-термално моделирање

Шематски ток моделирања приказан је на слици 6.1. Геометрија ћелије ствара се у конвенционалном CAD (компјутерски помогнут дизајн) програму и уводи се у ANSYS. Помоћу алата за конструисање SpaceClaim, у ANSYS-у, геометрија се поједностављује како би омогућила боље спаривање. У ANSYS-у се ограничења и својства материјала описују и замењују физичким и термалним понашањем ћелија. Параметри материјала и ограничавајући услови су константни а линеарни систем диференцијалних једначина, који се може смањити помоћу алата за смањивање модела MOR4ANSYS, се генерише. Потреба за редукијом модела код свих улазних и излазних параметара се дефинише. Редуковани модел се тада спаја са електричним моделом који се спарује у Simulink-у.

Предност је што су термални и електрични модел укомбиновани. Поред тога, смањивањем садржаја термалне информације ставља се на ниво система тако да даље симулације само треба да се обаве у Simulink-у. Самим тим се опширна тестирања могу брзо израчунати. [6]



Слика 6.1: Шематски приказ тока моделирања. [6]

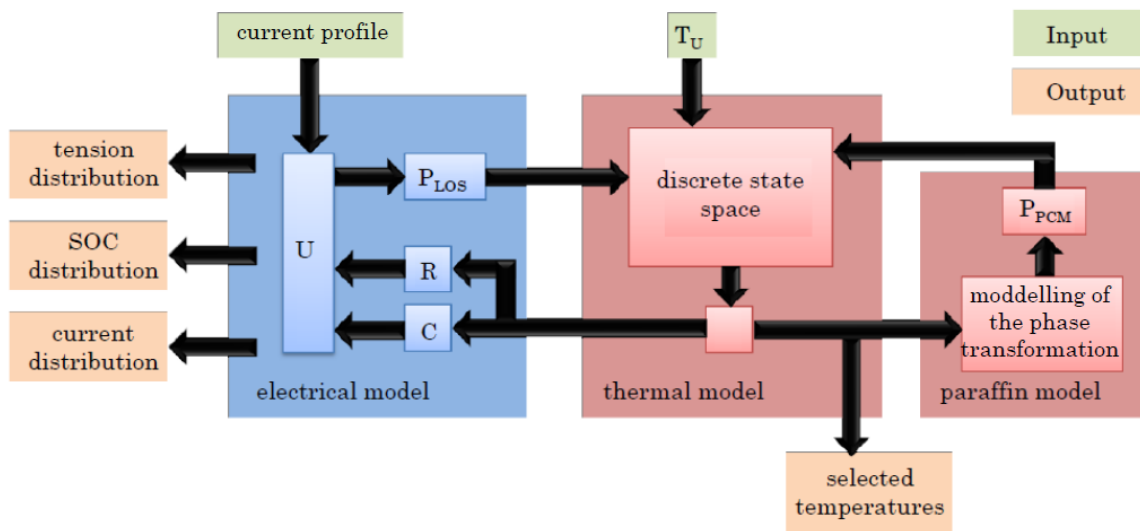
Слика 6.2 је преглед спаривања у Simulink-у, термалног и електричног модела, који се заснивају на унешеним и добијеним подацима, ове мастер тезе. Спољни параметри прорачунати и убачени, обојени су зеленом бојом, а променљиве из модела које се рачунају у унутрашњости, прослеђују се као инпут у други део модела. У дискретно стање простора термалног модела улазе информације из редукваног модела. На овом месту се улазни и излазни параметри морају одредити пре него што се настави са самим смањивањем.

Три врсте параметара инпута одређују се у редоследу смањивања модела:

1. Прво, расипање снаге P_{LOSS} хелије. Будући да се ово рачуна касније у електричном моделу у зависности од профила снаге протока, редуковање модела захтева унос података расипања снаге по запремини хелије $[W/m^3]$, који се могу спарити са електричним моделом.
2. Поред тога, генерише се инпут амбијенталне температуре T_U , како би се понашање батерије могло тестирати при коришћењу у различитим срединама.
3. Трећи убачени параметар инпута је снага коју апсорбује сама трансформација парафина на површини P_{PCM} у $[W/m^2]$, који је у додиру са хелијом.

Промена фазе се такође може рачунати у самом ANSYS-у, али је то једино могуће ако су капацитет који зависи од топлоте и енталпија унапред дати. Неизбежно је да ће ово бити систем нелинеарних једначина. Међутим, редукција модела се једино може извршити на линеарном систему, у коме су сви параметри константни. Будући да је редукција модела неопходна како би се спарио са електричним моделом, додатна снага која се уводи променом фазе мора се накнадно моделирати, унутар парафинског модела, у Simulink-у, и мора се поново генерисати као негативни „губитак снаге“ P_{PCM} . Одабране температуре дефинишу се као излазни параметри редукције модела. Или се

користе као температуре одређених компонената (нпр. температура ћелије) или се приказују температуре засебно приказаних тачака. Како би се прорачунао P_{LOSS} губитак снаге у електричном моделу путем отпорника R , и капацитет C , температуре термалних модела се поново генеришу јер, на пример, отпорници зависе од температуре. Као добијени параметри целокупног модела (нарандасто), информације о електричној струји, стању напона и дистрибуцији електричног затезања батерије, могу се екстрактовати из електричног модела. [4,6]



Слика 6.2: Преглед спаривања топлотног и електричног модела у Simulink-у. [6]

6.1 3Д моделирање температурног поља у ANSYS-у

Претходно приказана грађа „МиниБат-а“ за термалну анализу је увежена у ANSYS-у. Ова грађа је проширена за материјална својства, унакрсно везивање и услове ограничавања топлоте. Моделирање у ANSYS-у не одиграва се како би се решио проблем прелаза топлоте, већ како би се омогућила аутоматизована производња великих система диференцијалних једначина. Методом финитних елемената, ANSYS за сваку тачку прави, једначину преноса топлоте. Матрице система могу се екстрактовати и подвргнути редукцији модела. Редуковане матрице садрже термалне и физичке информације, те се то може искористити као шаблон спаривања термалног и електричног модела у Simulink-у. Решавање спарених модела одиграва се у Simulink-у.

6.2 Својства материјала

У термалној симулацији су топлота, проводљивост топлоте и густина од велике важности. Подаци о материјалима који се користе у ANSYS-у су Mohr [6] подаци у комбинацији са измереним подацима, који зависе од температуре, о различитим PCM восковима. За смањивање модела могу се користити само константни параметри, због чега се за материјал који мења фазе, парафин, користи само топлотни капацитет

складиштења у чврстом стању, иако зависи од температуре. Приликом промене фазе, топлотни капацитет се експоненцијално повећава, и током фазе чврстог агрегатног стања, мањи је од топлотног капацитета током фазе у течном агрегатном стању. Ово утиче на то да топлотни капацитет буде параметар који зависи од температуре и да све промене фазе буду могуће тек након смањивања модела у Simulink-у.

6.3 Умрежавање геометријског модела

Главна компонента методе моделирања, које користи финитне елементе, јесте умрежавање геометрије. Дакле, рачуњање и време симулације се могу снизити, а могу се опазити специфични критеријуми умрежавања. Мрежа која се користи у овом раду, базирана је на Mohr подацима, али је у многоструко поправљена и прерађена.

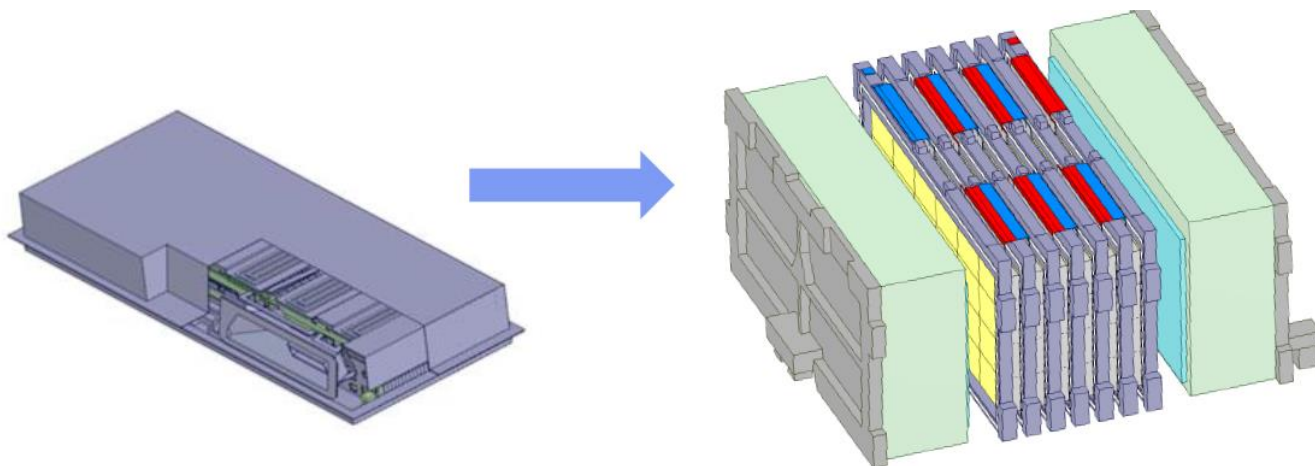
Примарна мрежа сегментисаног 6x4 модела са парафином имала је 1,759,681 тачака и 354,252 елемента, од стране Mohr. Како би се побољшало умрежавање делова модела, и прерачуњавање модела учинило прецизнијим, мрежа је повећана на 3,496,671 тачака а број елемената на 650,920.

6.4 Геометрија и CAD Дизајн „МиниБат-а“

У овој мастер тези, батеријски модел са три модула и деведесет и три велике врећасте ћелије узет је за анализу. Из централног модула са тридесет и једном ћелијом у средини, шест ћелија биће извађено из кућишта. Просечне ћелије централног модула одабране су, јер се ту одвијају како највеће тако и најмање температурне промене. То оправдава чињеница да просечне ћелије у централном модулу имају мању контактну површину са околином од ћелија у спољашњим деловима батерије, и самим тим мање топлоте отпусте у спољашњу средину конвекцијом и радијацијом.

Модел који се користи у овом раду је горе наведени модел, само одвојен, са одговарајућим простором између главних делова.

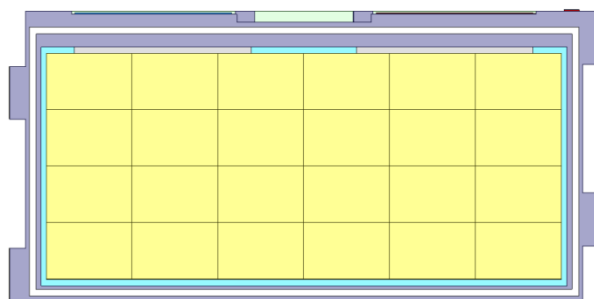
Геометрија батерије овде је упрошћена у погледу топлотног моделирања, што значи да се не виде мање битне компоненте попут каблова, уске траке и улубљења. Редукована, упрошћена батерија приказана је на Слици 6.3. Резултујућа геометрија, даље је прерађена, преклапајући делови су исправљени и нове компоненте додате на одговарајућим местима.



Слика 3.3: Упрошћени пример батерије.

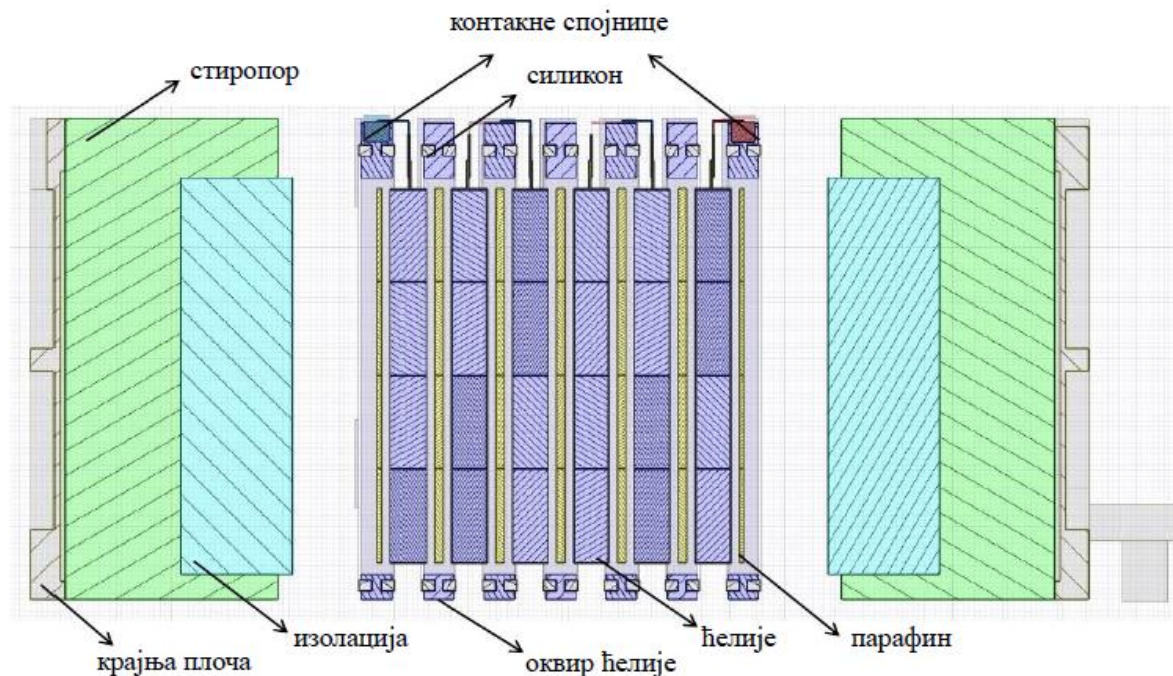
6.5 Моделирање ћелија

Ћелије у упрошћеном моделу ограничене су на три компоненте: колектор позивитне струје, колектор негативне струје и ћелијске слојеве. Врећаста фолија моделирана је да би се испитао утицај додира ћелијског рама. Не постоји мрежа на појединачним слојевима ћелија, због њихове мале дебљине. Ове претпоставке чине спаривање и прорачунавање модела лакшим. Како би се видела просторно одвојене топлотне појаве, све ћелије и парафински слојеви одвојени су у сегменте мање запремине. На тај начин се уз минимално прорачунавање може постићи најпрецизније распоређивање температуре. У овом раду, ћелије и парафински слојеви, подељени су на 24 сегмента (6x4), јер је ова Dragicevic [19] резолуција довољна како би се анализирала температурна разлика на површини ћелије, док је грешка упоређена са још већом резолуцијом, довољно ниска. Имплементација ове поделе на сегменте у CAD-у, приказана је на слици 3.4.



Слика 6.4: Парафин подељен на сегменте.

Шематски увећани приказ компонената „МиниБат-а“ и додата изолација приказани су на фигури 6.5. Сваки од парафинских слојева лоциран је између две ћелије и на ивицама између ћелије и изолације. Парафински слојеви између ћелија су дебљине или 3 mm или 6 mm.

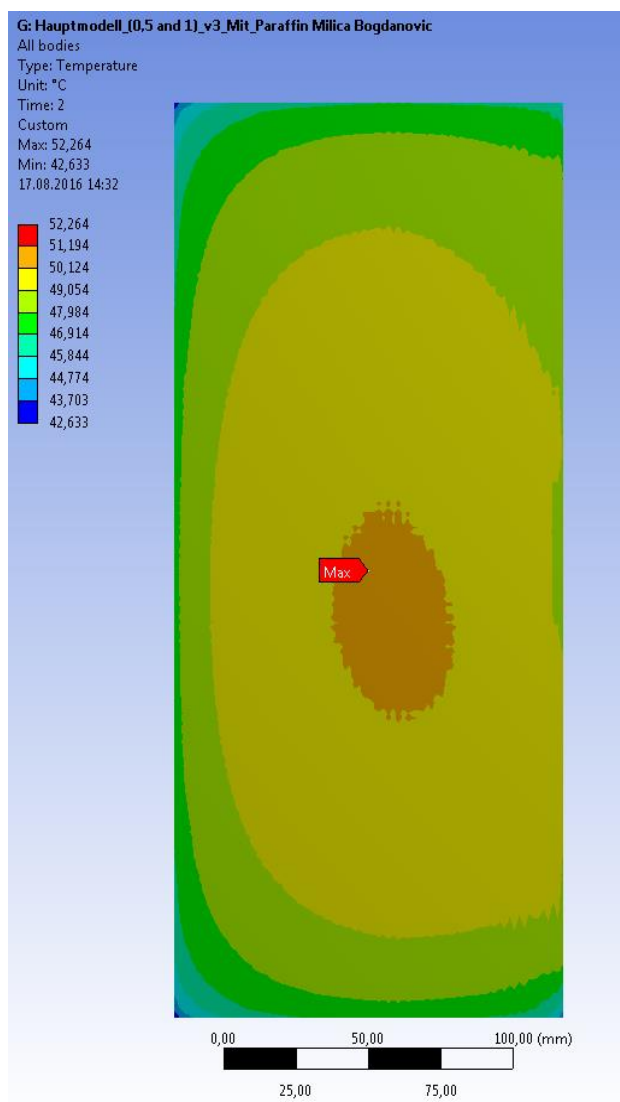


Слика 6.5: Поглед „МиниБат-а“ подељене по областима.

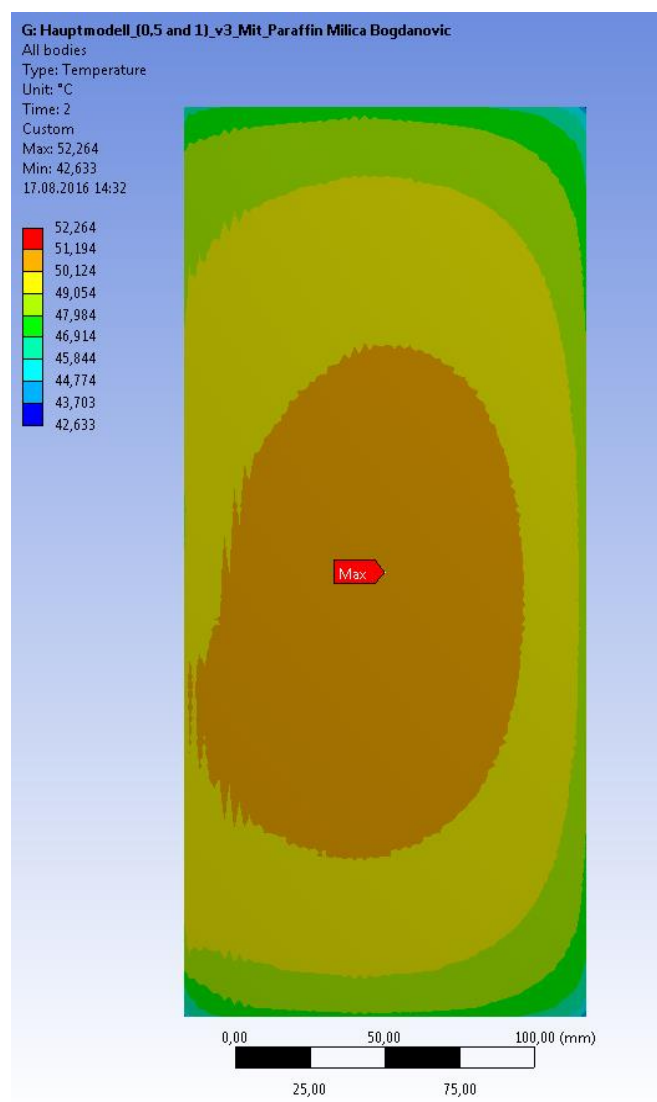
7. Резултати температурних градијената

У овом поглављу биће представљени резултати температурних градијената „МиниБат“, у зависности од симулација рађених у ANSYS-у, са различитим дебљинама парафина. Резултати се базирају на приказу температурних градијената шест ћелија и парафина уметнутог између, с обзиром да у том делу батерије приликом рада долази до највећег загревања.

7.1 Дебљина парафина 0,5 мм и 1,5 мм



а)



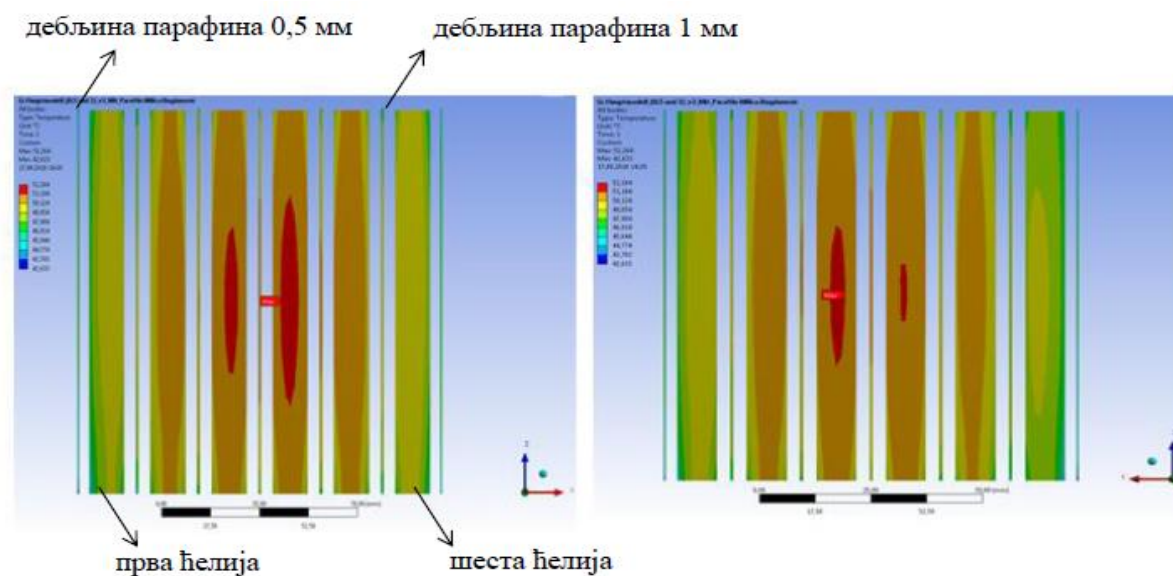
б)

Слика 7.1: Температурни градијентц а) прве и б) шесте (последње) ћелије, у правцу x и $-x$ осе (респективно)

Након извршене симулације термалног модела у ANSYS-у, који укључује фазну промену парафина дебљине 0,5 мм са спољашње стране и 1 мм између ћелија, као материјала за хомогенизовање дистрибуиране топлоте настале приликом рада батерије унутар ћелијског модула, добијена максимална температура износи 52,264 °C, док је добијена минимална температура 42,633 °C.

Максимална температура: **52,264 °C**

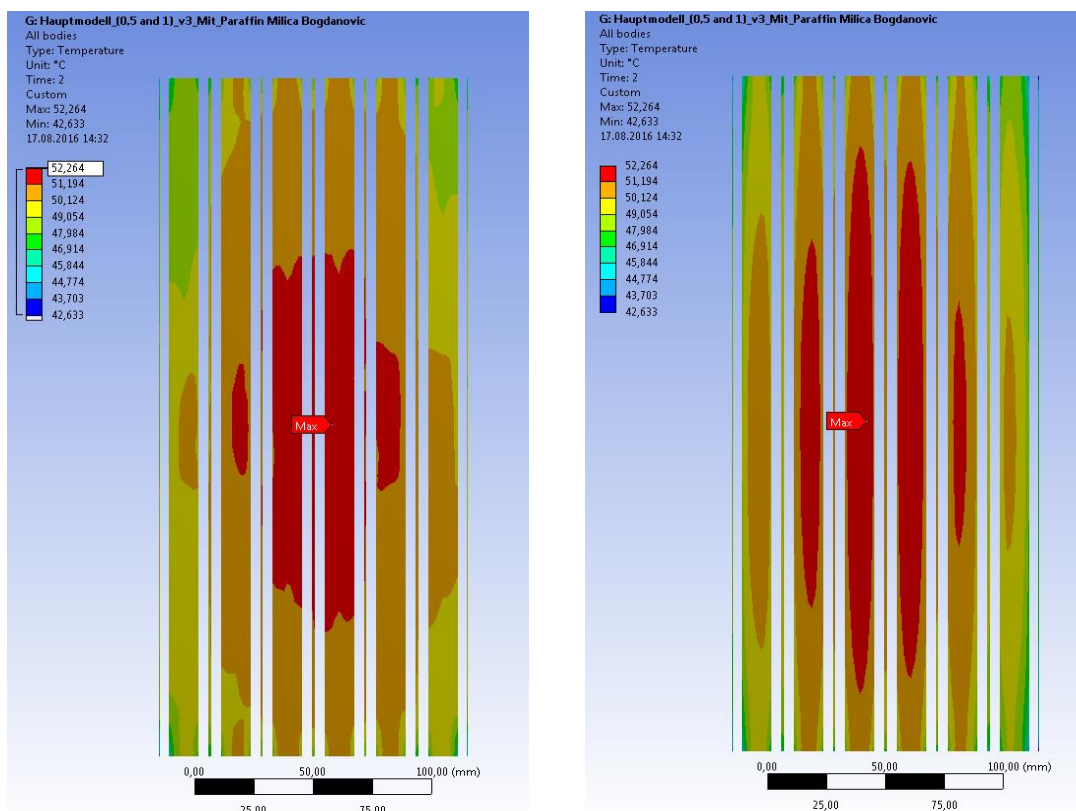
Минимална температура: **42,633 °C**



а)

б)

Слика 7.2: Температурни градијент свих ћелија заједно са уметнутим парафином, у правцу а) -у и б) у осе (респективно)

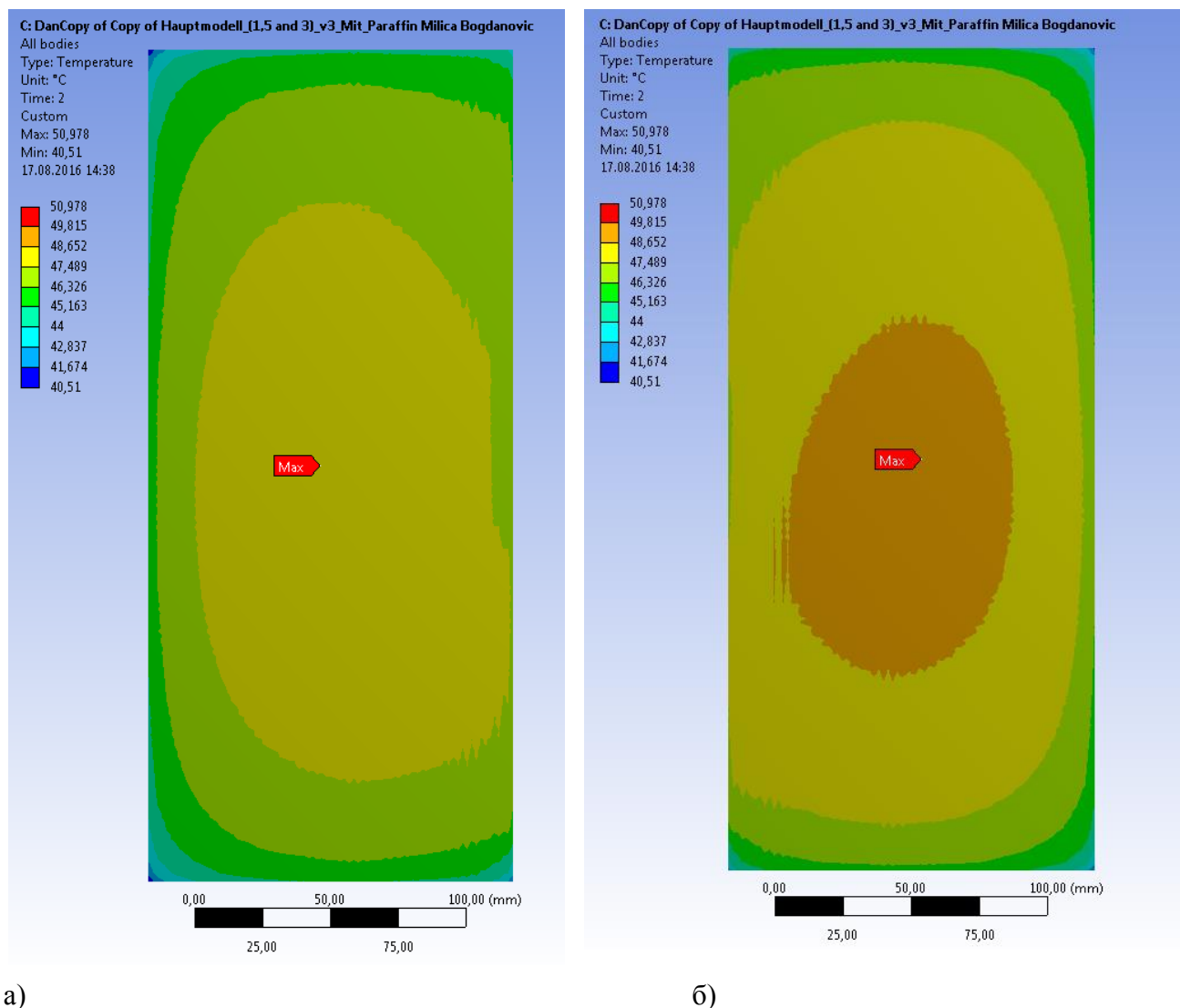


а)

б)

Слика 7.3: Температурни градијент свих ћелија заједно са уметнутим парафином, у правцу а) z и б) -z осе (респективно)

7.2 Дебљина парафина 1,5 мм и 3 мм

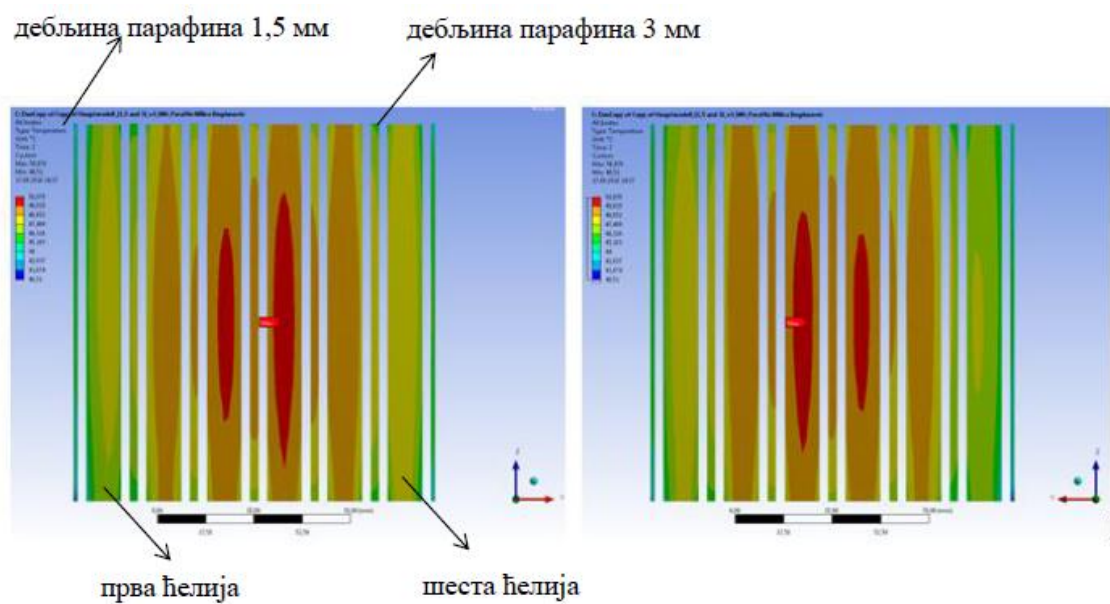


Слика 7.4: Температурни градијентци а) прве и б) шесте (последње) ћелије, у правцу -x и x осе (респективно)

Након извршене симулације термалног модела у ANSYS-у, који укључује фазну промену парафина дебљине 1,5 мм са спољашње стране и 3 мм између ћелија, као материјала за хомогенизовање дистрибуиране топлоте настале приликом рада батерије унутар ћелијског модула, добијена максимална температура износи 50,978 °C, док је добијена минимална температура 40,51 °C.

Максимална температура: **50,978 °C**

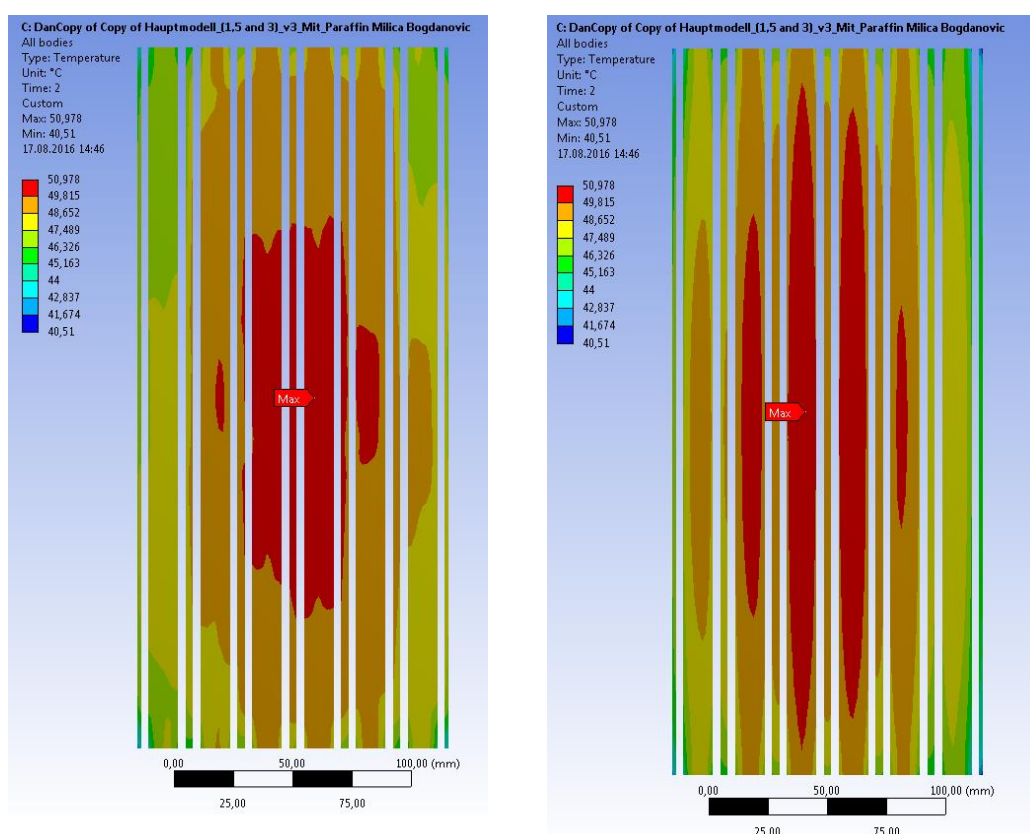
Минимална температура: **40,51 °C**



а)

б)

Слика 7.5: Температурни градијент свих ћелија заједно са уметнутим парафином, у правцу а) -у и б) у осе (респективно)

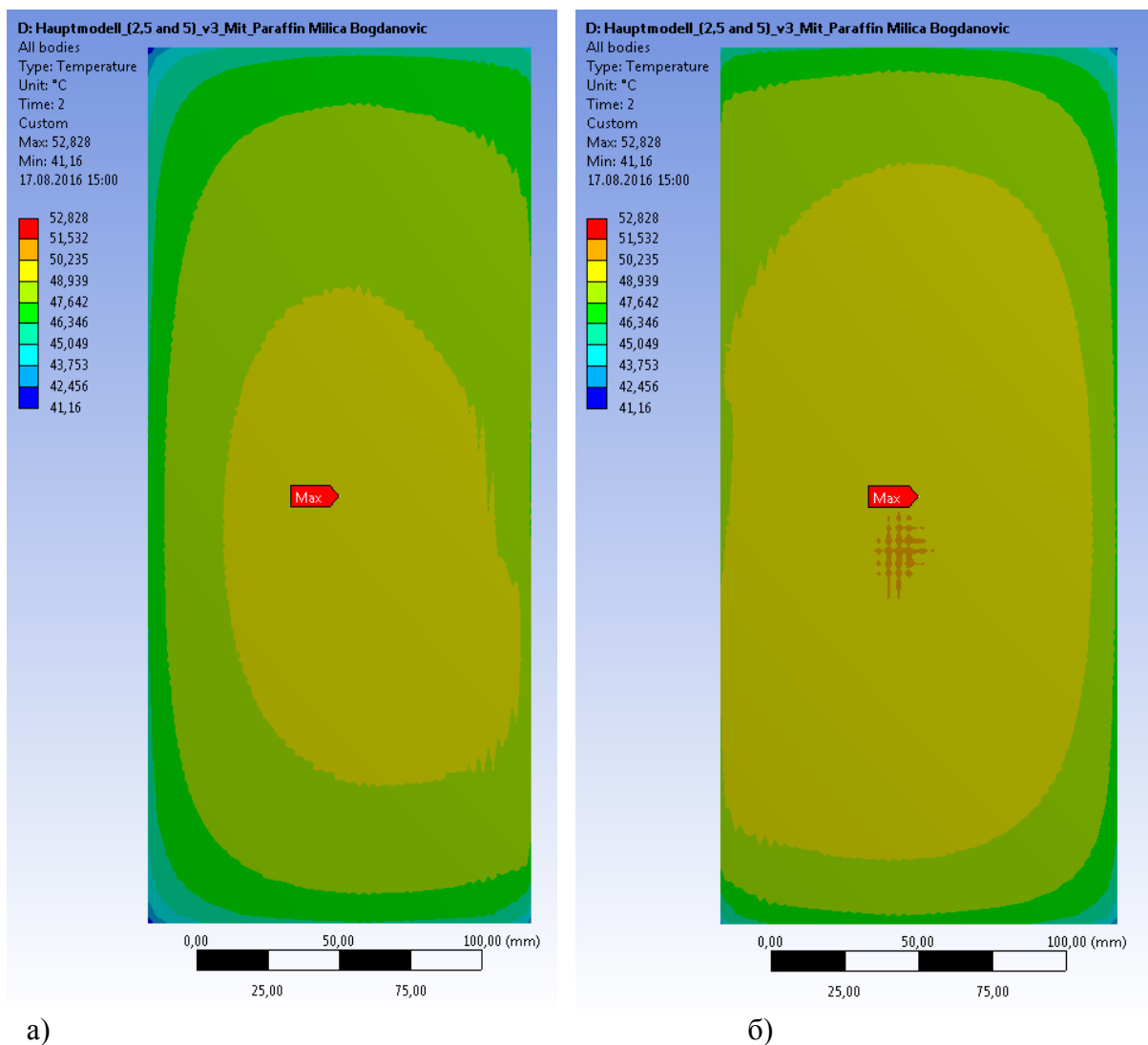


а)

б)

Слика 7.6: Температурни градијент свих ћелија заједно са уметнутим парафином, у правцу а) z и б) -z осе (респективно)

7.3 Дебљина парафина 2,5 мм и 5 мм

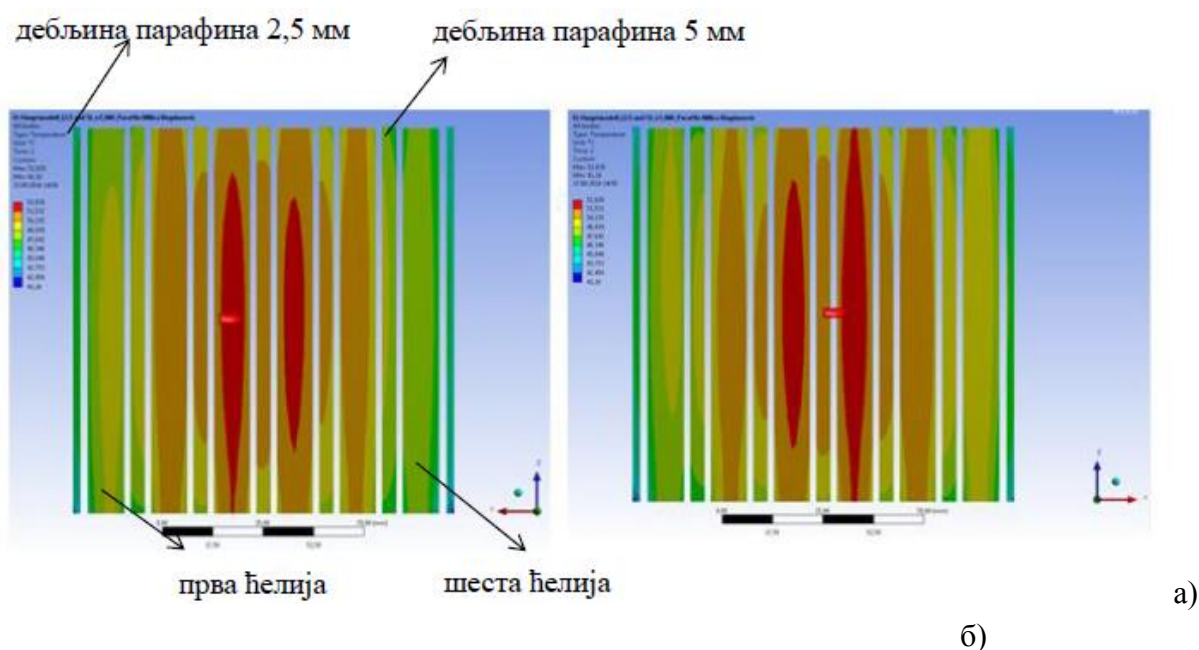


Слика 7.7: Температурни градијентци а) прве и б) шесте (последње) ћелије, у правцу x и $-x$ осе (респективно)

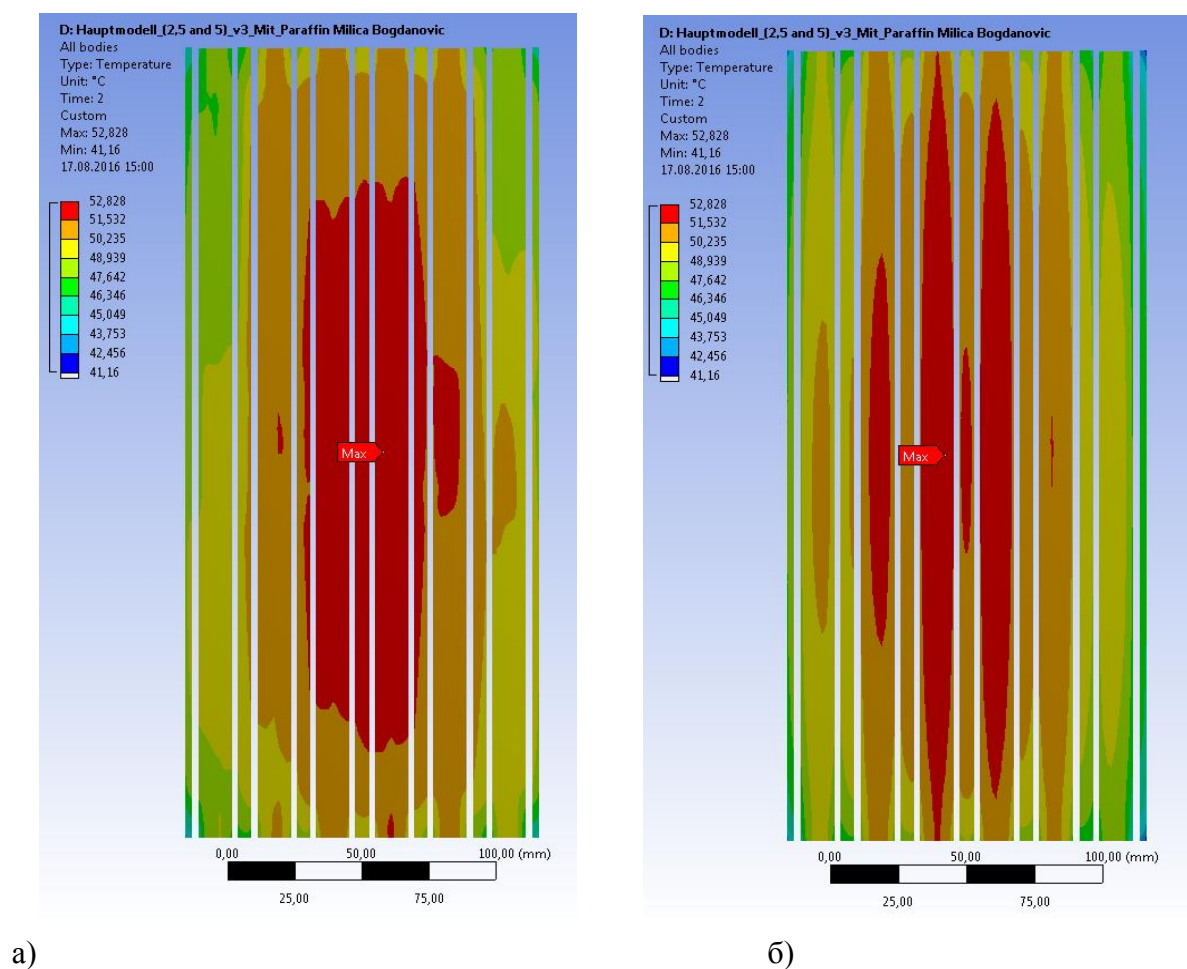
Након извршене симулације термалног модела у ANSYS-у, који укључује фазну промену парафина дебљине 2,5 мм са спољашње стране и 5 мм између ћелија, као материјала за хомогенизовање дистрибуиране топлоте настале приликом рада батерије унутар ћелијског модула, добијена максимална температура износи 52,828 °C, док је добијена минимална температура 41,16 °C.

Максимална температура: **52,828 °C**

Минимална температура: **41,16 °C**

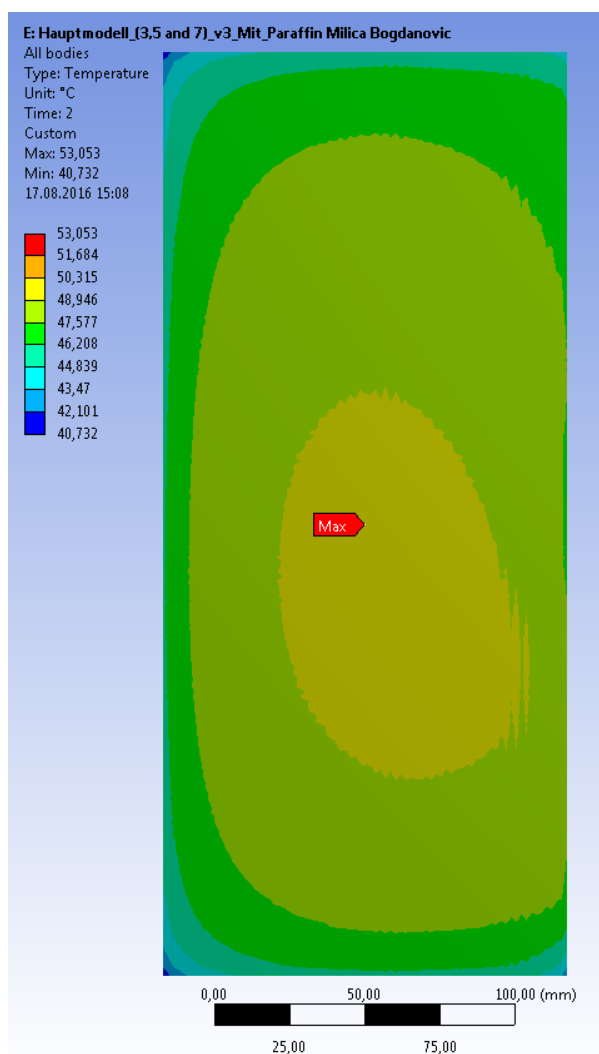


Слика 7.8: Температурни градијент свих ћелија заједно са уметнутим парафином, у правцу а) у и б) -у осе (респективно)

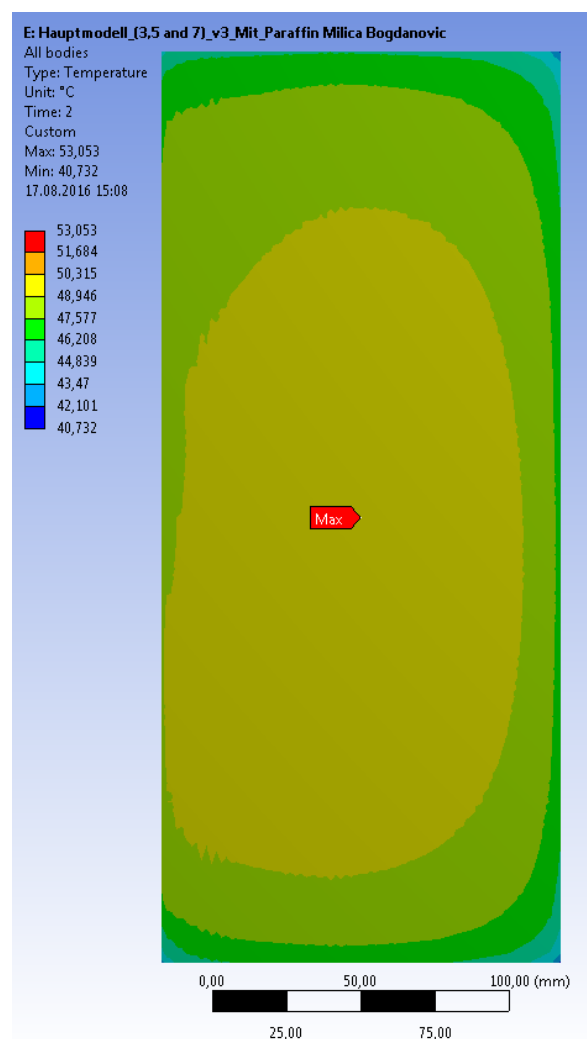


Слика 7.9: Температурни градијент свих ћелија заједно са уметнутим парафином, у правцу а) z и б) -z осе (респективно)

7.4 Дебљина парафина 3,5 мм и 7 мм



a)



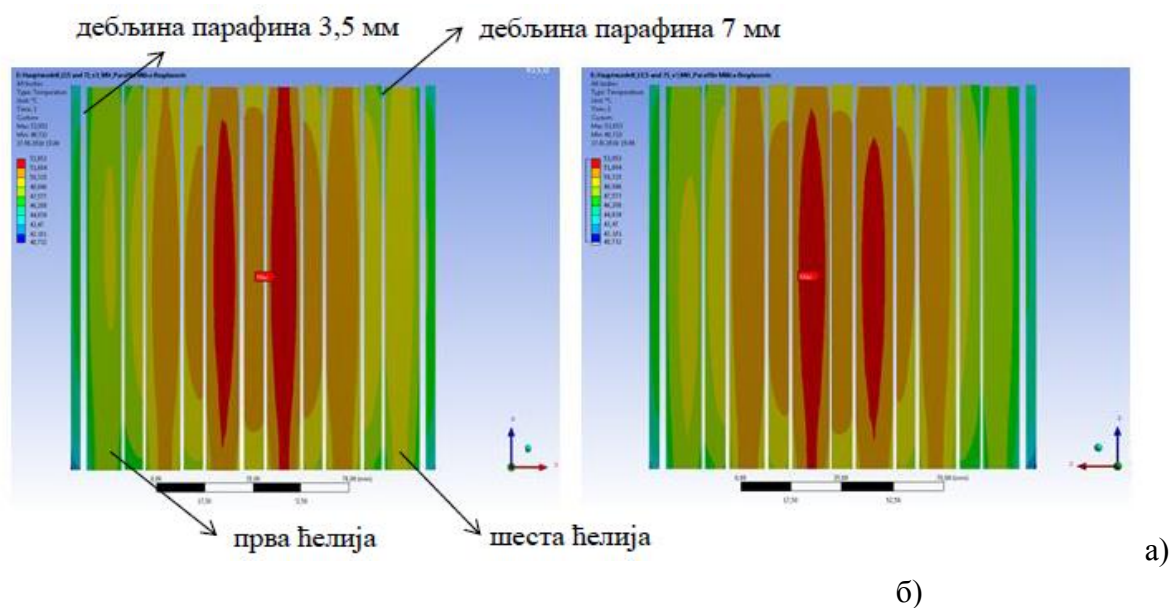
б)

Слика 7.10: Температурни градијент а) прве и б) шесте (последње) ћелије, у правцу -x и x осе (респективно)

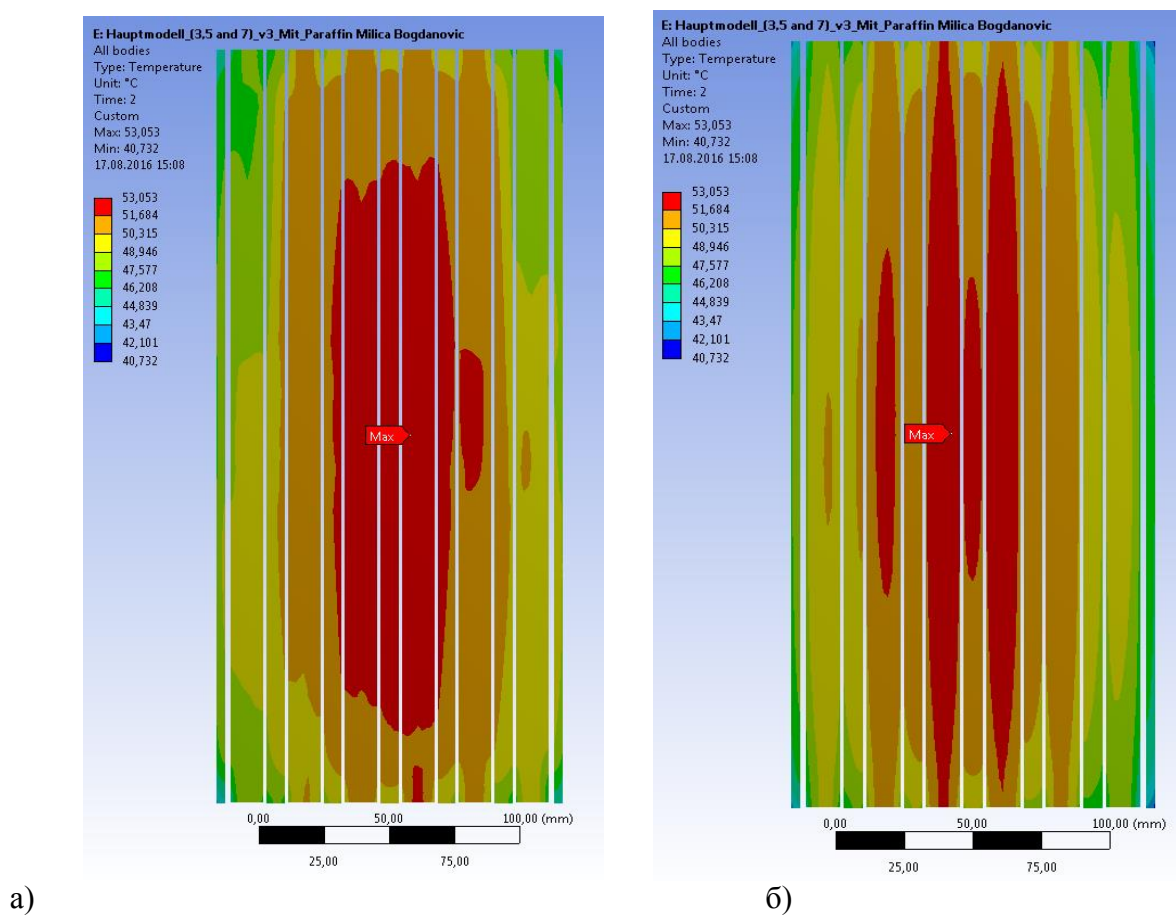
Након извршене симулације термалног модела у ANSYS-у, који укључује фазну промену парафина дебљине 3,5 мм са спољашње стране и 7 мм између ћелија, као материјала за хомогенизовање дистрибуиране топлоте настале приликом рада батерије унутар ћелијског модула, добијена максимална температура износи 53,053 °C, док је добијена минимална температура 40,732 °C.

Максимална температура: 53,053 °C

Минимална температура: 40,732 °C

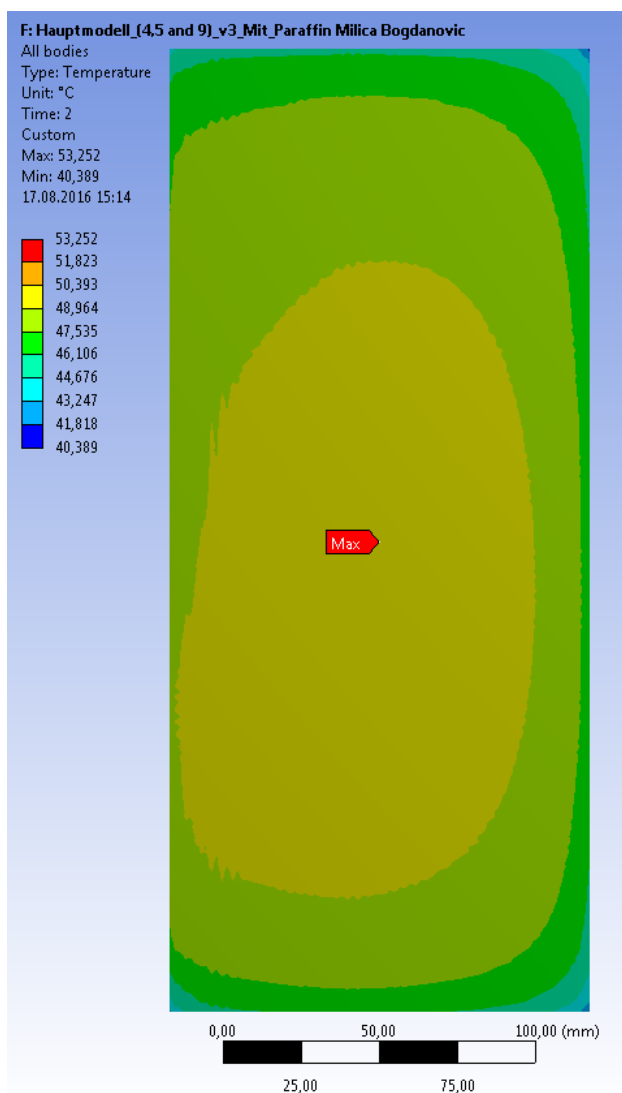


Слика 7.11: Температурни градијент свих ћелија заједно са уметнутим парафином, у правцу а) -у и б) у осе (респективно)

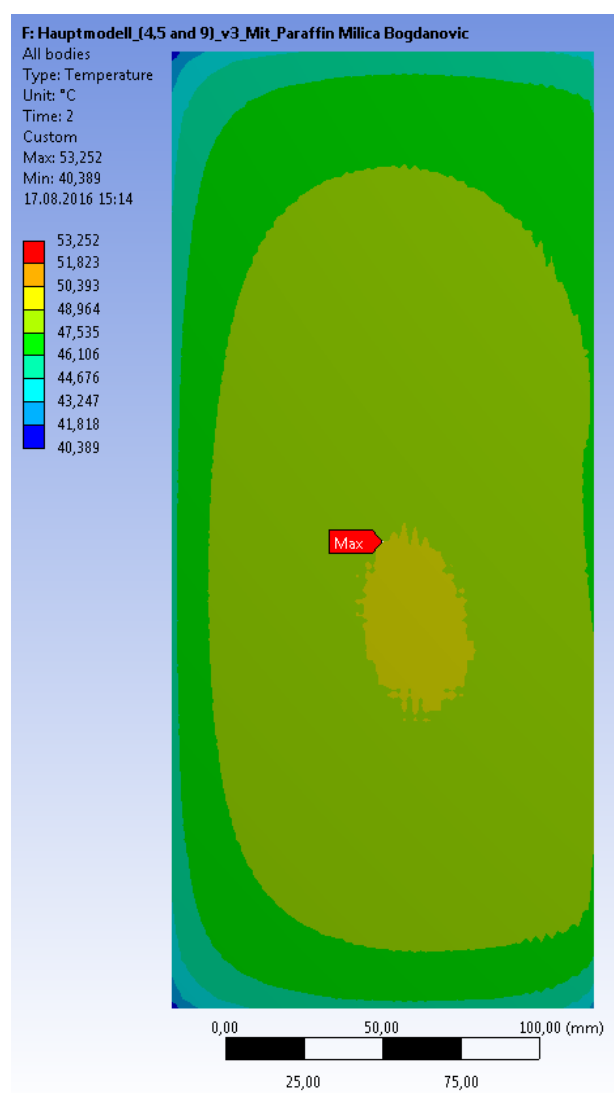


Слика 7.12: Температурни градијент свих ћелија заједно са уметнутим парафином, у правцу а) z и б) -z осе (респективно)

7.5 Дебљина парафина 4,5 мм и 9 мм



а)



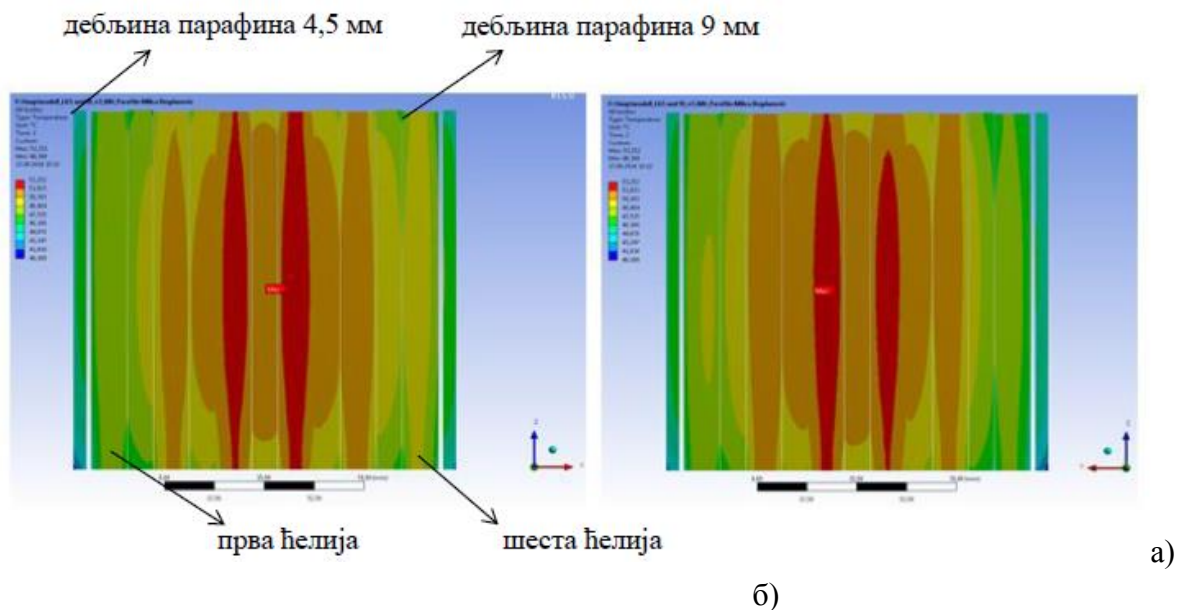
б)

Слика 7.13: Температурни градијент а) прве и б) шесте (последње) ћелије, у правцу x и $-x$ осе (респективно)

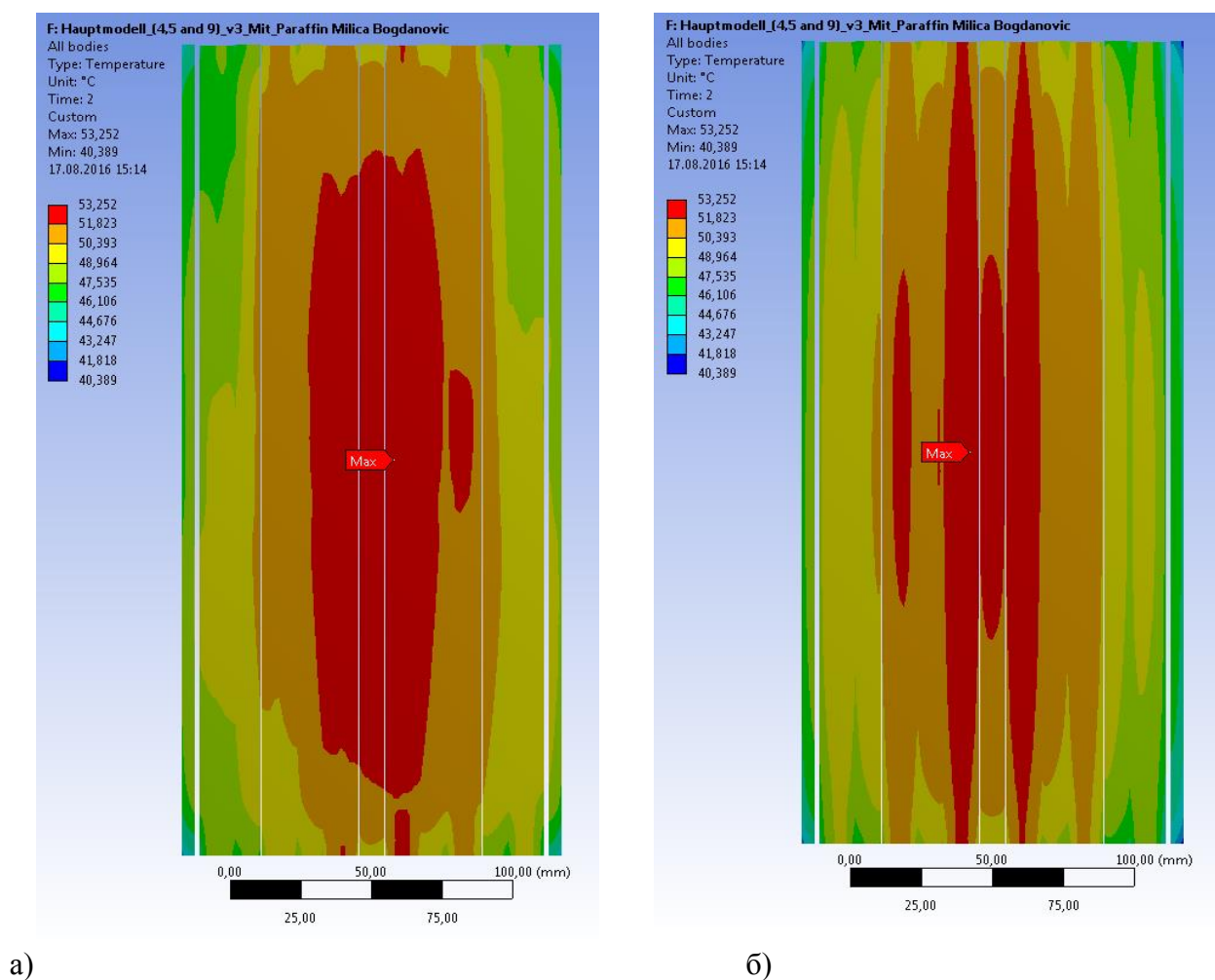
Након извршене симулације термалног модела у ANSYS-у, који укључује фазну промену парафина дебљине 4,5 мм са спољашње стране и 9 мм између ћелија, као материјала за хомогенизовање дистрибуиране топлоте настале приликом рада батерије унутар ћелијског модула, добијена максимална температура износи 53,252 °C, док је добијена минимална температура 40,389 °C.

Максимална температура: 53,252 °C

Минимална температура: 40,389 °C



Слика 7.14: Температурни градијент свих ћелија заједно са уметнутим парафином, у правцу а) -у и б) -у осе (респективно)



Слика 7.15: Температурни градијент свих ћелија заједно са уметнутим парафином, у правцу а) z и б) -z осе (респективно)

8. Закључак

У оквиру овог мастер рада кандидат је требао да анализира да ли се расподела топлоте у литијум-јонским батеријама може учинити хомогеном, користећи различите дебљине парафина као латентно топлотно складиште. За анализу расподела топлоте у батерији, развијен је електро-термални модел за симулацију, који укључује фазну промену парафина. Модел се састоји од тродимензионалног модела у ANSYS-у.

Материјали са фазним променама су прикладни за хомогенизовање дистрибуиране топлоте унутар ћелијског модула и ублажавање пораста температуре на местима на којима долази до највећег загревања при раду батерије. Дакле главна сврха овог мастер рада јесте добијање што бољих резултата, користећи боља мерења и нове валидационе технике.

Будући да припрема и мерење целокупне батерије захтевају много новца и времена, не би ли се истражила локална расподела топлоте, користи се умањени модел батерије, који се састоји од једног модула и шест ћелија, такозвани „МиниБат“.

Анализирано је пет врста дебљина парафина. Приликом анализирања дебљине парафина од 0,5 мм (са спољашње стране) и 1 мм (унутрашње стране), максимална добијена температура износи 52,264 °C, док минимална температура износи 42,633 °C. Приликом анализирања дебљине парафина од 1,5 мм (са спољашње стране) и 3 мм (унутрашње стране), максимална добијена температура износи 50,978 °C док минимална температура износи 40,51 °C. Приликом анализирања дебљине парафина од 2,5 мм (са спољашње стране) и 5 мм (унутрашње стране), максимална добијена температура износи 52,828 °C док минимална температура износи 41,16 °C. Приликом анализирања дебљине парафина од 3,5 мм (са спољашње стране) и 7 мм (унутрашње стране), максимална добијена температура износи 53,053 °C док минимална температура износи 40,732 °C. Приликом анализирања дебљине парафина од 4,5 мм (са спољашње стране) и 9 мм (унутрашње стране), максимална добијена температура износи 53,252 °C док минимална температура износи 40,389 °C.

Најнижа добијена температура приликом анализирања различитих дебљина парафина, представља максималну температуру од 50,978 °C, и минималну температуру од 40,51 °C, што значи да приликом употребе парафина као материјала са могућношћу дистрибуирања топлоте унутар ћелија, идеална дебљина би износила 1,5 мм са спољашње стране ћелија и 3 мм са унутрашње стране између ћелија.

9. Литература

- [1] Heide Budde-Meiwes, Julia Drillkens, Benedikt Lunz, Jens Muennix, Susanne Rothgang, Julia Kowal and Dirk Uwe Sauer, Преглед досадашње технологије батерија за аутомобилску индустрију, 2013.
- [2] Stefan Di Bonto, Rico Trost, Електрична возила у Немачкој – визија 2020., 2015
- [3] Andreas Jossen, Wolfgang Weydanz, Модерне батерије, 2006.
- [4] Ramon Алан Loro Toledo, Термално моделирање и симулација литијум-јонске батерије, Универзитет у Бразилу, 2015.
- [5] <http://www.accumotive.de/> - приступљено 01.09.2015.
- [6] Nina Mohr, Развој и валидација 3Д електро-термалног модела са циљем хомогенизације температурног поља коришћењем парафина као материјала са фазним променама, Мастер рад, Универзитет у Штутгарту, 2015
- [7] Tyson Guillaume, Систематски развој термалних и електрохемијских модела за проучавање батерија, Дипломски рад, Универзитет у Штутгарту, 2015.
- [8] J. Vetter, P. Novak, M.R. Wagner, C. Veit, K.-C.Möller, J.O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Volger, A. Hammouche, Механизам старења у литијум-јонским батеријама, Универзитет у Ахену, 2011.
- [9] Cheng Lin, Aihua Tang, Hao Mu, Wenwei Wang and Chun Wang, Старење електрода у литијум-јонским батеријама за електрична возила, Универзитет у Кини, 2015.
- [10] Aging Mechanisms of Electrode Mat in Lit Ion Batt
- [11] Guy Sarre, Philippe Blanchard, Michel Broussely, Старење литијум-јонских батерија, Универзитет у Бордоу, 2015.
- [12] Leila Ahmadi, Steven B. Young, Животни век батерија, Универзитет у Берлину, 2015.
- [13] Thomas Waldmann, Marcel Wilka, Michael Kasper, Старење литијум-јонских батерија у зависности од температуре, Универзитет у Штутгарту, 2015
- [14] Raphael Pfister, Старење литијум-јонске батерије, Мастер рад, Висока школа у Алену, 2016.
- [15] Edina Milisic, Материјали са фазним променама, Универзитет примењених наука у Норвешкој, 2013.
- [16] L. B. Kong, Латентна топлота, Мастер рад, Универзитет у Хајделбергу, 2014.
- [17] P.G. Balakrishnan, R. Ramesh, T. Prem Kumar, Безбедносни систем у литијум-јонским батеријама, 2006.
- [18] Satoshi Hirano, Складиштење и пренос топлоте, Универзитет примењених наука у Јапану, 2015.

[19] Даниел Драгићевић, Термичко моделирање литијум-јонске батерије великог формата, Мастер рад, Универзитет у Штутгарту, 2013.

[20] M. W. Tahir, C. Merten, Топлотна карактеризација парафинских воскова, Научни рад, Универзитет у Штутгарту, 2016.