

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2018

Lenka Pulkrábková

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Elektrochemické systémy pro ukládání energie

Lenka Pulkrábková

Bakalářská práce

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Lenka Pulkrábková**
Osobní číslo: **C14139**
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**
Název tématu: **Elektrochemické systémy pro ukládání energie**
Zadávající katedra: **Katedra fyzikální chemie**

Zásady pro vypracování:

Vypracujte literární rešerši o principech funkce jednotlivých typů galvanických článků a akumulátorů a o konkrétních příkladech jejich využití.

V bakalářské práci se především zaměřte na:

1. Aktuální stav možností využití galvanických článků a akumulátorů.
2. Materiálový výzkum v oblasti galvanických článků a akumulátorů.
3. Praktické aplikace galvanických článků a akumulátorů v oblasti automobilového průmyslu.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Helena Drobná, Ph.D.

Katedra fyzikální chemie

Datum zadání bakalářské práce:

28. února 2017

Termín odevzdání bakalářské práce:

7. července 2017



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Jiří Málek, DrSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2017

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 17.06.2018

Lenka Pulkrábková

Poděkování:

Na tomto místě bych ráda poděkovala především vedoucí mé bakalářské práce Ing. Heleně Drobné, Ph.D. za obětavý přístup a čas, který mi věnovala. Dále bych ráda poděkovala Jakubovi Šmídovi za celkovou a psychickou podporu. V neposlední řadě bych ráda poděkovala svému zaměstnavateli Ing. Miloslavovi Krupkovi Ph.D. za podporu ve studiu.

ANOTACE

V této bakalářské práci je pozornost zaměřena na elektrochemické procesy ukládání energie. V počátku práce jsou představeny obecné principy ukládání energie, přičemž hlavní pozornost je věnována ukládání energie v podobě akumulátorů. Dále jsou podrobněji rozebrány vlastnosti baterií v automobilovém průmyslu. Stěžejní část práce tvoří Li-ion baterie s jejich typickými vlastnostmi, charakteristikou stavby a užitím.

KLÍČOVÁ SLOVA

Ukládání energie, galvanický článek, baterie, akumulátory, elektromobily, Li-ion baterie

ANNOTATION

This bachelor thesis is focussed on electrochemical processes of energy storage. At the beginning of the text the principals of energy accumulation technologies are introduced. Further in more detail the properties of batteries in the automotive are discussed. The main part is centered on Li-ion batteries with their typical features, construction characteristics and applications.

KEYWORDS

Energy storage, galvanic cell, batteries, accumulators, electromobiles, Li-ion batteries

1. Obsah	
Úvod.....	12
1. Teoretická část.....	13
1.1. Ukládání energie.....	13
1.2. Elektrochemické systémy ukládání energie	15
1.3. Galvanický článek jako baterie.....	16
1.4. Elektrochemické vlastnosti.....	18
1.5. Fyzikální vlastnosti.....	20
1.6. Galvanické články užívané v automobilovém průmyslu.....	21
1.6.1. Lead-acid (olovnato-kyselinová baterie) = olovený akumulátor	21
1.6.2. Nikl-metal hydridový akumulátor	24
1.6.3. Lithium-iontové baterie (Li-ion)	27
1.7. Další typy baterií užívané v elektrických vozidlech.....	29
1.7.1. Elektrochemické dvouvrstvé kondenzátory	29
1.7.2. Vysokoteplotní baterie s roztavenou solí	29
1.7.3. Baterie kovových iontů	29
1.7.4. Li-S baterie (=lithium-sírová baterie)	30
1.8. Praktické využití Li-ion baterií v automobilovém průmyslu.....	31
1.8.1. Hlavní typy elektrických vozidel	31
1.8.2. Významná elektrická vozidla	31
1.9. Aktuální stav výzkumu v oblasti Li-ion baterií	36
1.9.1. Aktuální stav výzkumu do roku 2017	36
1.9.2. Možnosti praktických aplikací Li-ion bateriích	39
Závěr.....	42
2. Použitá literatura:	43

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1	Obecné schéma obnovitelných a neobnovitelných zdrojů [1]	12
Obrázek 2	Porovnání výkonnosti technologií v závislosti měrného výkonu na specifické energii [5]	14
Obrázek 3	Obecné schéma baterie	16
Obrázek 4	Panasonic baterie typu VRLA [10].....	16
Obrázek 5	Panasonic baterie typu Ni-MH [11], [12]	16
Obrázek 6	Baterie typu Ni-MH v balíčku [11].....	17
Obrázek 7	Schématické znázornění bateriové buňky typu VRLA.....	22
Obrázek 8	Baterie typu VRLA, značka ODYSSEY [16].....	22
Obrázek 9	Schématický diagram Ni-MH buňky	24
Obrázek 10	Schématické znázornění Li-ion buňky	27
Obrázek 11	Tesla Roadster [24].....	32
Obrázek 12	Nissan Leaf [25]	32
Obrázek 13	Chevrolet Volt [26].....	33
Obrázek 14	BYO [27]	34
Obrázek 15	Dvojkolka [28].....	35
Obrázek 16	Motocykl [29]	35
Obrázek 17	Diagram typů baterií s významnými vlastnostmi	38
Tabulka 1	Porovnání typů Li-ion baterií	37
Tabulka 2	Porovnání EV/PHEV s typickými vlastnostmi [5].....	41

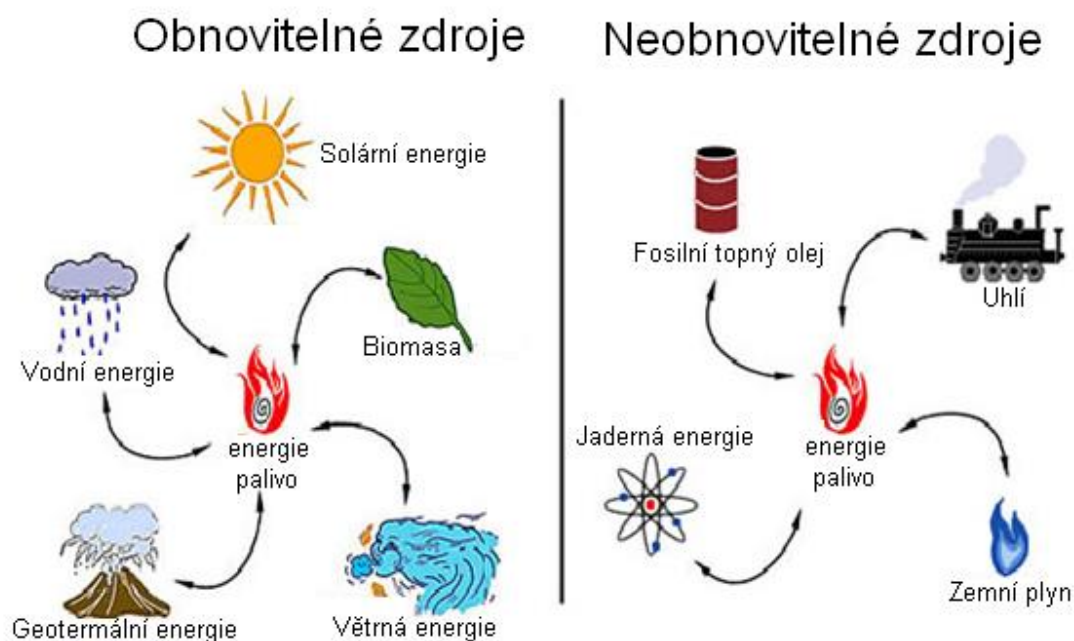
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

CAES	Compressed Air Energy Storage, skladování energie stlačeného vzduchu
HEV	Hybrid electric vehicles, hybridní elektrické vozidlo
SHE	Standard hydrogen energy, standardní vodíková elektroda
EMN	Elektromotorické napětí
Lead-acid	Olověný akumulátor
SLI	Zapalovací baterie v automobilech
VRLA	Valve regulated lead acid, bezúdržbový ventilem řízený olověný akumulátor
SMES	Supravodivé magnetické ukládání energie
VRB	Vanadium-redoxní baterie
ZnBr	Zinek-bromová baterie
Na-S	Baterie typu sodík-síra
TES	Skladování tepelné energie
AGM	Adsorbed glass mat, separátor desek s adsorbovanými rohožemi
Ni-MH	Nikl-metal hydridový akumulátor
Ni-Cd	Nikl-kadmiový akumulátor
Li-ion	Lithium-iontový akumulátor
Li-S	Lithium sírová baterie
SEI	Vrstva pevného elektrolytu
ZEBRA	Vysokoteplotní baterie s roztavenou solí
EV	Electric vehicles, elektrický automobil
BEV	Battery electric vehicles, elektrický automobil poháněný pouze baterií

PHEV	Plug-in Hybrid Electric Vehicle, hybridní automobily s napojením na elektrickou síť
BYO-EV	By your own electric vehicles, elektrický automobil
mph	Miles per hour, míle za hodinu
LCO	Baterie s katodou oxidu kobaltu a lithia
LMO	Baterie s katodou oxidu manganu a lithia
NMC	Baterie s katodou nikl-kobalt oxid lithný
LFP	Baterie s katodou fosforečnan železnato-lithný
LTO	Anoda z titanitanu lithného
NCA	Baterie s přesně stanovým poměrem kovů niklu, kobaltu a uhlíku
BEV	Battery electric vehicles, automobil poháněný čistě baterií
PEV	Pure electric vehicles, automobily využívající jako zdroj energie je palivový článěk

Úvod

Růst spotřeby energie dle posledních statistik ročně roste přibližně o 5 %, což klade velký nárok na energetické zdroje (obrázek 1). Velice výhodným zdrojem z hlediska výnosu energie jsou neobnovitelné zdroje jako uhlí, zemní plyn, jaderná paliva a fosilní topný olej. Nicméně stěžejním problémem neobnovitelných zdrojů je vyčerpatelnost a neekologičnost. Proto je kladen důraz na rozvoj a výrobu energie z obnovitelných zdrojů, jimiž jsou slunce, voda, vítr, biomasa a geotermální pochody Země.



Obrázek 1 Obecné schéma obnovitelných a neobnovitelných zdrojů [1]

Velkou nevýhodou obnovitelných zdrojů je časová a místní omezenost. Výroba energie je možná jen v určité době a není zatím možno ji ukládat. Také spotřeba energie je proměnlivá v čase a velmi kolísá. Proto je nutné hledat způsoby, jak vyrovnat deficit energie v čase. S čímž souvisí rozvoj technologií pro uchování energie. Jednou z nejslibnějších technologií pro ukládání energie jsou akumulátory. Tato bakalářská práce se bude zabývat elektrochemickým ukládáním energie, především využitím baterií v dopravním průmyslu v automobilech [2], [3]

1. Teoretická část

1.1. Ukládání energie

Ukládání energie potenciálně může uživatelům snížit náklady, neboť v době nízké spotřeby (např. v noci) by se přebytečné množství energie uložilo a mohlo by se uvolnit v období vysoké spotřeby. Inteligentní síť by řídila výkon dodávaný jednotlivým domácnostem, takže ukládání energie (nevyužité domácnostmi) v době nízké spotřeby by mohlo překlenout mezery výkonu.

Energii můžeme ukládat s využitím jak chemických, tak fyzikálních procesů. Mezi nejznámější fyzikální principy akumulace energie řadíme setrvačníky, ukládání energie založené na principu stlačeného vzduchu a akumulace užívající potenciální a kinetické energie vody, například přečerpávací elektrárny.

Setrvačníky přetváří a ukládají kinetickou energii. Jsou to mechanická zařízení, která vytvářejí energii roztočením rotoru na vysokou rychlost. Výroba energie je přímo úměrná rychlosti rotoru a lze ji převést zpátky na elektrickou práci zpomalením. Výroba energie setrvačníku přes konverzi kinetické energie nabízí sice velkou sílu, avšak malou energii. Setrvačníky se typicky užívají pro řízení spotřeby. Nepoužívají se však pro skladování skutečné energie. Setrvačník se stal vhodnou technologií pro napájení ze sítě (grid energy storage).

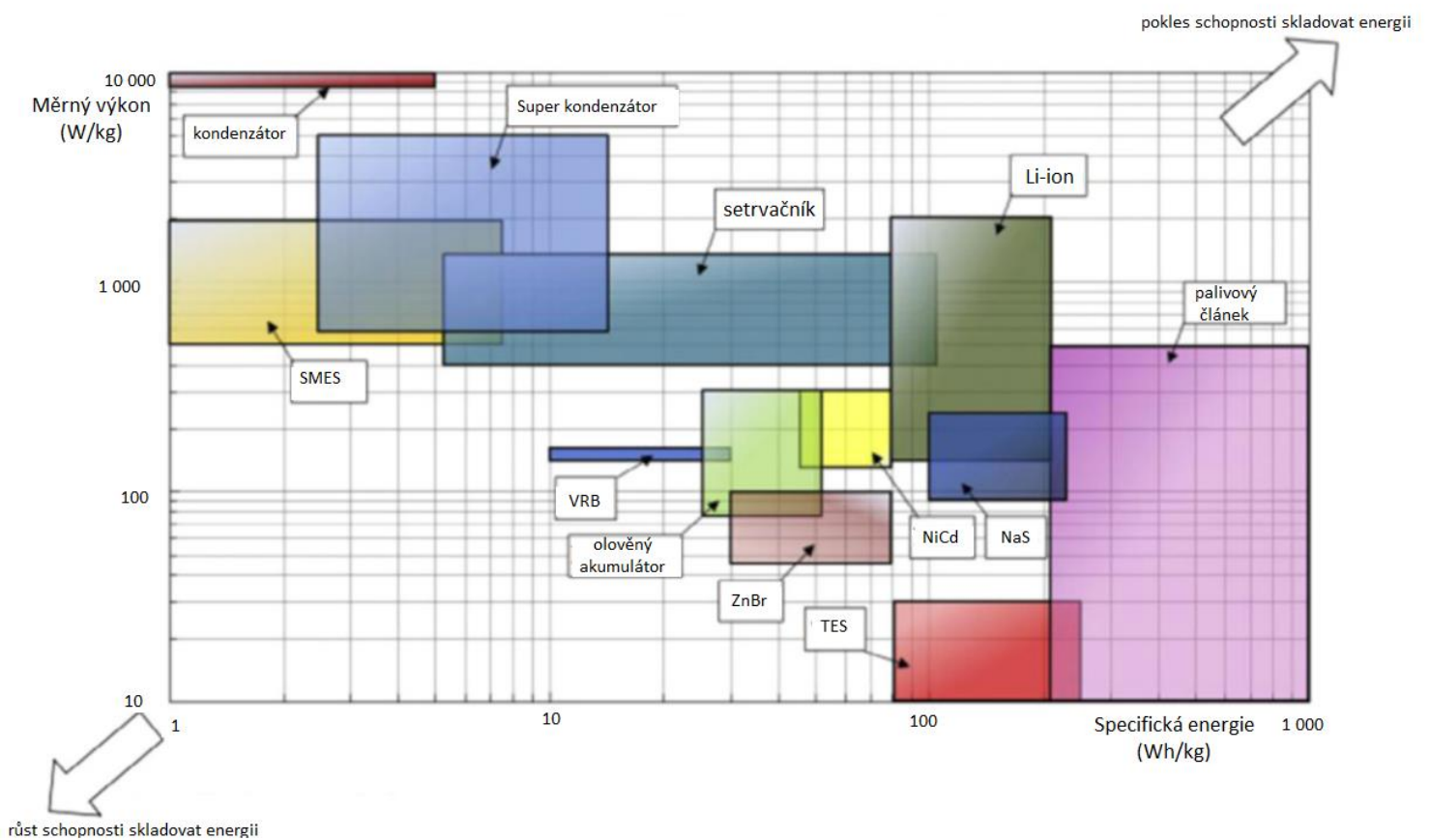
Další možností, jak uložit přebytečnou elektřinu, je ve formě potenciální energie tekutin (voda a stlačený vzduch). Tyto technologie jsou dobrou volbou pro ukládání velkého množství energie dosahující až GW hodnot. Jsou provozované ve světě s nízkými náklady na cyklus, kdy množství čerpané vodní zásoby roste. V Evropě byla vystavěna první jednotka na této bázi ukládání energie již v roce 1890. Ve Spojených státech amerických je dnes nainstalováno již 38 výroben s dodávkou elektřiny dosahujících 19 GW. Nicméně požadují vhodný výběr místa, který je často velmi limitující, velké počáteční investiční náklady s dlouhou dobou výstavby, která dosahuje 7 až 8 let. Výroba elektřiny pomocí stlačování vzduchu je využívána mimo špičku (mimo dobu největší spotřeby energie). Když je pak v elektrické síti zapotřebí dodatečné elektrické energie, je stlačený vzduch vyhříván a tlačěn přes expanzní turbínu elektrického generátoru. Generátor je schopen jednotku spustit během 14 minut, což je rozdíl od jednotky využívající vodu, která je spuštěna po době 10 minut. Jedna z nejvýznamnějších jednotek byla vystavěna v Iowě v CAES. [4]

Pokud je médiem plynná látka, tak ji můžeme skladovat do nádob. Například plynových lahví, za pomoci kompresorů.

Mezi chemické systémy ukládání energie řadíme látky, které energii uvolňují následnou exotermní reakcí. Typickým příkladem může být tuk v lidském těle, ale také benzín v autě.

Nicméně za nejvýznamnější technologie využívající chemické systémy ukládání energie považujeme akumulátory, baterie, kondenzátory, palivové a galvanické články, čímž se zabývá kapitola 1.3.

Na obrázku 2 můžeme vidět srovnání specifické energie a měrného výkonu pro různé technologie s určitými zkratkami SMES = supravodivé magnetické ukládání energie, VRB = vanadium redox baterie, ZnBr=zinek-bromová baterie, NaS=sodík-síra baterie, TES=skladování tepelné energie.



Obrázek 2 Porovnání výkonnosti technologií v závislosti měrného výkonu na specifické energii [5]

1.2. Elektrochemické systémy ukládání energie

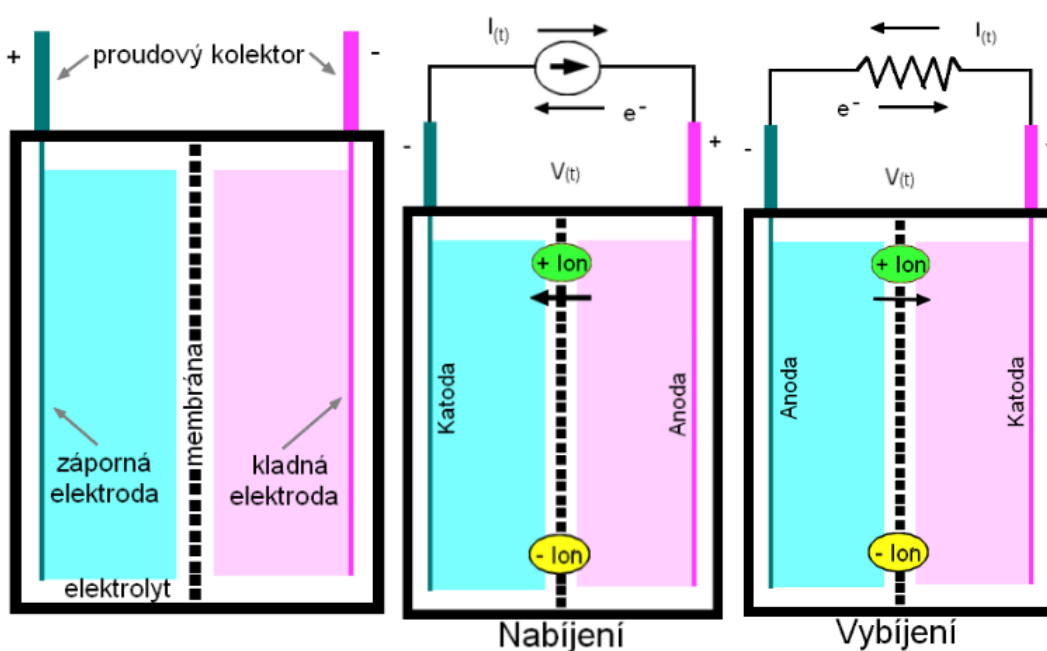
Velmi dynamicky se rozvíjející oblastí ukládání energie jsou elektrochemické články neboli baterie. Galvanické články jsou velmi účinné s vysokým obsahem energie vůči hmotnosti. Jsou často recyklovatelné a bezpečné, zdravotně nezávadné. Problémem je však cena a životnost. Tyto dva důvody jsou důsledkem omezení většího rozmachu použití baterií v aplikacích pro ukládání energie. Baterie jsou z hlediska aplikací malých (mobilní), středních (typicky HEV, Hybrid electric vehicle neboli hybridní elektrická vozidla), ale také velkých rozměrů (mřížkové).

Vědci se neustále snaží vyvinout baterie s nižšími náklady a delší životností. Baterie se v dnešní době stávají součástí běžného života, proto díky velkému množství může docházet ke snížení nákladů na výrobu.

1.3. Galvanický článek jako baterie

Galvanický článek je tvořen dvěma elektrodami ponořenými do elektrolytického roztoku. Elektrody jsou z pevného nebo pórovitého materiálu pro umožnění kontaktu s elektrolytem. Jednotlivé elektrodové prostory jsou odděleny membránou, která omezuje migraci kationtů a aniontů. Pokud nejsou elektrody propojeny do obvodu, neprobíhají zde žádné reakce. Při zapojení elektrod do obvodu dojde k pohybu iontů vlivem napětí článku. Anoda je elektroda zápornější, protože na ní probíhá oxidace. To znamená, že látka elektrony uvolňuje a odevzdává anodě, sama se tím oxiduje a získává kladný náboj. Katoda je elektrodou kladnější a probíhá na ní redukce. Elektroda elektrony odevzdává, sama se spotřebovává a získává kladnější náboj. Rozdíl hodnot napětí kladnější a zápornější elektrody tvoří elektromotorické napětí článku. Proud pak prochází opačným směrem elektronového toku. Pochod probíhá až do samotného vyčerpání elektronů.

Reakce v sekundárních, dobíjecích, bateriích jsou vratné, reverzibilní. Ionty se pohybují elektrolytem při migraci a difuzi. Migrace je způsobena přítomností elektrického pole, které je vygenerováno díky kladným a záporným elektrodám. Kladné ionty migrují k elektrodě záporné a záporné k elektrodě kladné. Difuze je způsobena koncentračním gradientem v elektrolytu. V období, kdy nevznikají žádné ionty, zbylé ionty rovnoměrně difundují volně po celé buňce. Pohyb iontů elektrolytem a pohyb elektronů vnějším obvodem umožňuje uvolňování a ukládání elektrické energie.

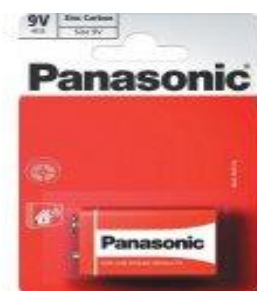


Obrázek 3 Obecné schéma baterie

Nejčastěji užívanými tvary baterií jsou pravoúhlý hranol a válcový tvar. Názorné ukázky vybraných komerčně vyráběných baterií můžeme vidět na obrázku 4, 5 a 6. [6], [7]



Obrázek 4 Panasonic baterie typu VRLA [8]



Obrázek 5 Panasonic baterie typu Ni-MH [9], [10]



Obrázek 6 Baterie typu Ni-MH v balíčku [11]

1.4. Elektrochemické vlastnosti

Podmínka elektroneutrality

Z hlediska makroskopického pro uzavřené systémy musí být vždy splněna podmínka elektroneutrality, což znamená, že je v systému vždy stejné množství kladných a záporných nábojů.

$$\sum_{\text{kationty}} c_i \cdot |z_i| = \sum_{\text{anionty}} c_i \cdot |z_i| \quad (1.1)$$

Kde c_i je aktuální/skutečná koncentrace iontů a z_i nábojové číslo iontu.

Elektrodotový potenciál

Potenciál, který vzniká na fázovém rozhraní elektroda/elektrolyt, se nazývá elektrodotový potenciál. Je samostatně neměřitelný, nicméně se dá určit změřením rozdílu potenciálů dvou elektrod zapojených do článku, kdy jedna z elektrod je měrná a druhá referenční. Hodnoty standardních elektrodotových potenciálů jsou srovnány vůči standardnímu potenciálu vodíkové elektrody (SHE), jehož hodnota byla defintoricky stanovena 0 V.

Nernstova rovnice

Nernstova rovnice určuje elektrochemický potenciál kovové elektrody I. druhu, který je vyjádřen ve voltech.

$$E = E_{M/M^{n+}}^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln a_{M^{n+}} \quad (1.2)$$

Kde $E_{M/M^{n+}}^0$ je standardní potenciál příslušné elektrody, $a_{M^{n+}}$ aktivita kovových iontů v roztoku ($a = \gamma \cdot c$, kde γ je aktivitní koeficient a c je koncentrace v mol.dm⁻³) a n je počet vyměněných elektronů mezi kovem a jeho kationtem v roztoku, T je teplota v kelvinech, R je plynová univerzální konstanta (8,324 J.K⁻¹.mol⁻¹) a F je Faradayova konstanta (96485 C.mol⁻¹).

Kapalinový potenciál = difúzní potenciál

Potenciál, který vzniká na rozhraní dvou roztoků elektrolytů, se nazývá kapalinový neboli difúzní potenciál. Tento potenciál se nevyskytuje v elektrodotových člancích, ale pouze v elektrolytových koncentračních a chemických člancích.

Elektromotorické napětí galvanického článku

Elektromotorické napětí článku (*EMN*) je měřitelná veličina, která je dána rozdílem potenciálů elektrod. Vypočítá se jako rozdíl potenciálů kladnější a zápornější elektrody, a proto je jeho hodnota vždy kladná.

$$EMN = E_{anody}^+ - E_{katody}^- > 0 \quad (1.3)$$

Článeková reakce

Je taková reakce, která vyjadřuje souhrnnou látkovou bilanci chemického děje v daném článku. Získáme ji sloučením poločlánekových reakcí, tedy oxidačního a redukčního procesu na jednotlivých elektrodách.

Změna Gibbsovy energie a rovnovážná konstanta reakce

Pro probíhající reakci v článku můžeme vypočítat změnu Gibbsovy energie pomocí slučovací Gibbsovy energie komponent článkové reakce, nebo pomocí experimentální či teoretické hodnoty elektromotorického napětí, Faradayovy konstanty (*F*) a celkového počtu přenesených elektronů (*n*).

$$\Delta G_r^0 = -n \cdot F \cdot EMN \quad (1.4)$$

Rovnovážná konstanta je veličina, která po dosažení chemické rovnováhy charakterizuje složení reakční směsi. Je-li hodnota konstanty mnohem větší než jedna, reakce probíhá ve prospěch produktů (vysoký obsah produktů). V opačném případě je po dosažení rovnováhy vyšší koncentrace výchozích látek. Hlavním využitím znalosti konstanty je plánování podmínek pro průmyslové stroje. Hodnotu rovnovážné konstanty lze určit mimo jiné výpočtem pomocí změny Gibbsovy energie reakce, teploty a molární plynové konstanty [12], [13]:

$$-\Delta G_r^0 = R \cdot T \cdot \ln K_r \quad (1.5)$$

Při znalosti rovnovážné konstanty článkové reakce můžeme úpravou předešlých vztahů určit teoretické elektromotorické napětí článku:

$$\Delta G_r^0(z \text{ EMN}) = \Delta G_r^0(z \text{ rovnovážné konstanty}) \quad (1.6)$$

$$n \cdot F \cdot EMN = R \cdot T \cdot \ln K_r \quad \rightarrow \quad EMN = \frac{R \cdot T \cdot \ln K_r}{n \cdot F} \quad (1.7)$$

1.5.Fyzikální vlastnosti

Kapacita baterie

Kapacita baterie udává množství elektrického náboje s jednotkovým elektrickým potenciálem, který je schopna baterie pohltit. Jednotkou je miliampérhodina ($mA.h$). [14]

Výkon

Výkon je fyzikální veličina, která vyjadřuje množství práce vykonané za jednotku času:

$$P = \frac{\Delta W}{\Delta t} \quad (1.8)$$

Kdy ΔW vyjadřuje vykonanou práci v joulech (J) a Δt čas v sekundách (s). Veličinou výkonu je pak watt (W) neboli $J.s^{-1}$. Nicméně jeden watt je velmi malý výkon, proto se v praxi nejčastěji setkáváme s výkony v rádu kilowatt (kW).

Příkon

Příkon je fyzikální veličina, která vyjadřuje podíl dodané energie ΔE v joulech přístroji za časové rozmezí Δt , kdy do přístroje dodáváme energii.

$$P_0 = \frac{\Delta E}{\Delta t} \quad (1.9)$$

Účinnost

Účinnost je podíl výkonu a příkonu a udává procentuální efektivnost přístroje neboli jak velké množství příkonu je schopno přejít na výkon užitečný (což je výkon použitý pro potřebnou činnost). Účinnost je veličina závislá na mnoha parametrech, jako je například stavba přístroje, druh materiálu a na jiných vlastnostech.

$$\eta = \frac{P}{P_0} \quad (1.10)$$

Účinnost je bezrozměrná veličina, kterou často násobíme stem pro získání hodnot v procentech.

Impedance

Impedance je veličina, která za střídavého (harmonického) elektrického proudu popisuje zdánlivý odpor součástky a fázový posun napětí při dané frekvenci. [15]

1.6. Galvanické články užívané v automobilovém průmyslu

1.6.1. Lead-acid (olovnato-kyselinová baterie) = olověný akumulátor

Lead-acid baterie patřily k prvním bateriím minulého století (kdy absolutně ovládly největší podíl na trhu). Dnes udržuje přibližně 45 % trhu s bateriemi. Důvodem rozsáhlého podílu na trhu je jejich použití jako startovacích, osvětlovacích a zapalovacích baterií (SLI) v automobilech, nákladních automobilech a autobusech. Dále jsou vhodnou variantou pro aplikace HEV a skladování energie, vzhledem k jejich poměrně vysoké účinnosti v okruhu 75-80 %.

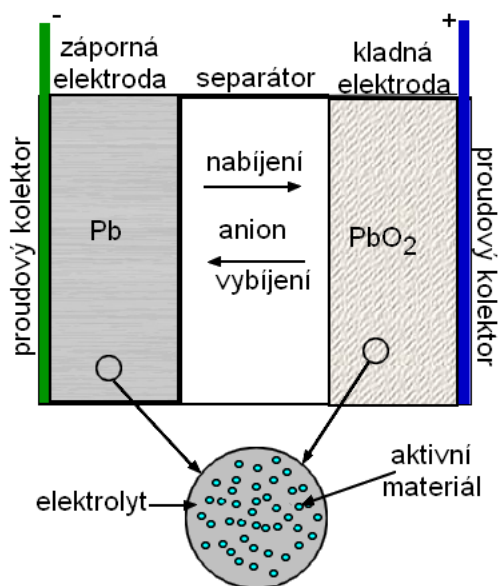
Výhodou olověných baterií je cena a rozšířenost užití. Problémem je však náročná údržba a menší životnost způsobená nemožností recyklace iontů olova.

Baterie VRLA (Valve regulated lead acid neboli bezúdržbový ventilem řízený olověný akumulátor) je moderním typem baterie Pb-kyselinových, které imobilizují elektrolyt, buď vysoce porézními a absorpčními rohožemi, nebo dýmavým gelovým silikátem.

Obrázek 7 zobrazuje schematický diagram bateriové buňky VRLA složené z kladné a záporné elektrody se separátorem, který působí jako elektronický izolátor. Všechny tři komponenty jsou porézní. Jsou buď zcela, nebo alespoň částečně naplněny elektrolytem (kapalným či pevným).

Obrázek 8 znázorňuje baterii typu VRLA, která využívá separátorů desek s adsorbovanými skleněnými rohožemi (neboli AGM = adsorbed glass mat), které zabraňují vytečení elektrolytu. Jsou často využívány pro automobily s nadstandardní elektrickou výbavou a automobily využívající systém start&stop (při němž se za jednu jízdu opakovaně startuje vozidlo).

Elektrolyt je elektronový izolátor, ale dobrý vodič iontových složek uvnitř buněk. V případě, že je buňka přetížena nebo přeplňována, může být přítomna i plynná fáze. Tvorba plynné fáze je vedlejší reakcí, která není žádoucí a může vést k nebezpečným podmínkám a mimo jiné ke snížení životnosti baterie.

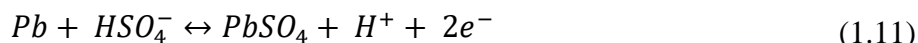


Obrázek 7 Schématické znázornění bateriové buňky typu VRLA



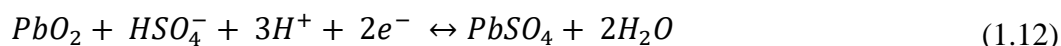
Obrázek 8 Baterie typu VRLA, značka ODYSSEY [16]

Elektrochemické reakce, které jsou reverzibilní, u obou elektrod umožňují nabíjení a vybíjení baterie. Kladná elektroda je potažena oxidem olovnatým (PbO_2) a záporná elektroda je vyrobena z olova (Pb). Kyselina sírová (H_2SO_4), která je zředěná vodou (H_2O), působí jako elektrolyt a disociuje ve vodě na kladné vodíkové ionty (H^+) a záporné ionty hydrogen síranové (HSO_4^-). Na záporné elektrodě reaguje olovo se záporným iontem hydrogen síranu, čímž se během vybíjení získá síran olovnatý ($PbSO_4$), iont H^+ a dva elektrony (e^-).



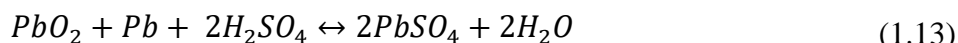
Nabíjecí reakce je znázorněna směrem doprava, kdy elektrony procházejí napájecím obvodem. Kladné vodíkové ionty difundují přes separátor ke katodě. Změnou směru reakce dochází ke znovu utváření olova z $PbSO_4$.

Na kladné elektrodě se uvolňuje PbO_2 reagující s jedním iontem HSO_4^- , třemi H^+ ionty. Tyto ionty difundují ze záporné elektrody s dvěma elektrony z vnějšího obvodu za vzniku $PbSO_4$ a dvou molekul H_2O :



Hodnota napětí článku pro danou reakci baterie závisí na materiálu anody a katody. Záporná olovená elektroda má potenciál $-0,3 V$ vzhledem k standardu vodíkové elektrody. Kladná PbO_2 elektroda má potenciál $1,6 V$ ve vztahu ke standardní vodíkové elektrodě. Celkové napětí oloveného akumulátoru je tedy teoreticky $1,9 V$.

Úhrnná reakce:



Za určitých provozních podmínek jsou reakce v rovnicích (1.11), (1.12) a (1.13) doplněny vedlejšími reakcemi nebo jinými procesy, které mohou snížit účinnost buňky nebo způsobit dlouhodobou degradaci materiálu. Nejvíce nežádoucí jsou procesy, které ničí baterii a snižují její životnost. Z těchto důvodů se musí provozní podmínky upravit tak, aby tyto nežádoucí procesy neprobíhaly. [6], [7]

Životnost baterie se řídí těmito procesy:

- **Koroze:** Kladná elektroda, která je z olova, je pokryta tenkou vrstvou oxidu olovnatého. Materiál olova však může být korodován díky roztoku H_2SO_4 , čímž se také zvyšuje odpor kladné elektrody.
- **Vyvíjení plynu:** Během přetížení se vodík vyvíjí na záporné elektrodě a kyslík na kladné elektrodě. Vývin těchto plynů způsobuje tlak uvnitř akumulátoru. Při zvýšení tlaku dochází k otevření ventilu (v bateriích VRLA) a dojde k uvolnění plynů. To však představuje trvalou ztrátu vody, což vede k vysušení separátoru a zvýšení koncentrace kyseliny sírové.
- **Sulfatace:** Vybíjení baterie způsobuje tvorbu krystalů $PbSO_4$ na obou elektrodách. Při nabíjení jsou krystalky převedeny zpět na daný aktivní materiál. Pokud však zůstává síra ve formě krystalků po nabití, tak to sníží kapacitu baterie. Tento stav nastává s největší pravděpodobností při zvýšených teplotách v částečně nabitých (tzv. nízkonapětových) buňkách. Tyto buňky buď pracují při velmi nízké rychlosti vybíjení po dlouhou dobu, nebo v nečinných buňkách. Záporná elektroda je více náchylná k sulfataci, na rozdíl od elektrody kladné.
- **Metalizační separátor:** Podle výrazů (1.11) a (1.12) se jak během reakce na anodě, tak i reakce na katodě kyselina spotřebovává a vzniká sraženina $PbSO_4$. Pokud koncentrace kyseliny klesne pod určitou mez, sraženina může naplnit póry separátoru a během nabíjení se může přeměnit na dendritické kovové olovo, což může způsobit zkrat skrz separátor.

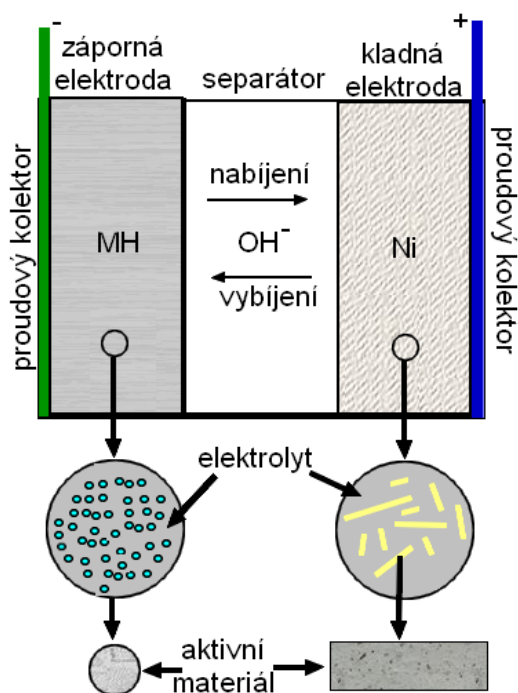
1.6.2. Nikl-metal hydridový akumulátor

Systém Nikl-metal hydridový akumulátor (dále jen Ni-Cd) byl poprvé užit na Aljašce v roce 2003. Poskytl střídavý proud o výkonu 27 MW na krátkou dobu (přibližně 15 minut).

Baterie tohoto typu mají velmi dobrou životnost, kapacitu a vcelku rychlé dobíjení. Oproti typu VRLA tato baterie disponuje vyšším výkonem, avšak má i vyšší výrobní náklady. Velkou nevýhodou je poměrně rychlé samovolné vybíjení bez zatížení, náchylnost na přetížení a také to, že kadmium je toxická látka považována pro životní prostředí jako nebezpečná.

Akumulátor byl použit v aplikacích HEV, například v automobilu Toyota Prius. [16]

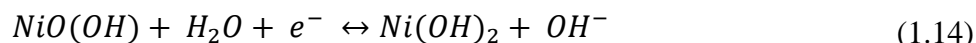
Obrázek 9 ukazuje schematický diagram Ni-MH buněk. Kladná elektroda je převážně z hydroxidu nikelnatého a záporná elektroda je složena ze slitin niklu (nebo také ze zinku, železa, hydroxidu kovu a kadmia), díky kterým se odlučuje vodík. Buňka obsahuje elektricky izolující odlučovač, alkalický elektrolyt (například roztok hydroxidu draselného KOH) a kovové pouzdro.



Obrázek 9 Schématický diagram Ni-MH buňky

U cylindrických Ni-MH baterií jsou kladné a záporné elektrody oddělené separátorem, navinuty do cívky a vloženy do pouzdra. Jako prismatický tvar se baterie tvoří pomocí stohování a propojení více článků.

Během vybíjení se na kladné elektrodě redukcí tvoří hydroxid nikelnatý, kdy elektrony a hydroxidové ionty procházejí separátorem. Nabíjení probíhá směrem doleva, vybíjení směrem opačným.



Na kladné elektrodě se utváří oxidací kovová slitina. Nabíjení a vybíjení probíhají stejným směrem jako v předchozí rovnici.



Anoda se nabíjí na potenciál -0,83 V a katoda se nabíjí na potenciál 0,52 V vůči standardní vodíkové elektrodě (SHE). Teoretické napětí článku pak činí 1,35 V.

Celková reakce:



Životnost baterie je především dána kapacitou. Snižování kapacity je značně ovlivněno reakcemi probíhajícími na záporné elektrodě. [17]

Mezi nejčastější nežádoucí pochody patří:

- Hydrolýza probíhající reakcí:



Tato reakce způsobuje vysušení buněk, z důvodu úbytku vody. Tím se zvýší vnitřní odpor buňky a koncentrace elektrolytu.

- Koroze snižuje podíl aktivního materiálu (vhodného pro absorpci vodíku) na záporné elektrodě, čímž posune kapacitní bilanci ke kladné elektrodě.

Může také docházet k částečnému vypařování vody až trvalé ztrátě vody. Tato situace nastává, když se na záporné elektrodě vyvíjí vodík, přičemž by se měl vyvíjet kyslík na elektrodě kladné.



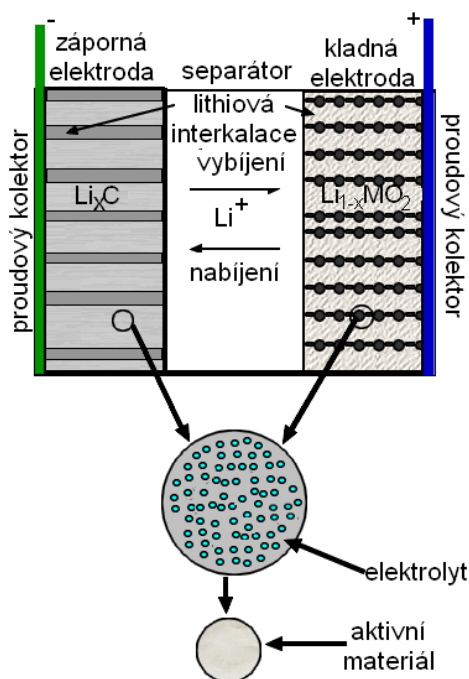
Přebytečný vodík nemůže být důsledkem těchto procesů absorbován v aktivním materiálu a způsobí zvýšení tlaku v buňce. Urychlení koroze a zvýšená ztráta vody může být způsobena vysokoteplotním provozem.

Opotřebení akumulátoru je způsobeno poklesem množství aktivních látek, které roste s častějším používáním baterie. Současně reakcí (1.17) dochází ve vývoji H_2 , který způsobuje expanzi mřížky, což ohrožuje vlastní konstrukci baterie.

1.6.3. Lithium-iontové baterie (Li-ion)

Li-ion baterie na trhu zaujímají poměrně větší část, neboť mají vysokou energetickou hustotu. Mohou dosahovat výkonu až několika řádů *MW* (což bylo vyvinuto především pro mobilní elektronické a automobilové aplikace). Díky této vlastnosti jsou využívány pro mnohé aplikace, které mají určité nároky na hmotnost a objem (např. HEV). Baterie mají dlouhou životnost, více jak 500 cyklů, a nízké samovybití, méně než 10 % za měsíc. Problém, který limitoval širší využití Li-iontových baterií, byly vysoké počáteční náklady. Nicméně v dnešní době dochází již ke snižování nákladů.

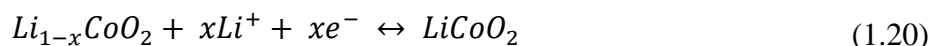
Obrázek 10 schematicky znázorňuje diagram Li-iontové buňky. Záporná elektroda je tvořena karbidem lithným (LiC), kladná elektroda je tvořena oxidy přechodných kovů a lithia (LiMO_2 , kde M znamená kov, např. Co).



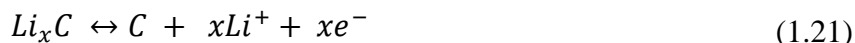
Obrázek 10 Schématické znázornění Li-ion buňky

Na koncích článků jsou aktivní materiály obou elektrod propojeny s kolektory proudu. Jsou elektricky izolované mikroporézním polymerním separátorem nebo gelovým polymerem. Gelově – polymerní nebo tekuté elektrolyty umožňují difuzi iontů lithia mezi kladnou a zápornou elektrodou. Lithium se odlučuje či vkládá od aktivních látek interkalačním procesem (což je proces, při kterém je iont či molekula umístěna do jiné mřížky).

Během nabíjení se v kladné elektrodě aktivní látka oxiduje a ionty lithia se odebírají postupně.



V záporné elektrodě se během nabíjení aktivní materiál redukuje a ionty lithia, které migrují z kladné elektrody přes elektrolyt a separátor, vstupují do dalších reakcí.



Vybíjení baterie probíhá v obou reakcích zleva doprava. Teoretické napětí článku pak činí 4,1 V, což je mnohem větší než napětí dvou předešlých typů baterie.

Kapacita baterie se časem snižuje z důvodu degradace elektrolytu a kladných a záporných elektrod. Výkon baterie je dosahován především díky zvýšení vnitřního odporu nebo impedance (elektrického odporu smyčky). Nicméně vnitřní odpor způsobuje ohmické ztráty, snižuje energii, vytváří teplo a urychluje stárnutí buněk. Degradace baterie je ovlivněna komplexně. Závisí i na chemismu, konstrukci a výrobě buněk. [18]

Na záporné elektrodě se často vyskytují mechanismy stárnutí: [19]

- Růst vrstvy pevného elektrolytu (SEI): Vrstva pevného elektrolytu narůstá na záporné elektrodě, čímž dochází ke zvýšení impedance. Vrstvy se tvoří na počátku cyklu a během cyklu narůstají především při vyšších teplotách. Vrstva SEI strhává lithium.
- Lithiová koroze: Záporná elektroda s aktivním materiálem lithia časem koroduje, což snižuje kapacitu v důsledku ireverzibilní ztráty mobilního lithia.
- Kontaktní ztráta: Utvořená vrstva SEI se odloučí od záporné elektrody. Tím dojde ke ztrátě kontaktů a zvýšení impedance buněk.
- Lithiové pokovování: Při nízkých teplotách, vysoké rychlosti nabíjení a nízkém napětí článku dochází k nevratné ztrátě cirkulujících iontů lithia z kovových lithiových desek.

Jedny z posledních studií ukázaly důvod vzrůstu impedance a kapacity. Toto je pravděpodobně způsobeno procesem probíhajícím na kladné elektrodě při jednom cyklu. Na kladné elektrodě se utváří pasivační vrstva, která se zahušťuje a způsobuje nárůst impedance a snížení výkonu během probíhajícího cyklu. [20]

1.7. Další typy baterií užívané v elektrických vozidlech

1.7.1. Elektrochemické dvouvrstvé kondenzátory

Elektrochemické dvouvrstvé kondenzátory jsou buňky s vysokou hustotou energie velmi podobné bateriím, známé také jako super či ultra kondenzátory. Hlavním rozdílem je však to, že kondenzátor ukládá elektrickou energii, zatímco baterie ukládá energii chemickou. U kondenzátorů je však kratší doba vybíjení než u baterie.

U kondenzátorů se energie ukládá pomocí separace náboje mezi elektrodami. Kondenzátor má stejně jako baterie 2 elektrody, membránu (separátor) a elektrolyt. Rozdíl je v mikroporézním materiálu, který díky své struktuře zvyšuje plochu. Membrána musí být propustná pro ionty v elektrolytu, kterým často bývá organická či anorganická tekutina. Napětí článku pro anorganický elektrolyt je 1 V, naproti organickému, kdy napětí činí 3 V.

1.7.2. Vysokoteplotní baterie s roztavenou solí

Nejznámějším typem vysokoteplotních baterií s roztavenou solí je uspořádání „ZEBRA“. Tyto baterie užívají jako elektrolyt β - Al_2O_3 pro oddělení roztaveného sodíku (anody) a halogenidu kovu (katody). Katoda dále obsahuje roztavený sekundární elektrolyt NaAlCl_4 , který umožňuje rychlý přesun sodných iontů uvnitř katodové struktury.

Teplota, při které baterie pracuje, je v rozmezí 200-700°C.

Celková úhrnná reakce při teplotě 300 °C.



Baterie má z hlediska užití v elektrických vozidlech velký potenciál, nicméně vysoká provozní teplota snižuje širší užití z důvodu bezpečnosti (během jízdy může být baterie narušena), a to i tehdy, kdy je zabudována do termo boxu.

1.7.3. Baterie kovových iontů

Baterie kovových iontů pracují na stejném principu jako Li-ion. Teoretická kapacita se vztahuje k počtu elektronů zapojených do redoxní reakce. Praktická kapacita pak závisí na množství pohyblivých iontů, které migrují pevným elektrolytem v obou směrech během procesů nabíjení nebo vybíjení. Napětí baterie je pak limitováno rychlostí difuze iontů elektrolytem, která závisí především na teplotě a je tedy dána provozními a jízdními podmínkami. [6], [7], [21]

1.7.4. **Li-S baterie (=lithium-sírová baterie)**

Aktuální výzkum v oblasti Li-ion baterií provádí i Tomáš Kazda a kol. z VUT v Brně. Výsledkem jejich práce je vývoj nového typu baterií s obsahem lithia, tzv. Li-S baterie. Tyto baterie patří mezi nejslibnější typy používaných v automobilovém průmyslu. Na rozdíl od standardních Li-ion baterií, které pracují na principu interkalačního procesu, pracují Li-S baterie na principu konverze. Během nabíjení/vybíjení baterie dochází k tvorbě nových chemických sloučenin. Aktivním materiálem katody je síra, která dosahuje kapacity 1672 mA.h.g^{-1} a potenciálu $2,2 \text{ V}$ (vůči Li elektrodě). V porovnání s klasickými Li-ion bateriemi dosahuje Li-S baterie trojnásobné energetické hustoty až 500 W.h.kg^{-1} .

Na katodě se během vybíjení tvoří meziprodukty, například polysulfidy, které se rozpouští v elektrolytu během nabíjení/vybíjení. Aktivní síra se během cyklu ztrácí. Pro lepší vlastnosti (např. výkon) baterie se kombinuje síra s vodivým materiálem, který utvoří kompozit. Kompozit může být S-C se sazemí nebo jiným uhlíkovým nanomateriálem (nanotrubicí).

Li-S baterie dosahuje vysokých hodnot kapacity ($1140\text{-}1167 \text{ mA.h.g}^{-1}$ síry) a vysoké hustoty energie. Je ekologická (obsahuje pouze oxid siřičitý a oxid uhličitý) a má nízké náklady. Nevýhodou baterie je špatná pohyblivost iontů a životnost. [22]

1.8. Praktické využití Li-ion baterií v automobilovém průmyslu

1.8.1. Hlavní typy elektrických vozidel

Celoelektrické vozy (EV)

Celoelektrické vozy jsou nejjednodušší typy elektrických vozidel, neboť využívají pouze jednoho zdroje. Tím je baterie. Máme dva druhy EV. Prvním typem je „Battery electric vehicles“ (BEV), které je poháněné pouze baterií. Druhým typem je „Pure electric vehicles“ (PEV), která využívají jako zdroje elektrické energie palivové články.

Hybridní elektrické vozy (HEV)

Typ hybridních elektrických vozidel je založen na principu dvou a více druhů zdrojů energie, přičemž jedním z nich je elektrický. Energie, která se utváří při brzdění, je regenerována a ukládá se do baterie. To dělá baterií velmi efektivní z hlediska celkové energetické účinnosti. Klíčovým faktorem HEV vozidla je vzájemná interakce dvou různých zdrojů energie.

Hybridní vozy s možností napojení na elektrickou síť (PHEV)

PHEV vozidla jsou kombinací EV a HEV vozidla. Hlavním klíčem úspěchu je schopnost nabití energie externě s delším energetickým rozsahem než HEV a zároveň delším rychlostním rozsahem a dojezdovou vzdáleností jízdy než u EV. [23]

1.8.2. Významná elektrická vozidla

Tesla Roadster

Automobil Tesla Roadster, obrázek číslo 11, překvapil řadu velkých automobilek díky svému novému motoru, neboť tvořil velmi účinné a vysoce výkonné lithium-iontové vozidlo na rozvíjejícím se na trhu s hybridními automobily. Od této chvíle konstruktéři vyvinuli tzv. „zlatý standard“ elektrických vozů. Tesla Roadster se proto stala velkým vzorem stylu a hlavním oponentem stereotypu elektrických vozidel, která byla větší, pomalejší a méně výkonná.



Obrázek 11 Tesla Roadster [24]

Nicméně problémem stále zůstávala vysoká cena, která činila 109 000 USD (americké dolary). Společnost v Kalifornii se ji snažila snížit, aby bylo auto přístupnější pro širší sociální skupinu lidí. Tento elektrický vůz byl často považován za symbol stylu a prestiže, a ne jako znamení ekologičnosti.

Výhodou tohoto typu je bezkonkurenční výkon EV, kdy za jedno nabití ujede až 200 mil a dosah rychlosti je z 0 na 100 za 3,7 sekundy. Nevýhodou tohoto typu je vysoká cena překračující stanovené rozpočty a pouze 2 místa v automobilu.

Nissan Leaf

Hlavní charakteristiku elektrického automobilu Nissan Leaf, na obrázku číslo 12, symbolizovali se sloganem: „První, ekologicky šetrné, cenově dostupné rodinné elektrické vozidlo.“ Tento pětidveřový hatchback se zcela hodí do rodinného života, neboť cenová hladina neodpovídá pouze dostupnosti milionářům. Základní cena vozidla činila 32 780 USD i přes úřední nesouhlasy.



Obrázek 12 Nissan Leaf [25]

Problémy s dodatečnými náklady a obavami z výkonu v chladném počasí se snažil výrobce vyvážit dojezdem až 100 mil a prostornými zadními sedadly pro každodenní dojíždění.

Auto se pro kolemjdoucí jeví jako normální osobní vozidlo, které na silnici nepůsobilo mimořádně. Nicméně je elektrické.

V roce 2012 dosáhly značného nárůstu poptávky na trhu a došlo k velkému rozmachu z hlediska dodávek do různých států.

Velkou výhodou je cenová dostupnost, praktičnost, užití solárního panelu namontovaného na spoileru, který pomáhá nabíjet automobil v případě potřeby.

Nevýhodou zůstává malá rozšířenost produktu a problém ohledně designu a ceny baterie.

Chevrolet (Chevy) Volt

Chevrolet Volt, na obrázku číslo 13, se začal vyrábět začátkem roku 2010 a do prodeje šel ke konci roku 2012.



Obrázek 13 Chevrolet Volt [26]

Z počátku byl Chevy Volt velmi kritizován kvůli motoru, dokonce i v dokumentu „Kdo zabil elektrický vůz“. Nicméně v roce 2011 získal i přes velkou kritiku cenu za motor roku v soutěži Motor Trend, díky kterému měl úspěšný start na trhu. Volt je hybridní automobil, kombinující pohon pomocí baterie a benzínového motoru. Automobil je koncipován jako elektrické vozidlo pro prvních 40 kilometrů, což je vhodné třeba pro cesty po městě, na nákup, krátké trasy. Po dosažení 40. kilometru, kdy se elektrická baterie vyčerpá, se přepne na motor poháněný benzínem. Udržuje náboj v baterii, čímž je považován za jeden z nejúčinnějších hybridů

na silnici. Proto je vhodnou variantou pro skeptiky vůči elektrickým vozidlům. Toto uspořádání motoru zvyšuje pomyslnou hodnotu auta, neboť je vhodné, jak pro krátké tratě, tak dlouhé.

Výhodou automobilu je dobrá dostupnost a celková dojezdová vzdálenost okolo 300 mil.

Nevýhodou automobilu je, že není zcela elektrické, tudíž není tolik ekologické jako celo-EV. Dále má pouze 4 sedadla místo 5. Oproti jiným hybridním automobilům, při užití benzínu, je drahé.

BYO-EV (By Your Own – sestavte si vlastní vůz)

BYO elektrické vozidlo, na obrázku číslo 14, je atypickým prototypem. Je to spíše projekt. Malé firmy se snaží složit EV z různých náhradních dílů a baterií různých automobilů. Tento koncept vznikl z nedostupnosti EV na trhu. Na internetu existuje řada stránek s fóry stavitelů, jako je například stránka DIYelectriccar.com s 20 000 členy, nebo televizní show o těchto automobilech s názvem EVTV.



Obrázek 14 BYO [27]

Výkon, rychlost a jiné vlastnosti jsou omezeny pouze množstvím peněz a časem, které je člověk ochoten vložit do projektu.

Firmy provádí řadu výzkumných prací a testů. Často využívají i napájení přes olověné akumulátory či lithium-iontových baterie. Výzkumné práce jsou nenáročné na mechaniku, nicméně velmi náročné na čas. Výhodou je tedy, že není nutné mít velké znalosti v oblasti

mechaniky. Nevýhodou je časová náročnost a omezená zákaznická podpora s ohledem na individuální sestavení vozidla dle potřeb spotřebitele.

Dvojkolky

Dvojkolky (obrázek 15), mopedy, koloběžky a motocykly (obrázek 16), jsou vhodnou variantou pro lidi, kteří nemají peníze na plnohodnotné EV a chtějí elektrický stroj. Jsou vhodnou volbou, jak podpořit EV a zároveň jednat více ekologicky.

Nadšenci, kteří si sestavují dvojkolky, jsou již schopni sestavit vozidlo, které přesahuje rychlost 100 mph (míle za hodinu), a ne pouze 60 mph, jak tomu bylo roky zpět.

Elektrické koloběžky dosahují rychlostí okolo 15–25 mph s dojezdovou vzdáleností 50 mil na jedno nabití. Jsou levné a podobají se skútrům. Řada z nich vypadá i jako staromódní kolo s pedálem a řetězem.



Obrázek 15 Dvojkolka [28]



Obrázek 16 Motocykl [29]

EV-motocykly mají nízkou cenu, kdy za dva nebo tři motocykly bychom dosáhli hodnoty nákladů jednoho automobilu LEAF či Volt. Velkou výhodou je vysoká variabilita elektrického vozidla a extrémně nízké náklady vůči elektrickému automobilu. Nevýhodou však zůstává nižší rychlost a dojezdová vzdálenost vůči běžným mopedům a motocyklům. [30]

1.9. Aktuální stav výzkumu v oblasti Li-ion baterií

1.9.1. Aktuální stav výzkumu do roku 2017

Aktuální stav výzkumu do roku 2017 Li-ion baterií shrnuje přehledný článek Zubi G. a kolektivu. Komerční baterie jsou pojmenovány dle zdroje lithia iontů v katodě, protože to je hlavní prvek vlastnosti buňky.

Katoda obsahuje zdroj lithia, nejčastěji podvojně oxidy lithia a jiného kovu: oxid kobaltu a lithia (LCO), oxid manganu a lithia (LMO), oxid nikelnatý, nikl-kobalt oxid hlinitý (NMC) a fosforečnan železnato-lithný (LFP), které poskytují vhodné vlastnosti baterie. Sloučeniny poskytují vyšší impedanci než kovové lithium (to je způsobeno nižší vodivostí a rozdílnými koeficienty). Katoda je nalepena na hliníkové fólii a je tvarována pomocí rozpouštědla (např. N-methyl-2-pyrrolidin) a pojiva (např. polyvinylidenfluorid).

Jako anoda se nejčastěji používá grafit, nicméně někteří výrobci užívají titanitan lithný (LTO, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). Anoda je nalepená na měděné fólii v anodovém pouzdře a pro tvarování se užívají rozpouštědla a pojiva. Hliníková fólie katody a měděná fólie anody jsou vedeny ke svorkám článku baterie. Směs lithné soli (například směsný fluorid lithia a fosforu (LiPF_6), chloristan lithný (LiClO_4), směsné fluoridy arsenu a lithia (LiAsF_6)) a organických rozpouštědel (například ethyl-methylkarbonát, dimethylkarbonát, diethylkarbonát, propylenkarbonát a ethylenkarbonát), slouží v baterii jako elektrolyt. Rozpouštědlo slouží k lepší mobilitě iontů lithia, čímž určuje výkon baterie. K zabránění úniku elektrolytu se používá gelový elektrolyt, který vzniká smícháním elektrolytu a gelového prekurzoru (např. polyethylenoxid, polyakrylonitril, polyvinylidenfluorid nebo polymethylmethakrylát). Baterie obsahuje separátor, jehož nejčastějším materiálem je polyethylen či polypropylen.

Aktuální nabídka Li-iontových baterií má velmi široký rozsah energie, přibližně od 90 do 250 Wh.kg^{-1} .

Významným kritériem úspěchu je ukazatel životnosti, kdy hranice této podmínky je 80 % počátečních hodnot. Proto je kladen velký důraz na rozvoj životnosti baterie. V dnešní době dosahují poslední typy baterií 500-2000 kompletních cyklů, což dosahuje životnosti několika let.

V tabulce číslo 1 můžeme vidět porovnání nejvýznamnějších typů baterií s typickými vlastnostmi.

Tabulka 1 Porovnání hlavních typů Li-ion baterií

typ baterie	katoda	anoda	životnost (počet cyklů)	specifický energie (Wh/kg)
LFP	LiFePO ₄	grafit	2 000	90-140
LCO	LiCoO	LiCoO ₂	500 - 1 000	150-190
LMO	LiMn ₂ O ₄	LiCoO ₂	1 000 - 1 500	100-140
NCA	80% Ni, 15% Co, 5% C	LiNiCoAlO ₂	1 000 - 1 500	200-250
NMC	LiNiMnCoO ₂	grafit	1 000 - 2 000	140-200

LFP baterie je tepelně stabilnější, oxid se rozkládá při vyšších teplotách než například LCO. LFP baterie dokáže udržet konstantní napětí v daném rozsahu, čímž je zaručen konstantní výkon. Specifická vodivost dosahuje nižších hodnot, což činí baterii méně praktickou. Používá se především v elektrických jízdních kolech.

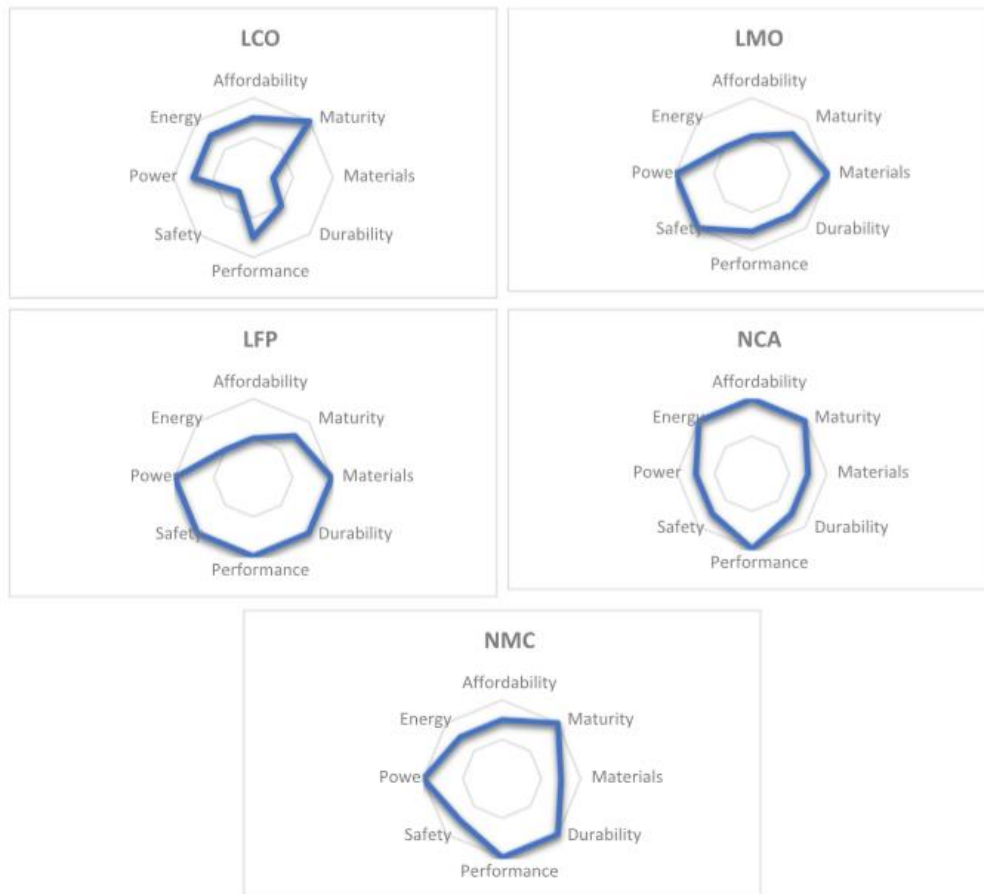
Baterie LCO má vysokou specifickou energii, ale dosahuje nižší životnosti. Obsahuje tepelně nestálý oxid kobaltnatý, který již při 150 °C způsobuje tepelný únik. Baterie se užívala především v letectví, jako pomocný spouštěcí a zálohovací výkon běhu letu, především v letadle Boeing 787 Dreamliner od roku 2011. Prodej však klesl po roce 2013, kdy došlo k selhání baterie, včetně tepelného úniku.

Baterie typu LMO obsahuje katodu, která utváří trojrozměrnou spinelovou spirálu a snižuje tím vnitřní odpor, díky čemuž podporuje proud na elektrodě. Katoda může být kombinována s grafitem a anoda se může kombinovat s typem LTO. Baterie má delší životnosti než LCO. Vyšší tepelná stabilita oxidu manganického zaručuje bezpečnost baterie, kdy nárůst teploty nastává až po překročení hranice 250°C.

NCA baterie obsahuje přesně stanovený poměr niklu, kobaltu a uhlíku. Tento typ baterie používá firma Tesla.

NMC baterie ve srovnání s NCA baterií má nižší specifickou energii, ale dosahuje vyšších počtů cyklů. Podíl látek v katodě se liší dle vlastností akumulátoru a umožňuje tím tvorbu baterie dle specifické aplikace. Pokud baterie obsahuje větší podíl niklu, zvýší se energetický aspekt, pokud však zvýšíme podíl manganu, zvýší se specifický výkon. Baterie se na trhu pohybuje již od roku 2004. V dnešní době již dominuje v automobilech EV a PHEV, přenosné elektronice, zdravotnických prostředcích a elektrickém nářadí.

Na obrázku 17 můžeme vidět diagramy jednotlivých typů Li-ion baterií, na kterých jsou schematicky vyznačeny poměry hodnot zásadních vlastností těchto typů baterií, jako je dostupnost baterie (affordability), specifická energie (energy), energie (power), bezpečnost (safety), výkon (performance), životnost (durability), dostupnost materiálů (materials), splatnost baterie z hlediska počátečních nákladů (maturity).



Obrázek 17 Diagram typů baterií s významnými vlastnostmi

Nejvýhodnější variantou z hlediska všech vlastností je baterie typu NCA, která vyniká rozšířeností aplikace, velmi dobrou energií, splatností (z hlediska počátečních nákladů) a výkonem. Méně výhodnou baterií je typ LCO, který sice dosahuje dobrých hodnot z hlediska fyzikálních vlastností, ale dosahuje velmi malé bezpečnosti. [5]

1.9.2. Možnosti praktických aplikací Li-ion bateriích

Všeobecná aplikace Li-ion baterií

Možnosti aplikace Li-ion baterií jsou velmi široké. Největším trhem, na kterém se technologie Li-ion baterií uplatňuje, je silniční přeprava, dále se pak používají pro pohon přenosných elektromotorů, především v oblasti kosmického výzkumu a letectví. Významnou oblastí uplatnění Li-ion baterií jsou informační technologie (baterie pro např. mobilní telefony, notebooky, ale i satelity). K velkému posunu došlo v uplatnění Li-ion baterií ve zdravotnických pomůckách a prostředcích, protože disponují vlastnostmi jako je spolehlivost a miniaturnost. Mimo jiné jsou to hermeticky uzavřené dobíjecí zdroje energie pro přístroje na implantaci. Užívají se také jako zdroj elektřiny pro světla, u rádio-řízených hraček, v bezdrátových vysavačích a v solárních LED systémech.

Přenosné elektronické přístroje

Nejčastějším využitím v oblasti elektronických přístrojů jsou mobilní a bezdrátové telefony, tablety, notebooky, digitální fotoaparáty, videokamery, MP3 přehrávače, hračky a videohry. Celosvětový trh neustále roste a pravděpodobně poroste i nadále. V současné době využívá smartphony neboli chytré telefony 33 % populace. V jižní Koreji dosahuje toto číslo až 88 %, na rozdíl od zemí subsaharské Afriky, kde rozšířenost chytrých telefonů činí 10 %.

Hlavním požadavkem spotřebitelů je malá velikost zařízení, kratší doba dobíjení a delší životnost baterie. Od roku 2014 Li-iontové baterie vévodí trhu s mobilními zařízeními. Kapacita baterie je obvykle v rozmezí 15-35 Wh (např. Samsung Galaxy s 15 Wh a 21 Wh, Sony Xperia s 22 Wh, iPad Air s 26 Wh a Lenovo jóga s nominální kapacitou baterie 32 Wh).

Nejvíce dominantní baterií typu Li-ion u přenosných elektronických zařízení je baterie typu LCO, což je baterie s oxidem kobaltu a lithia jako materiálem katody. Vyniká technologickou zralostí, kompaktností a nízkou mírou samovybíjení. Proto ji využívají firmy jako Lenovo, Acer, Dell, HP, Toshiba a je i v iPhone 6 plus. Využívaným typem je i baterie se směsným oxidem niklu a kobaltu (NMC), kde se musí dodržovat pevně stanovené poměry množství kovů (Ni, Co, Mn), čímž dosahují limitů pro dobrou specifickou energii. NMC baterie používají firmy Sony a Samsung, které významně investují do vývoje nových lepších baterií.

Silniční doprava

Automobily typu HEV využívají baterii o kapacitě přibližně 18 kWh, dobíjí se externě a mají jízdní dosah obvykle přesahující 120 km. Výkon baterií v PHEV vozidlech se pohybuje okolo

8 kWh, a proto jsou vhodné pro vzdálenosti nad 30 km. Li-iontová baterie je už několik let dominantní v této sféře a s největší pravděpodobností i bude. Klíčovou výhodou využití Li-iontových baterií v silniční dopravě je specifická energie. Baterie typu LCO mají kratší životnost, jsou méně bezpečné a obsahují problematický kobalt, proto se v tomto odvětví neužívají. Využívají se baterie typu NMC, NCA a LFP. LFP baterie jsou velmi bezpečné, jsou z ekologických materiálů a mají vysokou životnost.

Pokud se porovnají baterie typu NMC a NCA, výrobci si volí spíše NMC baterie. I přestože má NCA baterie výhodu z hlediska specifické energie. NMC baterie dosahuje vyšší životnosti, což podporuje užití u PHEV. NCA by měly být vyměněny po 5 letech, ale NMC buňka by měla vydržet o několik let více. Téměř jedinou výhodou NCA baterií je jejich hmotnost, která je o 10-20 kg nižší než u NMC typu. Baterii typu NCA využívá firma Tesla, která vyrábí vozy s nejdelším elektrickým rozsahem na trhu s přibližnou dojezdovou vzdáleností 400 km.

V tabulce číslo 2 můžeme vidět porovnání EV a PHEV automobilů s jejich významnými vlastnostmi.

V současné době se snaží výrobci vyrobit automobily s jízdním dosahem až 600 km a rozšířit dostupnost čerpacích stanic. Dnešní technologie jsou schopny baterii nabít za méně než hodinu (rychlého dobíjení baterie na 80 % výkonu baterie). Současným limitujícím faktorem pro velký rozsah jízdy je cena, která se odvíjí od potřeby dosahu hodnot 80 kWh.

Mnoho zemí poskytuje dotace a úlevy od daní pro EV a PHEV na základě dosažených hodnot emisních plynů, pro rozvoj elektrických vozidel. [5]

Tabulka 2 Porovnání EV/PHEV s typickými vlastnostmi [5]

výrobní firma	název automobilu	EV/PHEV	typ baterie	výkon kW	dojezdová vzdálenost
Tesla	Tesla Model S 75D	EV	NCA	245	405
	Tesla Model S 90D	EV	NCA	311	445
	Tesla Model S 100D	EV	NCA	451	510
	Tesla Model S 1000D	EV	NCA	567	505
Toyota	Toyota Prius Prime	PHEV	NMC	20	40
General Motors	Chevrolet Bolt EV	EV	NMC	149	350
	Chevrolet Volt	PHEV	NMC	111	85
Volkswagen	VW e-Golf	EV	NMC	100	195
	VW e-up	EV	NMC	60	110
	VW Golf GTE	PHEV	NMC	75	45
	VW Passat GTE	PHEV	NMC	85	45
Audi	Audi A3 Sportback e-tron	PHEV	NMC	76	35
	Audi Q7 e-tron	PHEV	NMC	94	55
Porsche	Porsche Cayenne S E-Hybrid	PHEV	NMC	71	35
	Porsche Panamera 4 E-Hybrid	PHEV	NMC	100	40
Nissan	Nissan Leaf	EV	NMC	80	170
Hyundai	Hyundai Ioniq Plug-in	PHEV	NMC	45	50
	Hyundai Ioniq Electric	EV	NMC	88	165
Ford	Ford Focus Electric	EV	NMC	107	180
	Ford Focus Energi	EV	NMC	88	30
Fiat	Fiat 500e	EV	NMC	83	135
BMW	BMW i3	EV	NMC	127	180
Daimler	Mercedes-Benz B-class E Drive	EV	NCA	132	165
	Smart Fortwo Electric Drive	EV	NMC	60	120
Kia	Kia Soul EV	EV	NMC	82	145
Renault	Renault Zoe	EV	NMC	68	230
Karma	Karma Revero	PHEV	NMC	106	80
BYD	BYD E6	EV	LFP	89	390
Mitsubishi	Mitsubishi i-MiEV	EV	NMC	49	95
	Mitsubishi Outlander	PHEV	NMC	119	45

Závěr

Tato práce je zaměřena na elektrochemické systémy ukládání energie. V úvodu se práce jsou shrnuty možnosti ukládání energie jako takové, například přeměna potenciální energie či kinetické energie pomocí setrvačníků, spolu s obecným popisem galvanického článku.

V další části byly představeny základní elektrochemické a fyzikální vlastnosti typické pro galvanické články, jako je například elektromotorické napětí, výkon, účinnost a kapacita. Poté jsou představeny hlavní 3 typy baterií užívaných v automobilovém průmyslu, kde dříve vévodil olovený akumulátor, nicméně v dnešní době se velmi dobře prosazuje Li-ion baterie. Dále jsou uvedeny méně významné baterie, z kterých se však do popředí dostává Li-S baterie, která patří k nejnovějším zkoumaným typům baterií pro automobilový průmysl na VUT v Brně.

Stěžejní část práce je věnována Li-ion bateriím. V této části byly představeny hlavními typy elektrických vozidel a jejich významní představitelé spolu s výčtem nejvýznamnějších vlastností typických pro baterie užívaných v automobilovém průmyslu.

Poslední část se zabývá aktuálním výzkumem v oblasti Li-ion baterií a možnostmi praktických aplikací Li-ion baterií. Nejrozšířenější je trh s přenosnými přístroji, jako je například mobilní telefon a notebook. Velkou část však právě tvoří užití baterií v automobilovém průmyslu, což bude v budoucnu pravděpodobně nejvýhodnější aplikace pro automobily z hlediska efektivnosti a ekologičnosti.

2. Použitá literatura:

- [1] <http://wonderfulengineering.com/all-coal-power-plants-in-france-will-be-shut-in-3-years/fossil-fuel/>, dne 10.03.2018
- [2] TER-GAZARIAN, A.G. *Energy storage for power systems*. 2nd ed. Stevenage, U.K: Institution of Engineering and Technology, 2011. ISBN 9781613446416.
- [3] Lazarewicz, M., In Electricity Storage Association Annual Meetings; Electricity Storage Association: Washington, DC, 2003
- [4] Enhancing the Value of Wind Power with Energy Storage; Research Reports International, Inc.: Evergreen, CO, 2008
- [5] *Renewable & sustainable energy reviews*. Amsterdam: Elsevier. ISSN issn1364-0321.
- [6] Schiffer, J., Sauer, D.U., Bindner, H. et al. (2007) Model prediction for ranking lead-acid batteries according to expected lifetime in renewable energy systems and autonomous power-supply systems. *Journal of Power Sources*, 168 (1), 66-78
- [7] Ruetschi, P. (2004) Aging mechanisms and service life of lead-acid batteries. *Journal of Power Sources*, 127 (1-2), 33-44
- [8] https://na.industrial.panasonic.com/sites/default/pidsa/files/styles/category_page_small/public/download_thumbs/leadacidweb.jpg?itok=GJjZ8dtu, dne 15.03.2018
- [9] <http://www.sterix.cz//files/images/PANASONIC/zink9v.JPG>, dne 15.03.2018
- [10] https://www.google.cz/imgres?imgurl=http://www.akkupoint.ch/saas/shop/wfUser_Akkupoint/WebPortal/akkupoint/ProductImages/Detail/998860.jpg&imgrefurl=http://www.akkupoint.ch/saas/web/akkupoint/artikel/PANASONIC-ENELOOP-Advanced-Charger-BQ-CC17-inkl-4-x-AA-19Ah.aspx&h=300&w=400&tbnid=HURIN08WAEYbIM&tbnh=194&tbnw=259&usg=__J3_GUAIYw7Lx__OO6WuiSC1Qvi8=&hl=cs&docid=bWqyeYJtW1MHLM, dne 16.06.2018
- [11] http://www.batteryspace.com/ProductImages/battery/12V_5000.jpg, dne 16.06.2018
- [12] ČIČMANEC, Pavel, Martin HÁJEK, Helena DROBNÁ a Karel FROLICH. *Fyzikální chemie pro bakalářské studium*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2016. ISBN 978-80-7560-006-6.

- [13] ATKINS, P. W. a Julio. DE PAULA. Atkins' Physical chemistry. 8th ed. New York: Oxford University Press, 2006. ISBN 0198700725.
- [14] <http://www.skyfly.cz/pristroj/slovník/kapacitabat.htm> ke dni 22.4.2018
- [15] <https://www.wikiskripta.eu/w/Home>, dne 20.04.2018
- [16] Taniguachi, A., Fuijoka, N., Ikoma, M., and Ohta, A. (2001) Development of nickel/metal-hydride batteries for EVs and HEVs. *Journal of Power Sources*, 100 (1-2), 117-124
- [17] Bäuerlein, P., Antonius, C., Löffler, J., and Kümpers, J. (2008) Progress in high-power nickel-metal hydride batteries, *Journal of Power Sources*, 176 (2), 547-554
- [18] Wohlfahrt-Mehrens, M., Vogler, C., and Garche, J. (2004) Aging mechanisms of lithium cathode materials, *Journal of Power Sources*, 127 (1-2), 58-64
- [19] Vetter, J., Novák, P., Wagner, M., et al (2005) Ageing mechanisms in lithium-ion batteries with LiNiO₂ cathode, *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (7), A527-535
- [20] RAHN, Christopher D. Battery systems engineering. Chichester, West Sussex, United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd., Publication, 2013. ISBN 9781119979500.
- [21] Pistoia, G. (2009) Battery operated devices and systems: From portable electronic to industrial , products, Elsevier, New York, NY
- [22] STRAKOVA FEDORKOVA, Andrea. Synthesis and Characterization of Porous Sulfur/MWCNTs Composites with Improved Performance and Safety as Cathodes for Li-S Batteries. *International Journal of Electrochemical Science* [online]. 2018, , 551-562 [cit. 2018-06-14]. DOI: 10.20964/2018.01.67. ISSN 14523981. Dostupné z: <http://www.electrochemsci.org/abstracts/vol13/130100551.pdf>
- [23] BERG, Helena. Batteries for electric vehicles: materials and electrochemistry. Cambridge, United Kingdom: Cambridge University Press, 2015. ISBN 978-1-107-08593-0., strana 143-146
- [24] https://www.google.cz/search?biw=1366&bih=613&tbm=isch&sa=1&ei=x8gBW6f_JM aykwXRqp_oCQ&q=tesla+roadster+2012&oq=tesla+roads+2012&gs_l=img.1.0.0i7i30k1j0i8i7i30k1.72697.76171.0.77852.17.15.2.0.0.0.198.1535.5j9.14.0....0...1c.1.64.img..1.15.1470..

.0j0i19k1j0i7i30i19k1j0i7i5i30i19k1j0i8i7i30i19k1j0i7i5i30k1j0i8i30i19k1.0.8Dw2UJ5Eqm
A#imgdii=56anYn4xPIMDdM:&imgrc=aZ96MC1OKTAW0M:., dne 21.5.2018

[25] https://www.google.cz/search?biw=1366&bih=613&tbm=isch&sa=1&ei=aKEBW4KIB5KukwWWyLroBA&q=nissan+leaf+2012&oq=nissan+leaf+2012&gs_l=img.3..0i19k114j0i8i30i19k1.10074089.10077012.0.10077264.16.11.0.5.5.0.107.1041.6j5.11.0....0...1c.1.64.img..0.16.1107...0j0i67k1j0i30k1.0.Z12e8bSMqUQ#imgrc=RUBgUHZ77Ys_5M: 21.5.2018, dne 21.5.2018

[26] https://www.google.cz/search?biw=1366&bih=613&tbm=isch&sa=1&ei=F8kBW7LjDNcckgWM8baoBA&q=chevrolet+volt+2012&oq=chevrolet+volt+2012&gs_l=img.3..0i19k1.38074.41648.0.41756.18.16.2.0.0.0.162.1498.12j4.16.0....0...1c.1.64.img..0.17.1440...0i7i30i19k1j0i7i30k1j0i8i7i30k1.0.ecUCZo-bE-M#imgrc=kYo0ZTn9ZRn4CM:., dne 21.5.2018

[27] https://www.google.cz/search?biw=1366&bih=613&tbm=isch&sa=1&ei=g8kBW9efA8GTkwWBjK_gBQ&q=BYO-EV&oq=BYO-EV&gs_l=img.3...1010.1010.0.1519.1.1.0.0.0.0.170.170.0j1.1.0....0...1c.1.64.img..0.0.0....0.a c9Qc3O7AFQ#imgrc=IsjXp61tEFJJUM:., dne 21.5.2018

[28] <https://www.google.cz/search?tbm=isch&q=dvoukolky+EV&spell=1&sa=X&ved=0ahUKEwiftbq-gJXbAhVLDewKHdFKAwMQBQgsKAA&biw=1366&bih=613&dpr=1#imgrc=QFDUMbSnre-MKM:>., dne 21.5.2018

[29] https://www.google.cz/search?biw=1366&bih=613&tbm=isch&sa=1&ei=9skBW8WZO4_XkwWFIJDwAw&q=motocykly+EV&oq=motocykly+EV&gs_l=img.3...603548.605329.0.605529.12.11.0.1.1.0.238.1518.1j6j3.10.0....0...1c.1.64.img..2.9.1310...0j0i24k1.0.qHYrrlB5dVg#imgrc=qHkf1j2LLnOIVM:., dne 21.5.2018

[30] Charged: Electric Vehicles magazine. *Charged*. 2012, 2012(1 - jan/feb), 92.