

**Management akumulátorů s ohledem na
jejich životní cyklus**
Total life cycle battery management

Lukáš Kántor

Zadání bakalářské práce

Student:

Lukáš Kántor

Studijní program:

B0714A060012 Aplikovaná elektronika

Téma:

Management akumulátorů s ohledem na jejich životní cyklus
Total Life Cycle Battery Management

Jazyk vypracování:

čeština

Zásady pro vypracování:

1. Proveďte rešerši dostupných informací na téma životnosti běžných akumulátorových článků na bázi lithia, zejména typů Li-Pol, LiFePO₄, LTO
2. Vyjmenujte faktory určující stárnutí akumulátorových článků a uveďte jejich vzájemné souvislosti
3. Proveďte rešerši a najděte, případně vytvořte vhodnou metodu balancování akumulátorových článků v rámci bateriového managementu, která zajistí co nejvyšší životnost celé baterie
4. Navrhněte metodu vhodnou pro výpočet zbývajících životnosti baterie na základě sledování provozních parametrů bateriového úložiště s předpokladem, že jsou známé běžné údaje o článcích uváděné v katalozích.

Seznam doporučené odborné literatury:

Batteries for electric vehicles materials and electrochemistry Berg, Helena Cambridge : Cambridge University Press, 2015 Signatura: 287316

Electrochemical energy storage next generation battery concepts Cham, Switzerland : Springer, [2019]

ČVERČKO, Jan. Systém řízení baterií [online]. Ostrava, 2021 [cit. 2022-09-26]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10084/144078>. Diplomová práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava.

Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Vladislav Damec, Ph.D.**

Datum zadání: 01.09.2022

Datum odevzdání: 30.04.2023

Garant studijního programu: doc. Ing. Martin Kuchař, Ph.D.

V IS EDISON zadáno: 30.11.2022 07:58:55

Poděkování:

Tímto bych chtěl poděkovat všem pedagogům a zaměstnancům VŠB – Technické univerzity Ostrava, se kterými jsem se v průběhu bakalářského studia setkal. Zvláště pedagogům za to, že dokázali zajímavě vysvětlovat dané problematiky, které následně doplňovali o praktické ukázky.

Také bych rád poděkoval panu Ing. Vladislavu Damcovi, Ph.D. za to, že věnoval vedení práce svůj čas, poskytoval cenné rady a práci obohacoval o zajímavé postřehy z praxe.

Abstrakt:

Tato bakalářská práce by měla seznámit čtenáře s problematikou týkající se životnosti akumulátorů, jaké faktory způsobují zkracování životnosti a jakým způsobem lze řešit balancování jednotlivých článků akumulátoru. Práce se zaměřuje na lithiové akumulátory.

Jsou zde definovány základní elektrické parametry článku, kterými jsou kapacita, napětí a vnitřní odpor. V souvislosti s napětím a kapacitou jsou zde uvedeny příklady spojování článků.

Bylo provedeno srovnání starších typů akumulátorů s novějšími typy pomocí hodnot energetických hustot. Poté se práce zaměřila na srovnání lithiových akumulátorů, zejména na LiFePO_4 a LTO akumulátory.

Dále jsou zde uvedeny faktory urychlující stárnutí akumulátorů, kterými jsou napětí, teplota a rychlost nabíjení a vybíjení, a byly definovány jejich vzájemné souvislosti.

V neposlední řadě byly popsány rozdíly mezi pasivním a aktivním balancováním, kde byly uvedeny různé typy balancovacích metod.

Na závěr byla navržena metoda pro odhadování stavu života akumulátoru.

Klíčová slova:

aktivní balancování, akumulátor, elektrochemický článek, estimace kapacity, pasivní balancování, LiFePO_4 , Li-ion, Li-pol, LTO, srovnání akumulátorů, životní cyklus akumulátoru

Abstract:

This bachelor's thesis aims to familiarize a reader with the issue of battery life, factors that cause its degradation, and how to balance individual cells of battery. The work focuses on lithium batteries.

Basic electrical parameters of a cell, which are capacity, voltage and internal resistance are defined here. In connection with voltage and capacity, examples of cell connection are provided.

An older battery types were compared to newer types of batteries using energy density values. The thesis then focuses on a comparison of lithium batteries, specifically LiFePO_4 and LTO batteries.

Furthermore, the factors that accelerate battery aging, including voltage, temperature and charging/discharging rate, are discussed, and their interrelationships are defined.

Finally, the differences between passive and active balancing are described, along with various balancing methods.

At the end of a thesis, a method for estimating state of health of battery is proposed.

Key words:

active balancing, battery, battery comparison, battery life cycle, capacity estimation, electrochemical cell, passive balancing, LiFePO_4 , Li-ion, Li-pol, LTO

Obsah:

Seznam použitých symbolů	9
Seznam použitých zkratek	10
Seznam obrázků.....	11
Seznam tabulek	12
Úvod.....	13
1. Elektrochemický článek a jeho elektrické parametry	14
1.1. Elektrochemický článek	14
1.1.1. Rozdíl mezi primárním a sekundárním článkem.....	14
1.1.2. Konstrukce článku.....	15
1.1.3. Životní cyklus článku	15
1.2. Elektrické parametry článku.....	17
1.2.1. Kapacita.....	17
1.2.2. Napětí.....	18
1.2.3. Vnitřní odpor	20
2. Typy akumulátorů	22
2.1. Historie vývoje baterií a akumulátorů	22
2.1.1. Porovnání typů akumulátorů.....	23
2.2. Lithiové akumulátory.....	24
2.2.1. Definice záporné a kladné elektrody	25
2.2.2. Li-ion a Li-pol technologie	26
2.2.3. Porovnání typů lithiových akumulátorů.....	27
2.2.4. LTO	29
2.2.5. LiFePO ₄	31
2.2.6. Bezpečnost lithiových akumulátorů.....	32
2.3. Využití a budoucnost akumulátorů	33
3. Stárnutí akumulátorů	35
3.1. Degradace akumulátorů	35
3.1.1. Kalendářní a cyklická životnost.....	36
3.1.2. SEI	36
3.1.3. Ztráta cyklovatelného lithia a aktivních materiálů elektrod	37
3.2. Faktory urychlující stárnutí akumulátorů.....	37
3.2.1. Teplota	38
3.2.2. Napětí.....	38
3.2.3. Nabíjecí a vybíjecí proud	39
4. Balancování článků.....	40

4.1.	Nestabilita článků	40
4.2.	BMS.....	40
4.3.	Pasivní balancování	42
4.3.1.	Bočník.....	43
4.3.2.	Spínaný bočník.....	44
4.3.3.	Simulace pasivního balancování	45
4.4.	Aktivní balancování.....	46
4.4.1.	Více spínaných kondenzátorů.....	46
4.4.2.	Jeden spínaný kondenzátor	47
4.4.3.	Spínaný transformátor	48
4.4.4.	Sdílený transformátor	49
4.4.5.	Simulace aktivního balancování	50
5.	Návrh metody pro výpočet zbývající kapacity akumulátoru	51
5.1.	Katalogové údaje	51
5.2.	Estimace SoC a SoH	51
5.3.	Aplikování navrhované metody	54
	Závěr	57
	Použitá literatura	59

Seznam použitých symbolů

Symbol	Anglický název	Český název
C-rate	Speed of charge and discharge (-)	Rychlost nabíjení a vybíjení (-)
DoD	Depth of Discharge (%)	Hloubka vybití (%)
I	Current (A)	Proud (A)
Q_{Ah}	Electric charge (Ah)	Elektrický náboj (Ah)
Q_{Ah-nom}	Nominal electric charge (Ah)	Jmenovitý elektrický náboj (Ah)
Q_{As}	Electric charge (As)	Elektrický náboj (As)
Q_{Wh}	Electric charge (Wh)	Elektrický náboj (Wh)
R	Load resistance (Ω)	Odpor zátěže (Ω)
R_{EKV}	Equivalent resistance of a circuit (Ω)	Ekvivalentní odpor obvodu (Ω)
R_i	Internal resistance of cell (Ω)	Vnitřní odpor článku (Ω)
SoC	State of Charge (%)	Stav nabití (%)
SoH	State of Health (%)	Stav života (%)
SoH_{est}	Estimated battery health (%)	Odhadovaný stav života akumulátoru (%)
$SoH_{est-apl}$	Estimated battery health by app (%)	Odhadovaný stav života akumulátoru mobilní aplikací (%)
t	Time (s)	Čas (s)
$t_{nab-akt}$	Full charge time with current battery health (s)	Doba plného nabití s aktuálním stavem života akumulátoru (s)
$t_{nab-nom}$	Full charge time at the beginning of life of battery (s)	Doba plného nabití na začátku života akumulátoru (s)
U	Cell voltage (V)	Napětí článku (V)
U_R	Load voltage (V)	Napětí na zátěži (V)

Seznam použitých zkratk

Zkratka	Anglický název	Český název
BMS	Battery management system	Systém řízení akumulátorů
BoL	Beginning of Life	Začátek života
CC/CV	Constant current/constant voltage	Konstantní proud/ konstantní napětí
EoL	End of Life	Konec života
EV	Electric vehicle	Elektrické vozidlo
LCO	Lithium-cobalt-oxide	Lithium-kobalt-oxidový akumulátor
LFP, LiFePO ₄	Lithium-iron-phosphate	Lithium-železo-fosfátový akumulátor
Li-air	Lithium-air	Lithium-vzduchový akumulátor
Li-ion	Lithium-ion	Lithium-iontový akumulátor
Li-pol	Lithium-polymer	Lithium-polymerový akumulátor
LMO	Lithium-manganese-oxide	Lithium-mangan-oxidový akumulátor
LTO, Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Lithium-titanate-oxide	Lithium-titan-oxidový akumulátor
Na-ion	Sodium-ion	Sodík-iontový akumulátor
NCA	Lithium-nickel-cobalt-aluminum	Lithium-nikl-kobalt-hliník-oxidový akumulátor
NiCd	Nickel-cadmium	Nikl-kadmiový akumulátor
NiMH	Nickel-metal-hydride	Nikl-metal-hydridový akumulátor
NMC	Lithium-nickel-manganese-oxide	Lithium-nikl-mangan-oxidový akumulátor
O-ion	Oxygen-ion	Kyslík-iontový akumulátor
Pb	Lead acid	Olověný akumulátor
SEI	Solid electrolyte interphase	Mezifáze pevného elektrolytu

Seznam obrázků

Obr. 1 Schématické značky akumulátoru	14
Obr. 2 Režimy článku	14
Obr. 3 Základní schéma elektrochemického článku, upraveno [1]	15
Obr. 4 Vybíjecí křivky při různých vybíjecích proudech [3]	16
Obr. 5 Příklady typů cyklů	17
Obr. 6 Srovnání kapacity různých akumulátorů pomocí watthodin, upraveno [5]	18
Obr. 7 Spojení článků do série	19
Obr. 8 Paralelní spojení článků	19
Obr. 9 Příklad sérioparalelního spojení článků	20
Obr. 10 Spojení článku se zátěží	20
Obr. 11 Srovnání akumulátorů z hlediska energetických hustot	22
Obr. 12 Základní rozdělení lithiových akumulátorů, upraveno [1]	24
Obr. 13 Princip lithiových článků [10]	25
Obr. 14 Polarita elektrod při nabíjení a vybíjení	26
Obr. 15 Srovnání šesti základních lithiových článků, upraveno [11]	29
Obr. 16 Závislost dostupné kapacity na počtu cyklů LTO článku [14]	30
Obr. 17 Vybíjecí charakteristiky LTO článku [14]	30
Obr. 18 Vybíjecí charakteristiky LTO článku při teplotě -20 °C [14]	31
Obr. 19 Závislost dostupné kapacity na počtu cyklů LiFePO ₄ při různých DoD, upraveno [3]	32
Obr. 20 Vybíjecí charakteristiky LiFePO ₄ akumulátoru při různých teplotách [3]	32
Obr. 21 Predikce poptávky po akumulátorech, upraveno [17]	34
Obr. 22 Fáze poklesu kapacity v závislosti na počtu cyklů [1]	35
Obr. 23 Závislost počtu cyklů na hloubce vybíjení [20]	36
Obr. 24 Závislost životnosti na teplotě Li-ion článku, upraveno [21]	38
Obr. 25 Nestabilita článků způsobená a) rozdílným SoC a b) rozdílným SoH	40
Obr. 26 Rozdělení základních balancovacích systémů [22]	41
Obr. 27 Ukázka pasivního balancování	43
Obr. 28 Pasivní balancování – bočník (vlevo) a bočník se Zenerovou diodou (vpravo)	44
Obr. 29 Pasivní balancování – spínaný bočník	44
Obr. 30 Zapojení pro simulaci pasivního balancování	45
Obr. 31 Vyrovnání kapacit při použití pasivního balancování	45
Obr. 32 Ukázka aktivního balancování	46
Obr. 33 Aktivní balancování – více spínaných kondenzátorů	47
Obr. 34 Aktivní balancování – jeden spínaný kondenzátor	48
Obr. 35 Aktivní balancování – spínaný transformátor	49
Obr. 36 Aktivní balancování – sdílený transformátor	49
Obr. 37 Zapojení pro simulaci aktivního balancování	50
Obr. 38 Vyrovnání kapacit při použití aktivního balancování	50
Obr. 39 Průběh napětí a proudu při nabíjení akumulátoru [3]	52
Obr. 40 Linearizace SoC křivek při nabíjení	53
Obr. 41 Porovnání strmostí nabíjecích křivek pro různé SoH a proud 1C	54
Obr. 42 Naměřený průběh SoC při nabíjení akumulátoru	55
Obr. 43 Naměřený průběh nabíjecího proudu	56

Seznam tabulek

Tab. 1 Hodnoty napětí vybraných typů akumulátorů [6]	18
Tab. 2 Parametry vybraných typů akumulátorů [6], [8], [9].....	23
Tab. 3 Srovnání parametrů typů lithiových akumulátorů [12]	27
Tab. 4 Porovnání metod balancování	42
Tab. 5 Naměřené hodnoty akumulátoru.....	54
Tab. 6 Odhadovaná kapacita použitými aplikacemi	56

Úvod

Akumulátory se staly nedílnou součástí velkého množství elektronických zařízení. Jsou součástí přenosné elektroniky, stacionárních zdrojů a v dnešní době jsou nimi poháněna i elektrická vozidla. Podle použitých materiálů můžeme získat akumulátor s jinými vlastnostmi a tím pádem hodící se do jiné oblasti využití. Důležitým parametrem akumulátoru je jeho životnost, která se udává v počtu životních cyklů. S postupem času totiž dochází k poklesu množství náboje, který je schopen články uchovávat. Kapacitu akumulátoru se udává v ampérhodinách, pro srovnání několika akumulátorů o jiných hodnotách kapacity a napětí používáme watthodiny.

Pokud porovnáme starší typy akumulátorů jako jsou olověné, nikel-kadmiové a nikel-metal hydridové s lithiovými akumulátory, které jsou v dnešní době nejrozšířenější, zjistíme zásadní rozdíl. Lithiové akumulátory totiž mají větší hodnoty energetických hustot, což znamená, že dokážou disponovat větší kapacitou vzhledem k velikosti a váze akumulátoru. To udělalo z lithiových akumulátorů ideální volbu v oblasti spotřební elektroniky. Lithiové akumulátory můžeme rozdělit na dvě hlavní skupiny, buď využívající kapalný elektrolyt nebo využívající pevný elektrolyt.

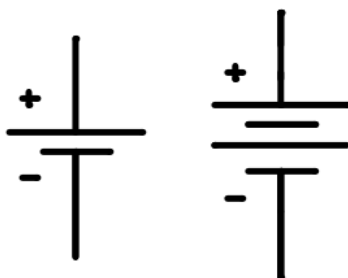
Jak již bylo zmíněno, s postupem času dochází k degradaci akumulátoru, což vede k poklesu množství náboje, které dokáže články uchovat. Tento proces degradace může být urychlen nesprávným zacházením s akumulátorem. Stárnutí akumulátoru může být urychleno moc vysokou anebo moc nízkou provozní teplotou, přebíjením nebo nadměrným vybíjením i vysokou rychlostí nabíjení či vybíjení.

Systém řízení akumulátoru sleduje provozní parametry akumulátoru za účelem dosažení co možná nejdelší životnosti akumulátoru. Dokáže měřit proud, jednotlivá napětí článků i napětí celého akumulátoru. Z naměřených údajů dokáže odvodit stav nabití jednotlivých článků a při dosažení určitého napětí dokáže omezit nabíjecí proud. Je důležité, aby byly jednotlivé články pravidelně balancovány. Toto balancování může být provedeno pasivně i aktivně, to znamená se ztrátou energie, respektive bez ztráty energie.

1. Elektrochemický článek a jeho elektrické parametry

1.1. Elektrochemický článek

Nezákladnější částí akumulátoru je elektrochemický článek. Všechny parametry článku jsou závislé na použitém materiálu uvnitř článku. Tento elektrochemický článek přeměňuje chemickou energii na elektrickou energii, když se vybíjí, a naopak. Podle přeměny energie můžeme u článku definovat dva režimy, elektrolytický a galvanický. Elektrolytický režim udává přeměnu elektrické energie na chemickou energii. Tento režim probíhá při nabíjení článku. Při vybíjení článku mluvíme o galvanickém režimu, tedy o přeměnu chemické energie na elektrickou. Článek se skládá z kladné elektrody a záporné elektrody, které jsou odděleny elektrolytem. Chemické reakce, které probíhají při nabíjení a vybíjení článku, jsou založeny na elektrochemických oxidačních a redukčních reakcích. Tyto reakce nazýváme redoxní a probíhají na každé ze dvou elektrod. Při probíhající reakci se elektrony přesouvají vnějším obvodem od jedné elektrody ke druhé elektrodě, a zároveň se přesouvají ionty ve článku z důvodu uchování vyrovnaného náboje. Oxidace probíhá na záporné elektrodě (anodě), kde se elektrony přesouvají ke kladné elektrodě (katodě), kde probíhá redukce. Tím pádem je anoda dárce elektronu a katoda je příjemcem elektronu. [1]



Obr. 1 Schématické značky akumulátoru

1.1.1. Rozdíl mezi primárním a sekundárním článkem

Podle toho, zda se může článek chovat jako elektrolytický i jako galvanický, můžeme články dělit na primární a sekundární. Primární články (baterie) mají zcela galvanickou povahu. To znamená, že mohou měnit pouze chemickou energii na elektrickou a nelze je tím pádem nabíjet. Naproti tomu dokážou sekundární články (akumulátory) pracovat jako galvanické i elektrolytické články. [1]

Primární článek – baterie

chemická energie \longrightarrow elektrická energie
galvanický režim



Sekundární článek – akumulátor

chemická energie \longrightarrow elektrická energie
galvanický režim



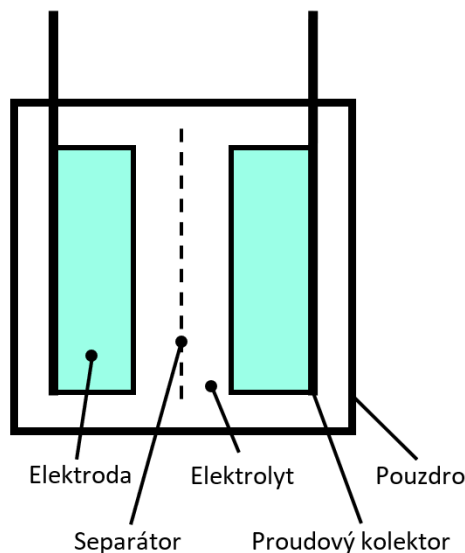
elektrická energie \longrightarrow chemická energie
elektrolytický režim



Obr. 2 Režimy článku

1.1.2. Konstrukce článku

Článek se skládá z několika komponent, které se dále dělí na aktivní a pasivní. Základní schéma článku je zobrazeno na Obr. 3. Aktivní komponenty se přímo účastní redoxních reakcí článku, na rozdíl od pasivních komponent. Jediným zástupcem aktivních částí článku jsou elektrody, zbylé části se řadí do pasivních komponent. Elektroda je elektricky a iontově vodivý materiál. Řadí se mezi aktivní komponenty článku, protože na nich probíhají redoxní reakce. Tyto reakce nejčastěji probíhají jak na povrchu, tak i uvnitř elektrody. Mezi elektrodami se nachází elektrolyt. Elektrolyt je nezbytná dynamická část článku a řadí se mezi jeho pasivní komponenty. Většina elektrolytů je tvořena roztokem jedné nebo několika solí rozpuštěných v jednom nebo několika rozpouštědlech. Elektrolyt najdeme u akumulátoru mezi elektrodami, vzhledem připomíná lepidlo. Na rozdíl od kovů, kde je proud veden elektrony, je jeho hlavním úkolem vedení iontů. Rozeznáváme tři typy elektrolytu a to kapalný, pevný a polymerový. Separátor je potřeba hlavně, pokud je použit kapalný elektrolyt. Používá se pro vylepšení mechanických vlastností elektrolytu a aby nedošlo k náhodnému dotyku elektrod. Separátor je většinou z porézní membrány z důvodu zachování průtoku iontů mezi elektrodami. Proudový kolektor se používá na obou elektrodách, a to k zabezpečení co nejlepšího průběhu nabíjení a vybíjení článku tím, že odvádí generované teplo a zajišťuje lepší mechanickou odolnost elektrod. Jako proudový kolektor se používají tenké fólie nebo mřížky vyrobené z materiálu, který má vysokou elektrickou vodivost. Pro svou vysokou elektrickou vodivost jsou obvykle použity měď a hliník. Tyto materiály musí být také stabilní vzhledem k elektrochemickému prostředí uvnitř článku, tzn. nesmí se účastnit redoxních reakcí. Pouzdro článku je posledním komponentem článku. Uzavírá a chrání článek před vnějšími vlivy. U článků s kapalným elektrolytem také slouží jako prostředek proti vypařování elektrolytu. [1]



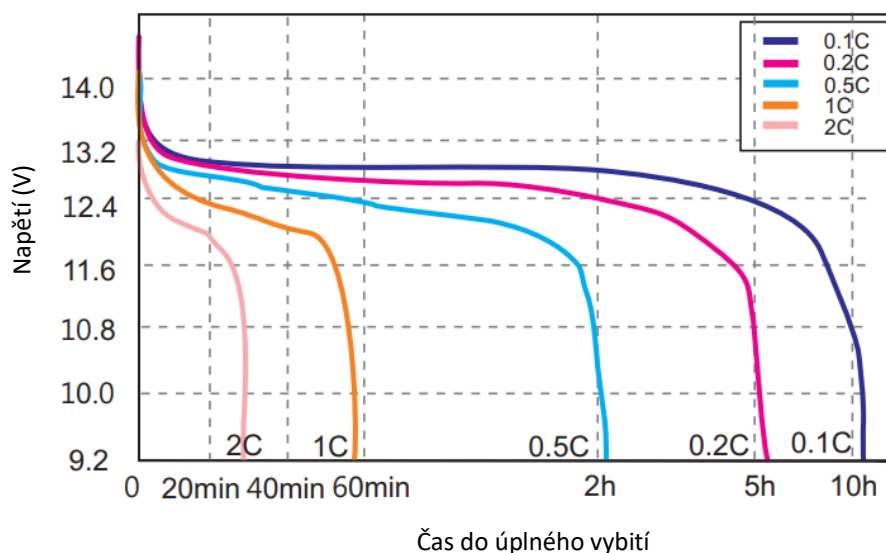
Obr. 3 Základní schéma elektrochemického článku, upraveno [1]

1.1.3. Životní cyklus článku

Pro určení životního cyklu článku je nejprve potřeba definovat několik parametrů. Stav nabití akumulátoru, anglicky State of Charge (SoC). Tento parametr je definován jako procentuální podíl momentálně dostupné kapacity akumulátoru k celkové maximální kapacitě akumulátoru. Slouží jako ukazatel, kdy je potřeba akumulátor znovu nabít. Když odečteme SoC od 100 % hodnoty kapacity, získáme hloubku vybití akumulátoru, anglicky Depth of Discharge (DoD), která je definována podle

vzorci (1). Dalším parametrem je stav života, anglicky State of Health (SoH). Tato hodnota se určuje jako podíl momentální maximální hodnoty kapacity k maximální hodnotě kapacity v katalogu. Pro nový akumulátor by tedy měla být tato hodnota rovna 1. S každým dalším použitím akumulátoru se tato hodnota snižuje. Při dosažení určité hodnoty SoH se akumulátor považuje za špatný a vyměňuje se za nový. Obecně se udává mezní hodnota SoH rovna 80 %. Pro další analyzování parametrů akumulátorů je potřeba zavést ještě jeden parametr, a to rychlost nabíjení a vybíjení (C-rate). Jedná se o poměrovou jednotku, která se vztahuje k ampérhodinové kapacitě akumulátoru. Například u akumulátoru s kapacitou 100 Ah je proud 1C roven 100 A, proud 2C je roven 200 A a proud 0,5C je roven 50 A. Při použití proudu 1C bude trvat plné nabití či vybití akumulátoru 1 hodinu, u proudu 2C jen 30 minut a u proudu 0,5C jsou to 2 hodiny. [2] Na Obr. 4 jsou zobrazeny vybíjecí křivky akumulátoru s kapacitou 32 Ah. Při vybíjecím proudu 1C, který odpovídá 32 A, dojde k úplnému vybití akumulátoru za 1 hodinu.

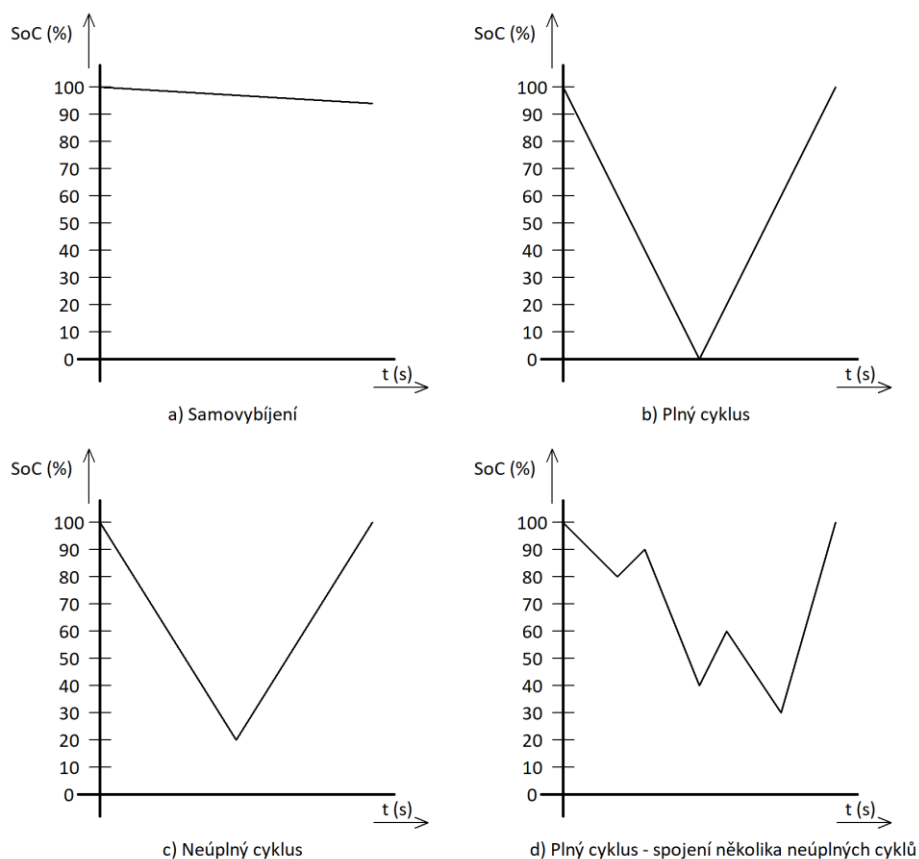
$$\text{DoD} = 100 - \text{SoC} \quad (\% ; \%) \quad (1)$$



Obr. 4 Vybíjecí křivky při různých vybíjecích proudech [3]

Sekundární článek se během svého provozu nachází v jednom ze tří stavů – samovybití, nabíjení nebo vybíjení. Samovybití probíhá u všech článků při práci bez zátěže. Jak je uvedeno později v Tab. 2, tento pokles kapacity závisí na typu článku. U starších typů se pohybuje v rozmezí 20–30 % za měsíc, u novějších typů lithiových akumulátorů se tato hodnota pohybuje v rozmezí 2–10 % za měsíc. Plný cyklus označuje vybití akumulátoru ze 100 % SoC na 0 % SoC a jeho následné nabití na 100 % SoC. Plný cyklus ovšem může být sestaven i z několika neúplných cyklů, kdy součet nabíjecích a vybíjecích úrovní dává 200 %. [2] Na Obr. 5 jsou uvedeny příklady typů cyklů:

- samovybití – článek se samovolně vybíjí bez zátěže
- plný cyklus – plně nabitý článek se zcela vybije a poté se nabije na maximální hodnotu SoC (100 + 100 = 200). Plný cyklus může být také získán spojením několika neúplných cyklů. Opět platí, že součet rozdílů SoC dává 200 % (20 + 10 + 50 + 20 + 30 + 70 = 200)
- neúplný cyklus – článek nabitý na určitou úroveň SoC se vybije a poté se nabije, ale na rozdíl od plného cyklu se výsledný součet rozdílů SoC nerovná 200 % (80 + 80 = 160)



Obr. 5 Příklady typů cyklů

1.2. Elektrické parametry článku

1.2.1. Kapacita

Hlavním parametrem akumulátoru je jeho kapacita. Udává, kolik je baterie schopna uchovat elektrického náboje. Zatímco základní jednotkou elektrického náboje je coulomb (C), u akumulátorů se používá jednotka ampérhodina (Ah). Platí, že jedna ampérsekunda se rovná jednomu coulombu. Jedna ampérhodina je definována jako náboj, který akumulátor dodá do obvodu při konstantním proudu 1 ampéru za dobu 1 hodiny. Podle vzorce (2) je množství přeneseného náboje v této hodině 3600 coulombů (C). U akumulátorů používaných ve spotřební elektronice se častěji používá jednotka miliampérhodina (mAh), která je tisíckrát menší než ampérhodina. [4]

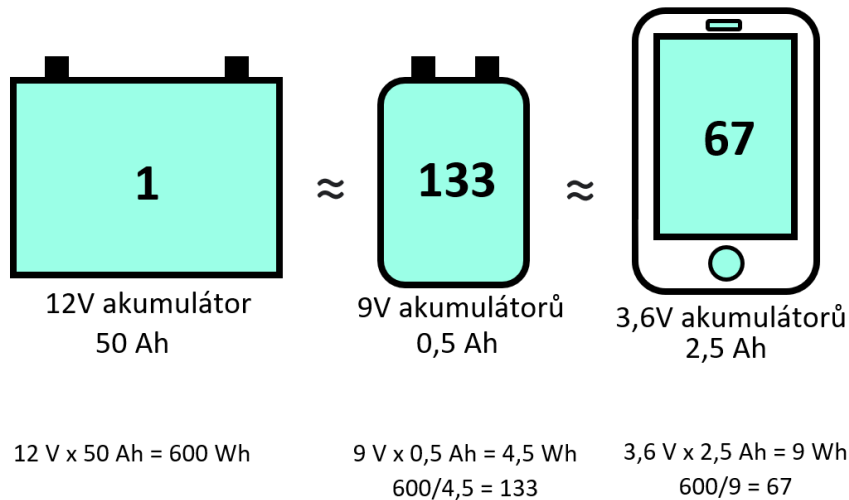
$$Q_{As} = I \cdot t \quad (C ; A, s) \quad (2)$$

$$Q_{Ah} = 3600 \cdot Q_{As} \quad (Ah ; As) \quad (3)$$

Pro srovnávání kapacity různých typů akumulátorů se používá kapacita ve watthodinách (Wh), kterou získáme vynásobením kapacity v ampérhodinách a napětím ve voltech. Na Obr. 6 je zobrazeno srovnání kapacit různých akumulátorů právě pomocí této jednotky. Vidíme, že první akumulátor s napětím 12 V a kapacitou 50 Ah bude mít po vynásobení kapacitu 600 Wh. Druhý akumulátor s napětím 9 V a kapacitou 0,5 Ah bude mít kapacitu 4,5 Wh. Pro získání 600 Wh by bylo potřeba 133

těchto akumulátorů. Třetí akumulátor s napětím 3,6 V a kapacitou 2,5 Ah bude mít kapacitu 9 Wh. Pro získání 600 Wh by bylo potřeba 67 těchto akumulátorů. [5]

$$Q_{Wh} = Q_{Ah} \cdot U \quad (Wh ; Ah, V) \quad (4)$$



Obr. 6 Srovnání kapacity různých akumulátorů pomocí watt hodin, upraveno [5]

1.2.2. Napětí

Napětí článku je definováno jako potenciál mezi elektrodami. Napětí je rozdílné podle složení článků. Definujeme tři základní hodnoty napětí:

- vypínací napětí – napětí plně vybitého akumulátoru, tedy hodnota SoC je rovna 0 %
- jmenovité napětí – hodnota stanovená výrobcem a udávána na akumulátoru, rovná se přibližně průměrnému napětí při vybíjení akumulátoru
- maximální napětí – napětí plně nabitého akumulátoru, tedy hodnota SoC je rovna 100 %

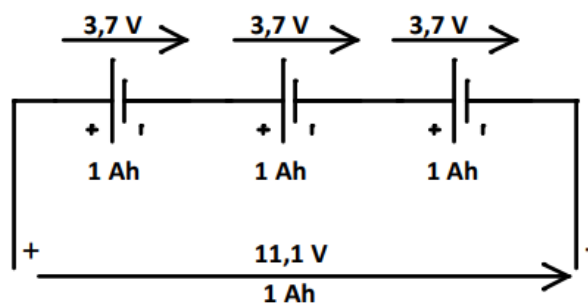
Tab. 1 Hodnoty napětí vybraných typů akumulátorů [6]

Článek	Vypínací napětí (V)	Jmenovité napětí (V)	Maximální napětí (V)
Pb	1,75	2,1	2,35
NiCd	1	1,2	1,4
NiMH	1	1,2	1,4
LCO	2,5	3,6	4,2
LMO	2,5	3,7	4,2
NMC	2,5	3,6	4,2
LFP	2,5	3,2	4
NCA	3	3,6	4,2
LTO	1,7	2,4	2,8

Mezi vybranými typy akumulátorů v Tab. 1 jsou články:

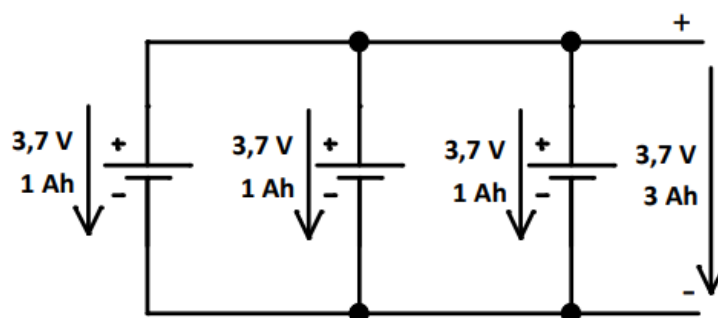
- Pb – olovené, anglicky lead-acid
- NiCd – nikl-kadmiové, anglicky nickel cadmium
- NiMH – nikl-metal-hydridové, anglicky nickel metal hydride
- LCO – lithium-kobalt-oxid, anglicky lithium cobalt oxide
- LMO – lithium-mangan-oxid, anglicky lithium manganese oxide
- NMC – lithium-nikl-mangan-oxid, anglicky lithium nickel manganese oxide
- LFP – lithium-železo-fosfát, anglicky lithium iron phosphate
- NCA – lithium-nikl-kobalt-hliník-oxid, anglicky lithium nickel cobalt aluminum oxide
- LTO – lithium-titan-oxid, anglicky lithium titanate oxide

V Tab. 1 je uvedeno, že se hodnoty jmenovitého napětí lithiových článků pohybují od 2,4 V do 3,7 V. Protože v mnoha aplikacích je potřeba použití akumulátoru s napětím vyšším, než 3,7 V, spojují se články do série. Při spojování článků do série dochází k součtu napětí všech jednotlivých článků. Vždy se spojuje kladný pól prvního článku se záporným pólem dalšího článku. Na zapojení zobrazeném na Obr. 7 jsou použity články s napětím 3,7 V a kapacitou 1 Ah. Sečtením těchto napětí získáme výslednou hodnotu napětí 11,1 V. Kapacita zůstane stejná tedy 1 Ah.



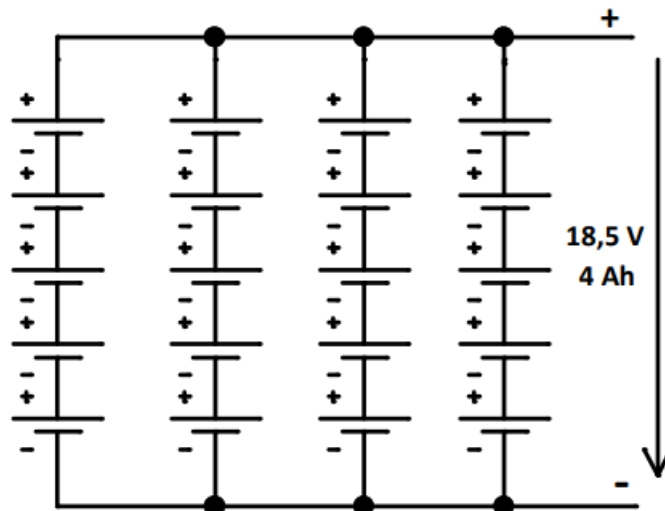
Obr. 7 Spojení článků do série

Stejně jako lze spojovat články do série, lze články spojovat i paralelně. Zde ovšem platí podmínka, že lze spojovat jen články se stejným napětím. Při spojování článků s různým napětím by podle Ohmova zákona protékal obvodem velký proud. U paralelního spojení článků se spolu spojují všechny kladné póly, totéž platí pro záporné póly. Na zapojení zobrazeném na Obr. 8 jsou opět použity články se stejnými parametry jako na Obr. 7. Na rozdíl od sériového zapojení zůstane napětí stejné jako napětí jednoho článku 3,7 V. Změna nastává u kapacity, která se nyní vypočítá jako součet kapacit jednotlivých článků. V tomto případě je tedy výsledná kapacita 3 Ah.



Obr. 8 Paralelní spojení článků

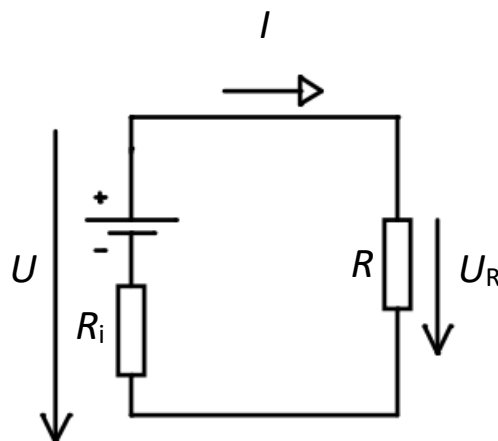
Mnohé aplikace však vyžadují jak vyšší napětí, tak vyšší kapacitu. Proto se kombinují výše uvedené metody spojování článků do metody sérioparalelní. Na Obr. 9 je zobrazen příklad sérioparalelního spojení článků konkrétně 5S4P. Opět jsou pro ukázkou použity články s napětím 3,7 V a kapacitou 1 Ah. U tohoto akumulátoru jsou 4 větve spojeny paralelně a každá z těchto větví obsahuje 5 článků spojených do série. Při výpočtu se nejprve sčítají napětí jednotlivých článků (sériové spojení), v tomto případě je napětí každé větve 18,5 V a kapacita zůstává 1 Ah. Poté se sečtou kapacity jednotlivých větví (paralelní spojení), a výsledná kapacita je 4 Ah. Tento akumulátor bude tedy mít napětí 18,5 V a kapacitu 4 A. Vidíme, že libovolnou kombinací výše uvedených metod spojování článků dostáváme výsledný akumulátor s jinými výslednými hodnotami napětí a kapacity.



Obr. 9 Příklad sérioparalelního spojení článků

1.2.3. Vnitřní odpor

Vnitřní odpor je dalším důležitým parametrem článku. Ideální článek by měl mít vnitřní odpor o velikosti 0Ω , v praxi se tato ideální varianta samozřejmě nevyskytuje. Každý článek má určitou hodnotu vnitřního odporu kvůli své konstrukci. Tahle vlastnost je hlavně dána elektrodami a elektrolytem, které nejsou perfektně vodivé. Větší hodnota vnitřního odporu znamená větší ztráty, které jsou z největší části tvořeny tepelnými ztrátami. Proto je při návrhu a následné výroby článků kladen důraz na co nejmenší hodnotu vnitřního odporu.



Obr. 10 Spojení článku se zátěží

Příklady vlivu velikosti vnitřního odporu článku na hodnotu napětí:

$$R_{EKV} = R + R_i \quad (4)$$

$$I = \frac{U}{R_{EKV}} \quad (5)$$

$$U_R = R \cdot I \quad (6)$$

a) $U = 12 \text{ V}; R_i = 0,05 \text{ } \Omega; R = 1 \text{ } \Omega:$ $R_{EKV} = 1,05 \text{ } \Omega, I = 11,429 \text{ A}, U_R = 11,429 \text{ V}$

b) $U = 12 \text{ V}; R_i = 0,05 \text{ } \Omega; R = 100 \text{ } \Omega:$ $R_{EKV} = 100,05 \text{ } \Omega, I = 0,1199 \text{ A}, U_R = 11,99 \text{ V}$

c) $U = 12 \text{ V}; R_i = 0,2 \text{ } \Omega; R = 1 \text{ } \Omega:$ $R_{EKV} = 1,2 \text{ } \Omega, I = 10 \text{ A}, U_R = 10 \text{ V}$

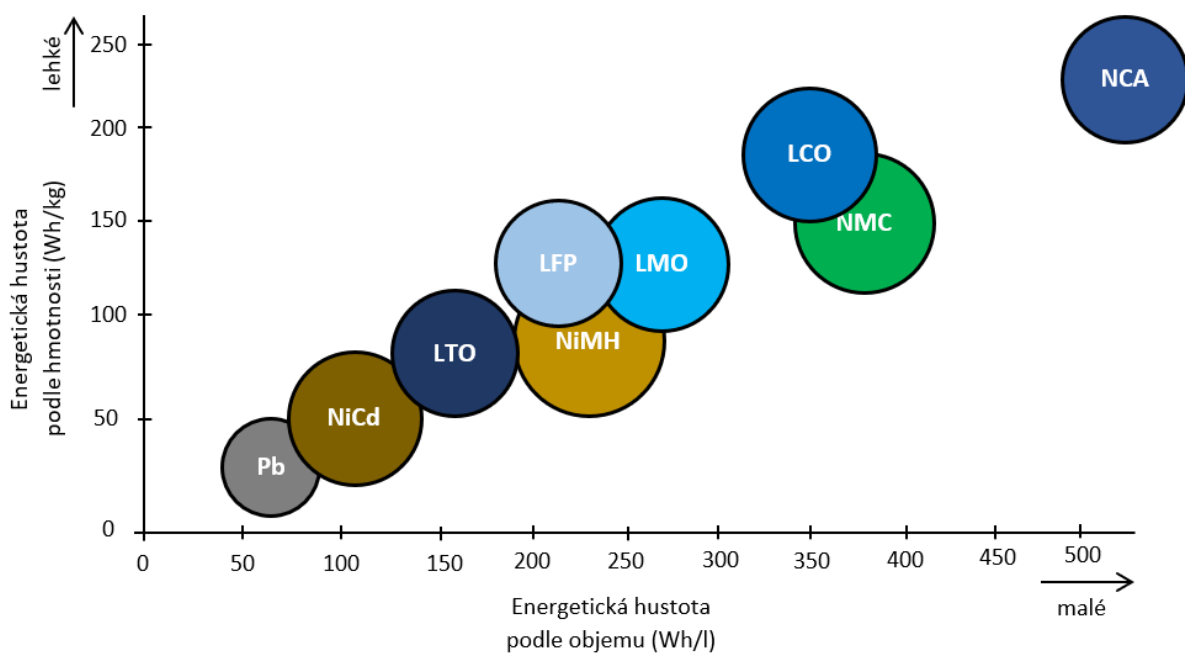
d) $U = 12 \text{ V}; R_i = 0,2 \text{ } \Omega; R = 100 \text{ } \Omega:$ $R_{EKV} = 100,2 \text{ } \Omega, I = 0,1198 \text{ A}, U_R = 11,98 \text{ V}$

Z uvedených výpočtů vyplývá, že při větším vnitřním odporu článku dochází k velkému poklesu napětí. Tento pokles je viditelný hlavně při malém odporu zátěže, při velkém odporu zátěže dojde jen k mírnému poklesu napětí. Proto musí být článek konstruován tak, aby byl jeho vnitřní odpor co nejmenší.

2. Typy akumulátorů

2.1. Historie vývoje baterií a akumulátorů

Evoluce veškerých elektronických zařízení je ovlivněna minulostí, totéž platí pro baterie a akumulátory. V roce 1800, když byl Alessandro Volta profesorem na Univerzitě v Pavii, navštívil sídlo Napoleona ve Francii, aby předvedl svůj vynález pojmenovaný Voltův sloup. Voltův sloup se skládal ze dvou materiálů (mědi a zinku), které se střídaly a byly odděleny látkou namočenou v roztoku chloridu sodného. I přes to, že se jedná o první elektrickou baterii v historii, která umožňovala nepřetržitě dodávat elektrický proud do obvodu, princip elektrické baterie byl předveden již v roce 1781. Luigi Galvani, který byl profesorem na Univerzitě v Bologni, provedl svůj známý pokus, ve kterém došlo k vedení proudu skrze sval při dotyku se dvěma různými materiály. Na rozdíl od Voltova vynálezu, který je založen na principu uskladnění elektrické energie, byl Galvaniho pokus založen na principu bioenergie. Tento spor otevřel spolu s technickým pokrokem cestu k evoluci elektrochemických článků k uskladnění energie, které v této době dominují v oblasti spotřební elektroniky a v blízké budoucnosti přispějí k revoluci v oblasti dopravy. Právě kvůli aplikaci do dnešních oblastí byly původní návrhy bateriových článků přepracovány. Příkladem je Leclancheův článek, ve kterém byl zaměněn kapalný elektrolyt za směs oxidu manganičitého a uhlíkové pasty, zinková tyčinka byla nahrazena směsí práškového zinku a elektrolytové pasty a vše bylo uzavřeno do krytu z nerezové oceli. Tím vznikla běžná alkalická baterie. Dalším příkladem je článek, který vynalezl Gaston Planté. Zdokonalením jeho článku vznikla olověná baterie. Po zdokonalení alkalické, olověné a nikl-kadmiové baterie se ovšem pokrok v oblasti baterií zastavil na více než století. Docházelo jen k malým úpravám ve složení a konstrukci, protože splňovaly požadavky pro tehdejší technologie a elektronické zařízení. Až v 60. letech 20. století si pokrok v medicíně a přenosných zařízeních vyžádal inovaci v oblasti baterií a akumulátorů. Brzy bylo jasné, že nejzásadnějším nedostatkem výše uvedených typů baterií a akumulátorů byla jejich nízká energetická hustota. [7]



Obr. 11 Srovnání akumulátorů z hlediska energetických hustot

Porovnání starších a novějších technologií akumulátorů je zobrazeno na Obr. 11. Na osách jsou vyneseny hodnoty energetické hustoty podle hmotnosti ve watthodinách na kilogram (Wh/kg) a energetické hustoty podle objemu ve watthodinách na litr (Wh/l). Čím vyšší je hodnota energetické hustoty podle hmotnosti, tím je akumulátor lehčí. Čím vyšší je hodnota energetické hustoty podle objemu, tím je akumulátor menší. Pro dnešní aplikace je potřeba co nejlehčích a zároveň nejmenších akumulátorů tzn. s co největšími energetickými hustotami. Parametry ideálního akumulátoru by se tedy měly nacházet v pravém horním rohu. Tento požadavek splňují lithiové akumulátory. V opačném rohu se nacházejí akumulátory olověné, nikl-metal hydridové a nikl-kadmiové, které jsou velké a těžké kvůli své nízké energetické a specifické hustotě.

2.1.1. Porovnání typů akumulátorů

Tab. 2 Parametry vybraných typů akumulátorů [6], [8], [9]

Článek	Jmenovité napětí článku (V)	Samovybíjení (%/měsíc)	Počet cyklů	Pracovní teplota (°C)	Energetická hustota	
					podle hmotnosti (Wh/kg)	podle objemu (Wh/l)
Pb	2,1	5	500-800	-20 až 50	30-40	60-75
NiCd	1,2	20	2000	-20 až 65	40-60	50-150
NiMH	1,2	30	500-1000	-20 až 65	60-120	140-300
LCO	3,6	<5	500-1000	-20 až 60	150-200	310-420
LMO	3,7	<5	300-700	-20 až 60	100-150	220-300
NMC	3,7	<5	1000-4000	-20 až 60	140-210	300-440
LFP	3,2	<5	2000-4000	-20 až 60	100-130	210-250
NCA	3,6	<5	500	-20 až 60	200-260	440-670
LTO	2,4	<3	6000-15000	-50 až 65	60-90	130-200

V Tab. 2 jsou porovnány následující parametry:

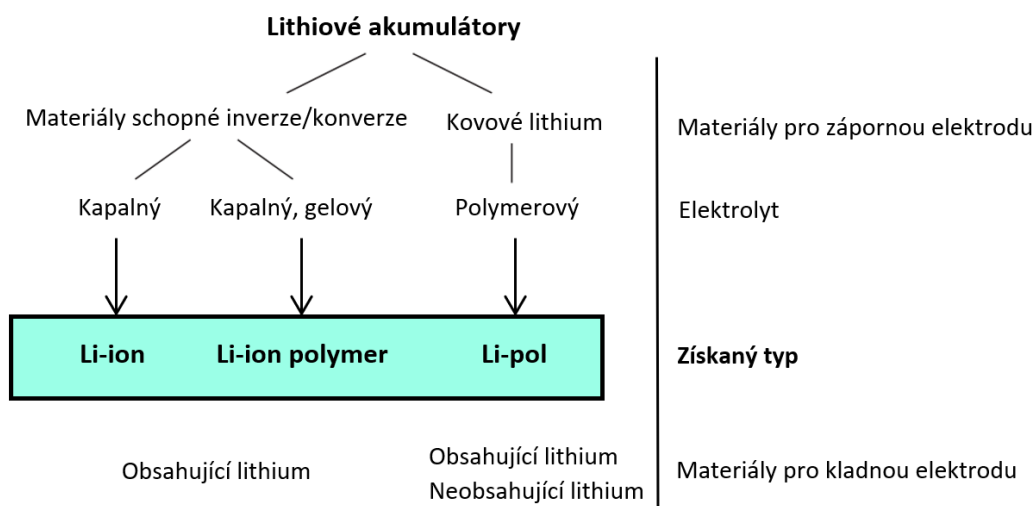
- jmenovité napětí článku – napětí na článku při běžném provozu ve V
- samovybíjení – pokles kapacity akumulátoru při práci bez zatížení v %/měsíc
- počet cyklů – dosažitelný počet cyklů akumulátoru
- pracovní teplota – teplota ve °C, při které je schopen akumulátor pracovat, aniž by došlo k jeho poškození
- energetická hustota podle hmotnosti – kapacita akumulátoru na kilogram
- energetická hustota podle objemu – kapacita akumulátoru na litr

Z Tab. 2 lze určit, jaké mají vybrané články výhody a nevýhody. Nejvyšší jmenovité napětí mají lithiové články zejména typu LCO, LMO a NCA. Naopak nejnižší jmenovité napětí mají články NiCd a NiMH. U hodnoty samovybíjení jsou opět nejlepší lithiové akumulátory s hodnotou samovybíjení menší než 5 % za měsíc. Největší pokles kapacity za měsíc náleží článku NiMH a to 30 %. V počtu životních cyklů opět vynikají lithiové články. U nejběžnějších typů lithiových akumulátorů LCO se dostáváme na číslo 500–1000 cyklů. Články LiFePO₄ a LTO tuto hodnotu ještě několikrát převyšují. Životnost článku

LiFePO_4 se pohybuje v rozmezí 2000-4000 cyklů a zcela nejlepším článkem v porovnání životnosti je pak článek LTO s počtem cyklů 6000-15000. Pracovní teplota je u většiny článků podobná. Jen článek LTO dokáže pracovat v největším rozsahu teplot -50 až 65 °C. Porovnáním energetických hustot podle hmotnosti a objemu je zřejmé, že opět v tomto srovnání vítězí lithiové akumulátory. Konkrétně největší energetické hustoty má článek NCA, který má energetickou hustotu podle hmotnosti 200-260 Wh/kg a podle objemu 440-670 Wh/l. Vysoké hodnoty energetických hustot má také článek LCO, který má energetickou hustotu podle hmotnosti 150-200 Wh/kg a podle objemu 310-420 Wh/l. Čím vyšší jsou hodnoty energetických hustot, tím dokáže být článek menší a lehčí. Tento parametr právě dělá z lithiových akumulátorů ideální volbu při výběru technologie pro malou a přenosnou elektroniku. Proto se tato práce dále zabývá výhradně lithiovými akumulátory.

2.2. Lithiové akumulátory

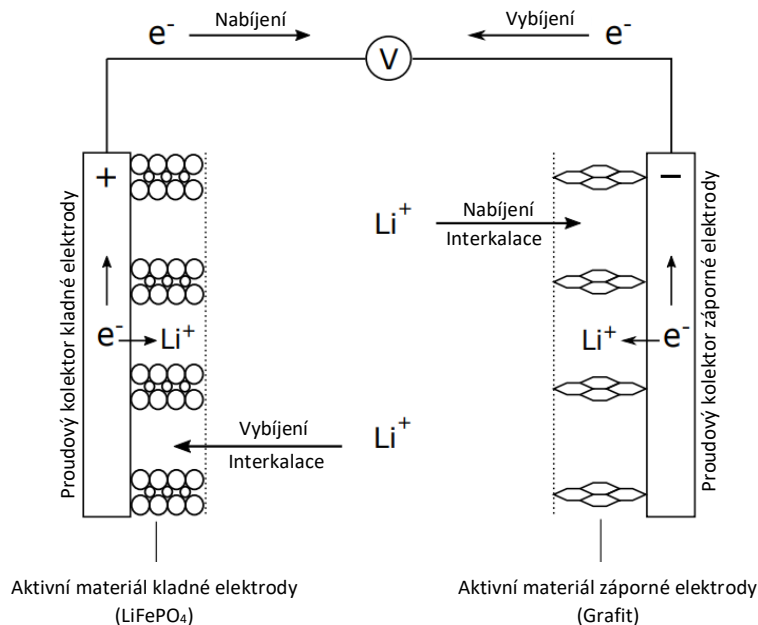
Ze všech technologií pro výrobu akumulátorů vyčnívá technologie lithium-iontová (Li-ion). Tato technologie je kombinací vysokého napětí článku, vysokých energetických hustot a schopnosti uchovat velké množství náboje. Li-ion akumulátor je jedním z členů rozsáhlé skupiny lithiových akumulátorů (Obr. 12), kde každá kombinace materiálu dokáže poskytovat články s jinými vlastnostmi. Kombinace materiálů se volí podle oblasti budoucí aplikace článku. Lithiové akumulátory jsou členěny podle typu aktivního materiálu použitého jako záporná elektroda. Jako záporná elektroda se používá kovové lithium nebo jakýkoliv materiál, který je schopen vkládat nebo konvertovat lithiové ionty. Pokud je použito kovové lithium (většinou ve formě tenké kovové fólie), výsledkem je lithium-polymerový článek (Li-pol). Naproti tomu použití ostatních materiálů vede k Li-ion a Li-ion polymerovým článkům. [1]



Obr. 12 Základní rozdělení lithiových akumulátorů, upraveno [1]

Kromě výběru aktivního materiálu pro zápornou elektrodu (nejčastěji grafit) a elektrolytu, musí být zvolen i aktivní materiál pro kladnou elektrodu. Právě výběr materiálu pro kladnou elektrodu rozhoduje o výsledných vlastnostech a parametrech článku. Li-ion akumulátor je nejpoužívanějším lithiovým akumulátorem v oblasti spotřební elektroniky a elektrických vozidel (EV). Pomocí principu Li-ion akumulátoru, konkrétně typu LiFePO_4 , lze vysvětlit základní princip lithiových akumulátorů při

přeměně elektrické energie na chemickou a naopak. Tento princip je popsán na Obr. 13. Při nabíjení článku jsou lithiové ionty extrahovány z kladné elektrody a přesunuty přes elektrolyt k záporné elektrodě, kde jsou vloženy. Zároveň se při tomto procesu přesouvají i elektrony ve vnějším obvodu. Při vybíjení článku probíhá opačný proces. [1]



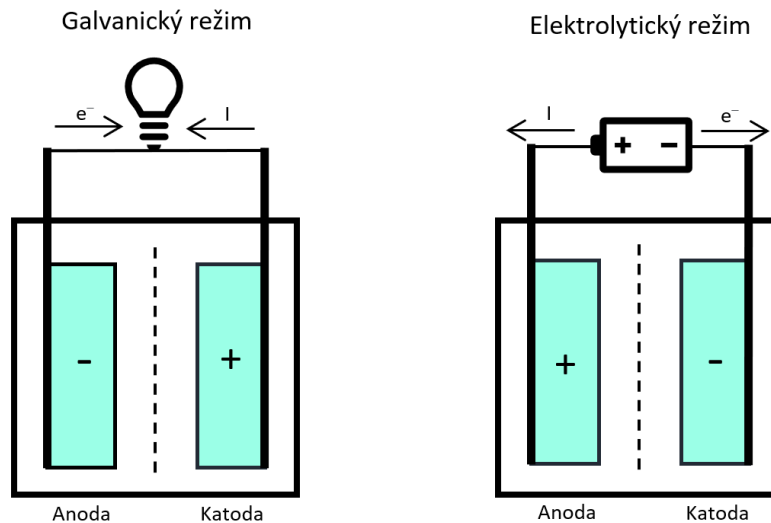
Obr. 13 Princip lithiových článků [10]

Elektrolyt se skládá z jedné nebo několika lithiových solí rozpuštěných v jedné nebo několika rozpouštědlech. Hlavním požadavkem na elektrolyt je usnadnit pohyb iontů mezi elektrodami a umožnit dobrou rozpustnost solí v rozpouštědlech. Elektrolyt by měl také být elektricky a chemicky stabilní v rámci celého napěťového rozsahu článku. Kvůli vysokému napětí Li-ion článků (obvykle větší než 2,5 V), nesmí být použita jako rozpouštědlo voda. K rozkladu vody začíná docházet při napětí větším než 1,23 V. Proto by měl elektrolyt mít co nejnižší bod tání a co nejvyšší bod varu tzn. co největší rozsah provozních teplot. Dalším požadavkem na elektrolyt je, aby nebyl toxický. Používanými typy elektrolytů v lithiových článcích jsou kapaliny, gely a polymery. Mnoho výsledných vlastností Li-ion článků závisí na povaze materiálu aktivní elektrody, záporné i kladné elektrody, a jejich schopnosti reverzibilně vkládat a extrahovat lithium. Materiál pro elektrody by měl disponovat velkou kapacitou. [1]

2.2.1. Definice záporné a kladné elektrody

Definovat, kde se nachází u akumulátoru záporná a kladná elektroda, není snadné. Při nabíjení (elektrolytickém režimu) článku se elektrony (záporně nabitá částice) pohybují od katody k anodě. Protože ale víme, že proud je definován v opačném směru, než je směr elektronů, bude anoda kladně nabitou elektrodou a katoda bude záporně nabitou elektrodou. Na rozdíl od nabíjení se při vybíjení (galvanickém režimu) článku elektrony pohybují od anody ke katodě. V tomto případě je anoda záporně nabitou elektrodou a katoda kladně nabitou elektrodou. Protože se akumulátory používají

jako zdroje energie, lze považovat jako hlavní stav galvanický režim, tedy vybíjení článku. Kvůli tomu se u akumulátorů považuje anoda za záporný pól a katoda za kladný pól.



Obr. 14 Polarita elektrod při nabíjení a vybíjení

2.2.2. Li-ion a Li-pol technologie

V počátcích byly všechny lithiové články primární. Velký úspěch lithia v primárních článcích znamenal následně zájem o tento materiál i v sekundárních článcích. První zmínku o lithiových akumulátorech najdeme v 70. letech 20. století, kdy byly učiněny nové objevy na Technické univerzitě v Mnichově. Tato technologie byla hned od začátku prohlášena za velice nadějnou. V roce 1980 byl udělán další podstatný krok na Univerzitě Oxford, kdy byl vynalezen lithium-iontový akumulátor (zkráceně Li-ion). Lithiové akumulátory dosáhly trojnásobně většího napětí článku než předchozí technologie. To vedlo k začátkům používání lithium-iontové technologie v mobilních telefonech, digitálních kamerách a notebookech v roce 1991. První lithium-polymerový akumulátor (Li-pol) byl použit v mobilním telefonu v roce 1999. Tenkost těchto akumulátorů zapříčinila změnu designu mnoha zařízení. Byly to právě lithium-polymerové akumulátory, které umožnily vznik ultra tenkých notebooků, tabletů a mobilních telefonů. I kvůli tomu jsou dnes používány v miliardách elektronických zařízeních. [7]

Li-pol akumulátor nemá na rozdíl od Li-ion akumulátoru kapalný elektrolyt. V Li-pol článcích se totiž používá elektrolyt ve formě gelu s vysokou vodivostí. Tyto články poskytují větší hodnoty energetických hustot než ostatní typy lithiových článků. Z tohoto důvodu se tato technologie aplikuje v oblastech, kde je stěžejním požadavkem váha akumulátoru. Příkladem aplikace jsou tedy mobilní telefony, drony a některá elektrická vozidla. Všechny typy lithiových akumulátorů obsahují separátor, který slouží pro oddělení elektrod a také představuje vodivou část při pohybu iontů mezi elektrodami. Totéž platí pro Li-pol, ve kterém se můžeme setkat s pojmem vypínací separátor, který dokáže vypnout článek, pokud se při nabíjení nebo vybíjení zahřeje na moc vysokou teplotu. Princip interkalace a deinterkalace iontů platí u obou technologií. Jediným rozdílem Li-ion a Li-pol technologie je tedy typ elektrolytu, který je příčinou výsledného vzhledu článku. [11]

Pouzdro Li-ion článků je obvykle vytvořeno z nerezové oceli nebo hliníku a je nejčastěji ve tvaru válce, ale také se může vyskytovat ve tvaru knoflíku (mince) a hranolu. Tyto tvary pouzdra jsou

nákladné na výrobu a udávají výsledný tvar akumulátoru. Na druhou stranu jsou robustní, což napomáhá ke chránění akumulátoru před poškozením. Pouzdro je zapečetěno použitím laserového svařování. Pouzdra Li-pol článků, které jsou v podobě hliníkové fólie, uzavírají článek. Pouzdro je většinou hranolového tvaru a je méně náročné na výrobu a méně nákladné než pouzdra Li-ion článků. [11]

2.2.3. Porovnání typů lithiových akumulátorů

Udává se 6 základních typů lithiových akumulátorů: NMC, LFP, NCA, LTO, LCO a LMO. Parametry výše uvedených typů jsou zobrazeny v Tab. 3. Při porovnání jmenovitých napětí je zřejmé, že se u většiny typů lithiových článků pohybuje okolo hodnot 3,6 V a 3,7 V. Z této řady vybočují články LFP a LTO, které mají hodnotu jmenovitého napětí 3,2 V respektive 2,4 V. Nižší hodnota napětí LTO udává vyšší bezpečnost. U počtu cyklů se většinou dostáváme u lithiových článků k hodnotám do 1000 cyklů, což jsou stále vyšší hodnoty než u Pb, NiCd a NiMH článků, ale opět z této řady vybočují články LFP a LTO. LFP článek je schopen se dostat na více než 2000 cyklů a LTO článek dokonce až na 7000 cyklů. Je potřeba dodat, že uvedené hodnoty počtu cyklů jsou vztaženy k hodnotám DoD 80 % a EoL 80 % (viz kapitola 3.1). Dalším porovnávaným parametrem je maximální možná velikost nabíjecího a vybíjecího proudu, kterým je možno článek nabíjet, respektive vybíjet. Nejlepšími články v případě nabíjení jsou opět LFP a LTO, v případě vybíjení je nejlepší článek LTO, který lze teoreticky zcela vybit za 6 minut. LTO článek má také nejvyšší hodnotu tepelného úniku, který je u článků velice nebezpečný. Při překročení hodnot uvedených v Tab. 3 totiž dochází k nezvratnému sledu událostí, při kterých dochází k úplnému zničení článku. Dalším srovnávaným parametrem je energetická hustota podle hmotnosti, u které jsou nejlepšími články obsahující kobalt (NMC, NCA a LCO). Článek LTO má tuto hodnotu nejnižší, což znamená, že je nejtěžší z těchto typů. Všechny typy jsou kompatibilní s Li-ion systémem řízení akumulátorů, anglicky battery management system (BMS).

Tab. 3 Srovnání parametrů typů lithiových akumulátorů [12]

Typ Li-ion akumulátoru	Jmenovité napětí (V)	Počet cyklů (-)	Rozsah nabíjecího proudu (-)	Rozsah vybíjecího proudu (-)	Tepelný únik (°C)	Energetická hustota podle hmotnosti (Wh/kg)
NMC	3,6 (3,0-4,2)	1000+	0,7-1C	1-2C	210	150-220
LFP	3,2 (2,5-3,65)	2000+	1C	1C	270	90-120
NCA	3,6 (3,0-4,2)	500-1000	0,7C	1C	150	200-260
LTO	2,4 (1,8-2,85)	3000-7000	1C	10C	Nejvyšší	50-80
LCO	3,6 (3,0-4,2)	500-1000	0,7-1C	1C	150	150-200
LMO	3,7 (3,0-4,2)	300-700	0,7-1C	1C	250	100-150

LFP články používají fosfát jako materiál pro katodu a grafitový uhlík pro anodu. Jsou schopny pracovat po velký počet cyklů, mají dobrou teplotní stabilitu a elektrochemický výkon. Jmenovité napětí LFP je 3,2 V. Proto při spojení čtyř LFP článků do série vznikne akumulátor s napětím 12,8 V. Tato vlastnost dělá z LFP perfektní náhradu olověných článků. Největšími výhodami LFP jsou dlouhá životnost, odolnost a bezpečnost. Počet cyklů LFP přesahuje 2000 a oproti olověným článkům má velká

hloubka vybíjení minimální dopad na životnost článku. Někteří výrobci uvádějí bezpečnou hloubku vybíjení 80 %, někteří dokonce uvádějí bezpečnou hloubku vybíjení 100 % bez jakéhokoli poškození článku. Materiály použité v LFP článkách nabízejí nízkou hodnotu vnitřního odporu, která dělá z LFP bezpečné a vysoce stabilní články. Tepelný únik nastává u tohoto článku až při překročení 270 °C, což znamená, že je LFP jedním z nejbezpečnějších typů lithiových článků. Nevýhodami LFP jsou nízké hodnoty energetických hustot a jejich výkonost v nízkých teplotách. [13]

LCO články mají vysoké hodnoty energetických hustot, ale zároveň i nízký výkon. To znamená, že nepracují optimálně při vyšších zátěžích, ale dokážou být kompaktnější. LCO články byly obvyklou volbou v oblasti přenosné elektroniky jako jsou mobilní telefony, tablety, laptopy a kamery. Nicméně, s postupem času začínají ztrácet svou popularitu kvůli vysoké ceně kobaltu a obavám ohledně bezpečnosti. [13]

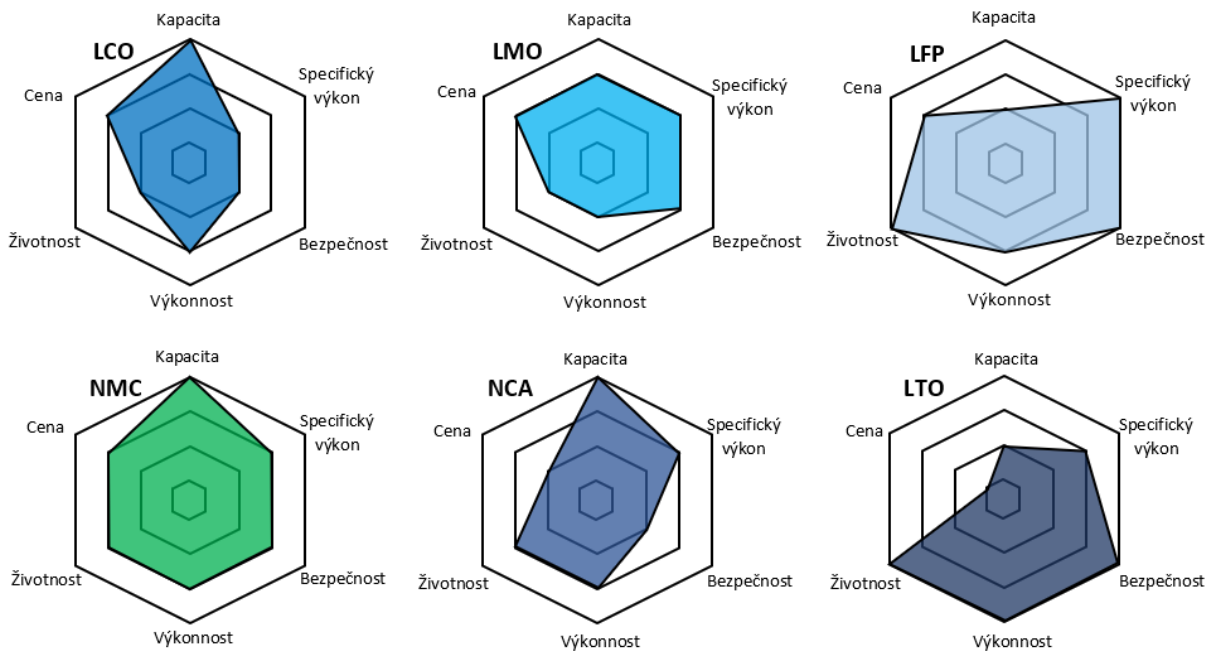
LMO používají lithium mangan oxid jako materiál pro katodu. Tyto články se používají v přenosném elektrickém nářadí, lékařských nástrojích a některých hybridních a elektrických vozidlech. LMO články se rychle nabíjejí a nabízejí velký výkon. To znamená, že dokážou dodat větší hodnoty proudů než například LCO články. Mají také lepší teplotní stabilitu než LCO, což znamená, že dokážou bezpečně pracovat ve vysokých teplotách. Hlavní nevýhodou LMO článků je jejich krátká životnost. Typicky se tato hodnota pohybuje od 300-700 cyklů. [13]

NMC články kombinují výhody od třech použitých materiálů pro katodu: nikl, mangan a kobalt. Nikl má vysoké hodnoty energetických hustot, ale je nestabilní, zatímco mangan je mimořádně stabilní, ale má nízké hodnoty energetických hustot. Proto je výsledkem kombinace těchto prvků stabilní složení s vysokou hodnotou energetických hustot. Využití NMC článků je podobné jako u LMO, v elektrickém nářadí a také jako pohony elektrických kol, skútrů a některých elektrických vozidel. Díky teplotní stabilitě jsou bezpečnější než LCO články a jsou také levnější na výrobu, protože jejich složení neobsahuje velké množství kobaltu. Další výhodou je schopnost pracovat větší počet cyklů. [13]

NCA články nabízejí vysoké hodnoty energetických hustot spolu se slušným výkonem a dlouhou životností. Schopnost pracovat s velkou zátěží a dlouhá životnost dělá z NCA článků skvělou volbu v oblasti elektrických vozidel konkrétně značek Tesla. Mezi jejich nevýhody patří vysoká cena a menší úroveň bezpečnosti než u ostatních typů lithiových článků. [13]

LTO se používá na rozdíl od všech ostatních zmíněných typů jako materiál pro anodu. Používá lithium-titanát místo grafitu pro anodu a LMO nebo NMC jako materiál pro katodu. LTO nachází využití v mnoha oblastech, především v oblasti elektrických vozidel a jejich nabíjecích stanic, větrných a solárních elektrárnách, telekomunikací, letectví a kosmonautiky a v oblasti vojenského vybavení. LTO články lze rychle nabíjet, mají nejdelší životnost, skvělou bezpečnost a dokážou pracovat v největším rozsahu teplot. Nevýhodami LTO jsou nízké hodnoty energetických hustot a jejich velmi vysoká cena. [13]

Na Obr. 15 je zobrazeno srovnání šesti typů lithiových článků. Srovnávanými parametry jsou kapacita, cena, životnost, bezpečnost, specifický výkon a výkonost článku. Je potřeba dodat, že specifický výkon udává, kolik energie ve wattech dokáže dodat článek k jeho váze v kilogramech, zatímco výkonost udává chování článků v náročných podmínkách.

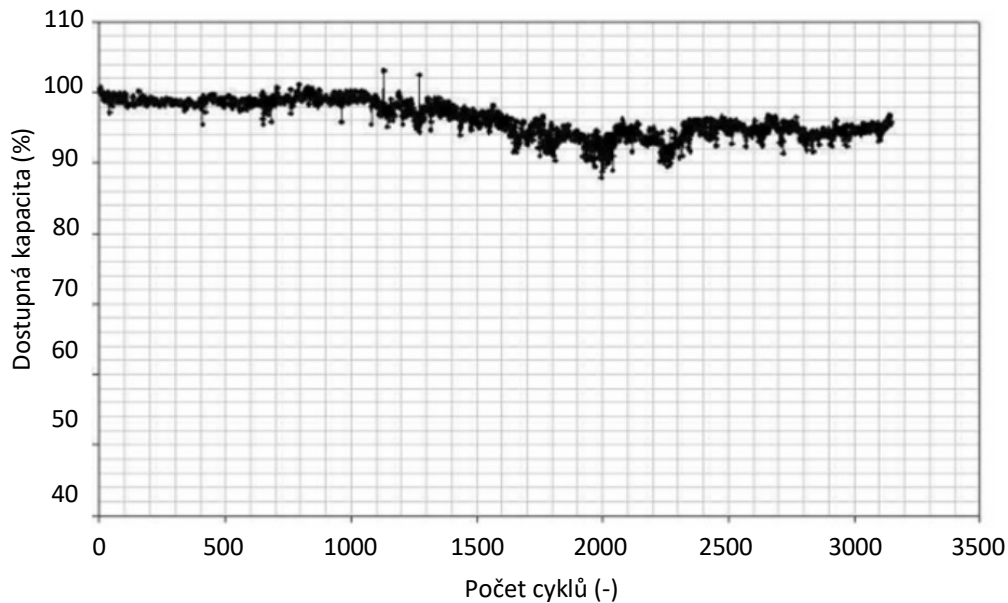


Obr. 15 Srovnání šesti základních lithiových článků, upraveno [11]

2.2.4. LTO

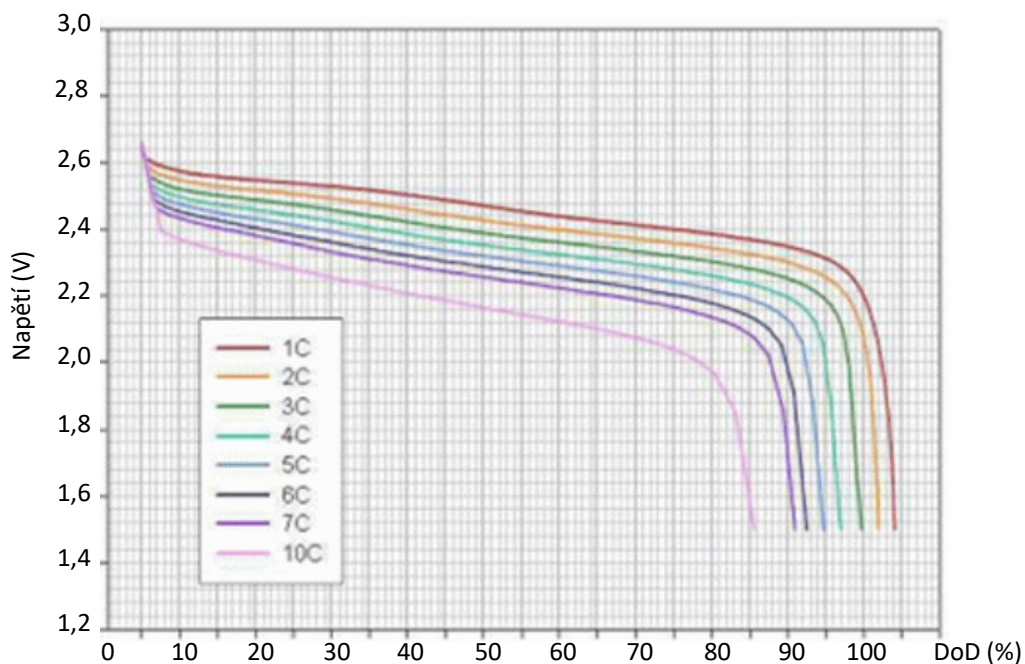
Oxidy vkládacího typu jsou schopné reverzibilně vkládat lithium, proto jsou velice atraktivní při volbě aktivního materiálu pro zápornou elektrodu lithiových článků. Mezi oxidy vkládacího typu patří lithium-titanát, anglicky lithium-titanate oxide (LTO). Chemický vzorec tohoto článku je $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Největší předností LTO je velký počet cyklů. Je to dáno tím, že při procesu lithiace dochází jen k mírné změně struktury LTO, což vede k zanedbatelné změně objemu (okolo 0,2 %). Kvůli tomuto faktu se LTO často přezdívá materiál s nulovým namáháním. Elektrochemický potenciál LTO je 1,55 V proti Li/Li^+ . Vybíjecí křivka LTO článku je skoro ideální tzn. perfektně plochá. Teoretická hodnota kapacity je 175 mAh/g, zhruba o polovinu menší než při použití grafitu. Použitelná kapacita je také nižší, protože je limitována cyklováním jednoho ze dvou lithiových iontů ve struktuře a titan nemůže dále oxidovat. [1]

Jak bylo uvedeno výše, největší výhodou LTO článku je jeho dlouhá cyklická životnost (v Tab. 2 je uvedena životnost LTO 6000-15000 cyklů). Na Obr. 16 je uvedena závislost dostupné kapacity na počtu cyklů, která potvrzuje tuto vlastnost. [14]

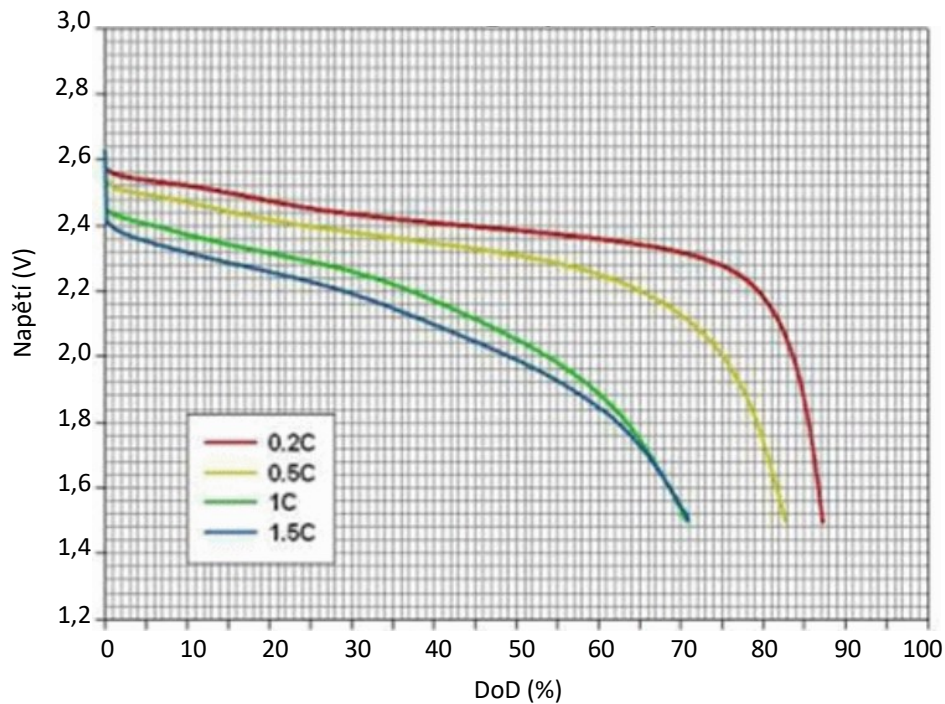


Obr. 16 Závislost dostupné kapacity na počtu cyklů LTO článku [14]

Další výhodou LTO článku je jeho plochá vybíjecí křivka, která udává, že se napětí na článku při vybíjení téměř nemění. Tato závislost je uvedena na Obr. 17. Další výhodou LTO článků je jejich bezpečnost kvůli nižšímu napětí článku. LTO články také neobsahují uhlík, to vede k lepší odolnosti proti tepelným únikům a přehřívání a tím k bezpečnějšímu provozu. Problematika bezpečnosti lithiových článků je dále rozvedena v kapitole 2.2.6. V neposlední řadě jsou LTO články schopny pracovat v největším rozsahu teplot ze všech článků. V Tab. 2 je uvedeno, že rozmezí pracovních teplot LTO článků je od $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, zatímco většina ostatních článků dokáže bezpečně pracovat do mezí hodnoty $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tato vlastnost dává LTO článkům možnost integrace do oblasti fotovoltaických elektráren, které pracují v extrémních teplotách. Na Obr. 18 jsou zobrazeny vybíjecí charakteristiky LTO článku při teplotě $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. [14]



Obr. 17 Vybíjecí charakteristiky LTO článku [14]

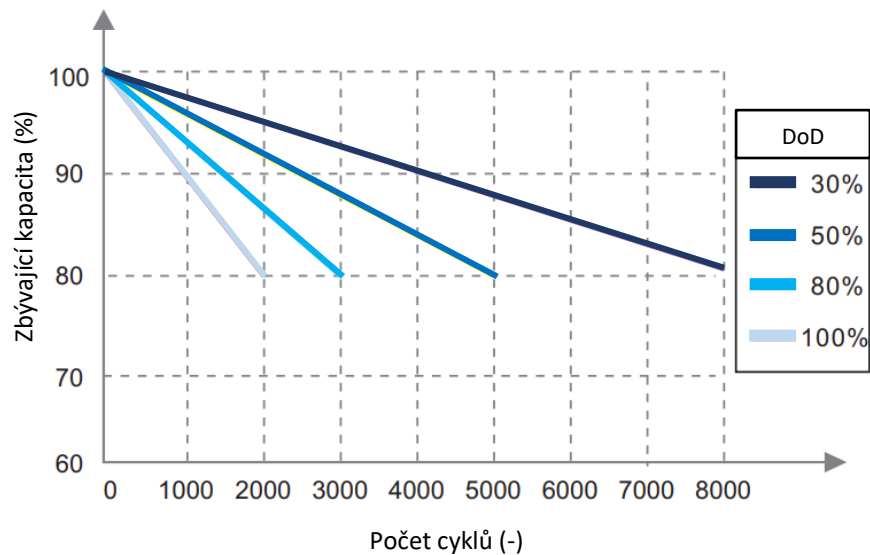


Obr. 18 Vybíjecí charakteristiky LTO článku při teplotě $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ [14]

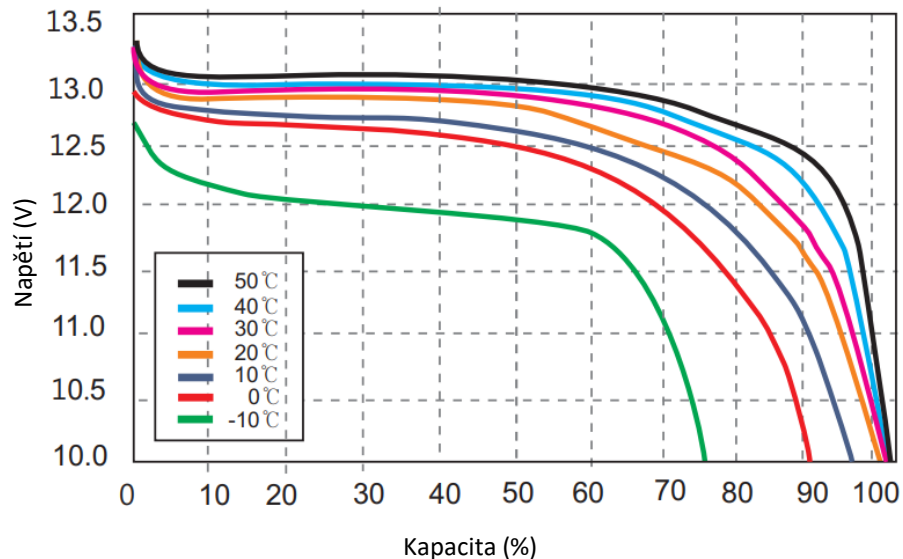
2.2.5. LiFePO_4

Lithium železo fosfát, anglicky lithium-iron-phosphate (LiFePO_4 nebo LFP), je typ Li-ion akumulátoru. Hlavními parametry LiFePO_4 uvedených v Tab. 2 je napětí 3,2 V, počet cyklů 2000-4000 a pokles kapacity při samovybitení menší, než 5 % za měsíc. Často se používají 4 LiFePO_4 zapojené do série pro získání 12V akumulátoru, který slouží jako výborná alternativa pro 12V olověný akumulátor. Mají ovšem jedny z nejnižších hodnot energetických hustot (Tab. 2), což znamená, že jsou tyto články těžší a objemnější v porovnání s dalšími typy článků. Životnost LiFePO_4 se pohybuje okolo 3000 cyklů při hloubce vybitení 100 %. To dělá z LiFePO_4 jeden z nejlepších článků v této oblasti, lepší je pouze LTO článek. Cena LTO článku je ovšem nejvyšší ze všech typů akumulátorů, proto je LiFePO_4 v mnoha případech ideální volbou. [15]

Na Obr. 19 je zobrazena závislost zbývající kapacity na počtu cyklů LiFePO_4 akumulátoru. Počet cyklů závisí na velikosti DoD, při 100 % DoD je počet cyklů akumulátoru 2000, zatímco při 50 % je 5000. To znamená, že pro prodloužení životnosti akumulátoru je lepší jej úplně nevybit a raději častěji nabíjet. Na Obr. 20 jsou zobrazeny vybíjecí charakteristiky LiFePO_4 akumulátoru, který je složen ze čtyř sériově spojených LiFePO_4 článků pro získání napětí 12,8 V, a jsou vyvedeny v závislosti na teplotě.



Obr. 19 Závislost dostupné kapacity na počtu cyklů LiFePO4 při různých DoD, upraveno [3]



Obr. 20 Vybíjecí charakteristiky LiFePO4 akumulátoru při různých teplotách [3]

2.2.6. Bezpečnost lithiových akumulátorů

Největším problémem lithiových akumulátorů je jejich bezpečnost. Tento problém se vyskytuje hlavně u základních typů Li-ion a Li-pol akumulátorů. S přidáním jiného materiálu se bezpečnost zvyšuje. Česká společnost GWL, která je jedním z předních distributorů lithiových akumulátorů v Evropě, se právě zaměřila na tento problém ve svém testu, který provedla v dubnu roku 2019. Chtěla ukázat, jaký je rozdíl mezi nebezpečnými typy lithiových akumulátorů (Li-ion a Li-pol) a novějšími bezpečnějšími typy (LiFePO₄ a LTO). Byly provedeny čtyři testy a zkoumala se reakce článku na:

- přebíjení,
- zkrat,
- mechanické poškození,
- zapálení.

U přebíjení Li-pol akumulátoru došlo k postupnému nafukování, což vedlo k prasknutí obalu po 10 minutách. Kvůli reakci lithia se vzduchem došlo k velkému požáru. U LTO akumulátoru na rozdíl od Li-pol nedošlo k nežádoucí reakci ani po 15 minutách a u akumulátoru LiFePO_4 došlo pouze k nafouknutí. U zkratu se porovnávala pouze reakce LTO a LiFePO_4 a k žádnému velkému poškození nedošlo. U LTO nedošlo při mechanickém poškození k žádné reakci a mechanické poškození LiFePO_4 vedlo pouze k vytvoření kouře. K závažnější reakci došlo opět u Li-pol, protože ihned po vytvoření díry v pouzdře vzplanul kvůli reakci lithia se vzduchem. Při posledním testu, kdy byly akumulátory vystaveny vysoké teplotě, se Li-pol opět ukázal jako nejnebezpečnější typ lithiových akumulátorů. U LTO a LiFePO_4 nedošlo k závažné reakci, u LiFePO_4 došlo k roztavení pouzdra bez dalších reakcí a u LTO došlo dokonce jen k roztavení obalu. [16]

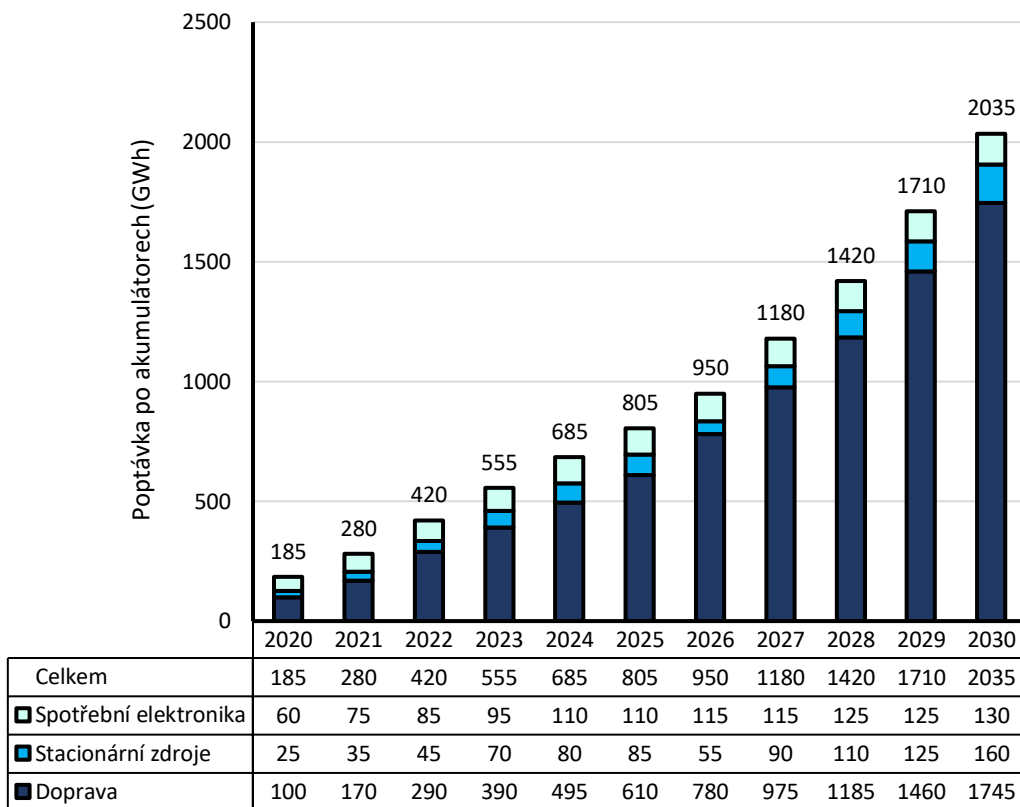
Z výsledků testu lze konstatovat, že některé lithiové akumulátory jsou nebezpečné a může docházet k jejím požárům i výbuchům. Ovšem při použití přídavných materiálů se bezpečnost lithiových akumulátorů rapidně zvyšuje. Proto jsou akumulátory LiFePO_4 a LTO výbornou volbou například v oblastech elektrických pohonů. Na druhou stranu se ovšem tyto typy nehodí jako nástupci Li-ion a Li-pol akumulátorů v oblastech, kde je důležitým parametrem velikost a hmotnost akumulátoru, tedy například v oblasti mobilních telefonů. Prvním důvodem je to, že akumulátory LiFePO_4 a LTO mají nízké hodnoty energetických hustot tudíž jsou těžší a větší. Dalším důvodem je nižší napětí LTO článku, čímž se dále zvyšuje hmotnost výsledného akumulátoru, protože musí být do série zapojeno více článků pro získání vyššího napětí.

2.3. Využití a budoucnost akumulátorů

Využití nalézají akumulátory v mnoha oblastech, přičemž můžeme tyto oblasti rozdělit do tří hlavních skupin: doprava, spotřební elektronika a oblast stacionárních zdrojů elektrické energie. Jak můžeme vidět z předpovídaného zvyšování poptávky po akumulátorech na Obr. 21, v roce 2020 byla poptávaná energie akumulátorů 185 GWh. Do roku 2030 by mělo dojít k desetinásobnému navýšení této poptávky, přičemž by měla tato poptávka činit 2035 GWh v roce 2030. [17]

Hlavní složkou této poptávané energie je oblast dopravy. Do této skupiny se řadí například akumulátory pro elektromobily, vlaky, autobusy, metra, tramvaje, lanovky, skútry a letadla. V roce 2020 byla poptávka pro tuto oblast zhruba dvojnásobně větší než poptávka po akumulátorech pro spotřební elektroniku, kdy činila 100 GWh. To se změnilo v následujících letech, kdy došlo k velkému rozšíření elektromobility. V letošním roce 2023 je očekávaná velikost poptávané energie 390 GWh a v roce 2030 dokonce 1745 GWh pro oblast dopravy. [17]

Do oblasti spotřební elektroniky se řadí například akumulátory pro notebooky, chytré telefony, tablety, herní konzole, sluchátka, reproduktory, digitální kamery a VR. Zde činila poptávka v roce 2020 60 GWh, letos je předpovídaná poptávka 95 GWh a v roce 2030 130 GWh. Do poslední oblasti stacionárních elektrických zdrojů patří akumulátory pro lékařství, fotovoltaické elektrárny a vojenské vybavení. Jsou charakterizovány tím, že se při provozu nepohybují tzn. jsou postaveny na jednom místě. Nacházejí využití jako záložní zdroje energie například v lékařství, i jako úschovny elektrické energie pro fotovoltaické elektrárny. U této oblasti činila poptávka v roce 2020 25 GWh, letos je předpovídaný nárůst poptávky na 70 GWh a v roce 2030 nárůst až na 160 GWh. Obě tyto oblasti sice čeká podle předpovědí nárůst poptávané energie, ale tato poptávka nepůjde srovnat s poptávkou po akumulátorech pro dopravu. [17]



Obr. 21 Predikce poptávky po akumulátorech, upraveno [17]

Tím, že dochází k velkému nárůstu počtu elektrických vozidel je jasné, že musí také docházet k inovacím akumulátorů. Výzkumy se zaměřují na to, aby měl výsledný akumulátor co nejlepší parametry tzn. aby byl co nejlehčí, zároveň dokázal uchovat velké množství energie a aby byl co nejbezpečnější. Mezi nejčastěji zmiňované technologie patří sodík-iontové akumulátory (Na-ion) a lithium-vzduchové akumulátory (Li-air). Tyto technologie mají potenciál disponovat vysokou hodnotou energetických hustot, čímž by našly využití v oblasti spotřební elektroniky i v dopravě.

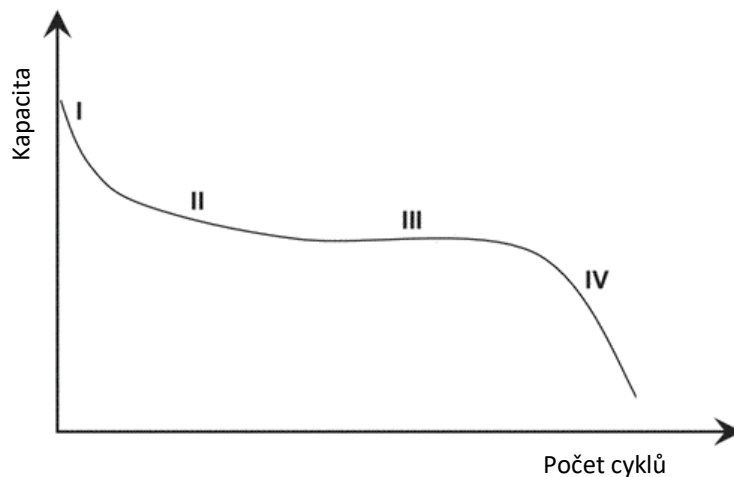
Další zajímavou technologií, která byla vyvinuta na rakouské univerzitě TU Wien, je kyslík-iontová (O-ion), která k přenosu náboje mezi dvěma keramickými materiály využívá kyslíkové ionty. Tato technologie nedisponuje na rozdíl od výše zmiňovaných technologií vysokou hodnotou energetické hustoty, ale její největší předností je velmi dlouhá životnost. Tato vlastnost je dána tím, že při ztrátě kyslíku kvůli vedlejších reakcí, může být tato ztráta kompenzována o kyslík z okolního prostředí. Tato technologie tedy není vhodná pro mobilní telefony a elektrická vozidla, ale využití může najít v oblasti stacionárních úschoven energie pro fotovoltaické a větrné elektrárny. [18]

Velice nadějným materiálem je grafen, což je označení pro jednu vrstvu grafitu. Jeho struktura má tedy výšku jen jednoho atomu. I díky tomu má výbornou elektrickou i tepelnou vodivost (srovnatelnou s mědí), vysokou flexibilitu a vysokou pevnost. Energetická hustota grafenových akumulátorů by mohla dosáhnout až k 1000 Wh/kg. Využití by mohla tato technologie najít v oblasti superkondenzátorů. Ty dokážou uskladnit náboj jako akumulátory, ale dokážou tento náboj extrémně rychle přijmout nebo uvolnit. [19]

3. Stárnutí akumulátorů

3.1. Degradace akumulátorů

Vše stárne, to platí i pro akumulátory. Ke snižování výkonu u akumulátoru dochází hlavně kvůli stárnutí materiálů, aktivních i neaktivních. Degradaci akumulátoru lze rozdělit na dvě části, chemickou a mechanickou. Chemická degradace způsobuje pokles kapacity, zvýšení rychlosti samovybíjení a pokles výkonu kvůli vzrůstající hodnotě vnitřního odporu. Naproti tomu mechanická degradace vzniká jak uvnitř článku, tak mimo články a vede ke ztrátě elektrických kontaktů kvůli ztrátě elektrodových materiálů a korozi spojů elektrod. Oba typy degradací vedou ke ztrátě energie, výkonu a kapacity. Ztráta energie souvisí s vlastností udržování napětí článku, která souvisí se změnami aktivních elektrodových materiálů. Ztráta výkonu článku souvisí s vlastností dodávání a přijímání elektrického náboje, která se zhoršuje kvůli vzrůstající hodnotě vnitřního odporu. Ztráta kapacity je ovlivněna vlastností uchování náboje materiálů a jejím hlavním důvodem je ztráta rovnováhy mezi elektrodami. To je způsobeno snižováním počtu cyklovatelných iontů a úbytkem elektrodových materiálů. Je důležité si uvědomit, že degradace článku začíná už při montáži a nemůže být odstraněna, jen potlačována. [1]



Obr. 22 Fáze poklesu kapacity v závislosti na počtu cyklů [1]

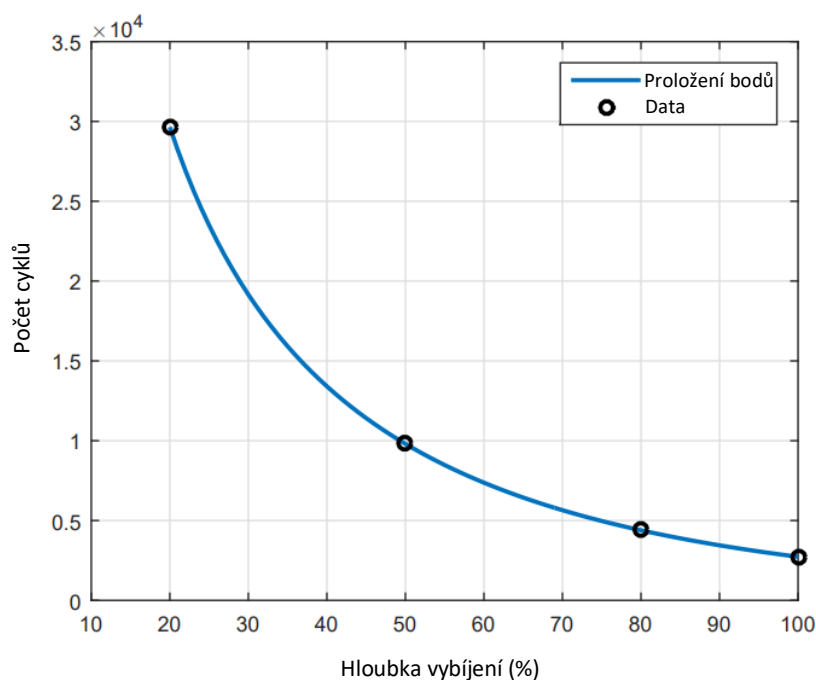
Pokles kapacity v průběhu života článku lze podle Obr. 22 rozdělit na čtyři základní oblasti. Při prvním používání článku lze vidět strmý pokles kapacity, oblast I. Tento pokles může být vysvětlen ztrátou cyklovatelného lithia kvůli vytváření SEI vrstvy. Tím, že se SEI vrstva vytváří jen u článků, které obsahují uhlík, nemusí docházet u ostatních článků k tak strmému poklesu. Většinu provozního života se článek pohybuje v oblastech II a III. Výsledkem zformování SEI vrstvy je snížený počet aktivního materiálu záporné elektrody dostupný pro vkládání lithia při nabíjení článku, proto je limitujícím parametrem v oblasti II záporná elektroda. SEI vrstva ovšem může při provozu prasknout a při formování nové SEI vrstvy dochází k úbytku dalšího cyklovatelného lithia. Tento úbytek znamená, že méně lithiových iontů se vkládá do kladné elektrody při vybíjení článku. V oblasti III začíná být degradace a ztráta aktivního materiálu znatelná, i když je stále hlavním faktorem stárnutí článku záporná elektroda. Ztráta aktivního materiálu na kladné elektrodě pokračuje a opět dochází k výraznému poklesu kapacity v oblasti IV. V této oblasti je počet aktivního materiálu menší, než je počet cyklovatelných lithiových iontů, proto čím dál více lithiových iontů zachytí na záporné elektrodě.

Konec života článku, anglicky End Of Life (EoL), je většinou definován jako pokles maximální kapacity článku na 80 % původní maximální kapacity článku. Je důležité podotknout, že EoL neznamena konec využití článku a jeho recyklaci, ale možnost využití článku v jiných oblastech, kde není kladen důraz na perfektní parametry článku. Většinou se EoL nachází v oblasti III, nejlépe v blízkosti oblasti IV. Oblast III by měla být ideálně co nejdelší a EoL by se měl nacházet v oblasti IV. [1]

3.1.1. Kalendářní a cyklická životnost

Stárnutí akumulátorů může být rozděleno na dvě části: kalendářní a cyklickou životnost. Oba typy životností akumulátoru souvisí s jiným typem využívání. Kalendářní životnost udává dobu, po kterou je schopen akumulátor pracovat, zatímco cyklická životnost je udávána počtem cyklů.

Cyklická životnost je ovlivněná hlavně hloubkou vybíjení. Jak můžeme vidět na Obr. 23, závislost DoD na počtu cyklů není lineární. Pokud vybíjíme článek do DoD rovné 100 %, počet cyklů do dosažení EoL je roven 2500. Naproti tomu, pokud vybíjíme článek jen do DoD rovné 50 %, počet cyklů se nezdvójnásobí, ale zčtyřnásobí (10000). Parametry článků se zhoršují v závislosti na čase, a to nezávisle na tom, zda je článek používán nebo ne. Tento fakt je nazýván jako kalendářní životnost a udává se v letech. Pokud například výrobce uvede kalendářní životnost článku 15 let, této hodnoty by mohlo být dosaženo jen při přesném dodržování předepsaných provozních podmínek. Pokud například vybíjíme článek do DoD rovné 80 %, bude tomu odpovídat 5000 cyklů. Když vezmeme v potaz, že článek nabíjíme každý den, dostáváme se na 13 let a 8 měsíců. V praxi se většinou tedy nedostaneme na udávaný počet let dříve, než se kapacita článku dostane na EoL.



Obr. 23 Závislost počtu cyklů na hloubce vybíjení [20]

3.1.2. SEI

Pro seznámení se s faktory stárnutí akumulátorů je nejprve potřeba definovat pojem mezifáze pevného elektrolytu, anglicky solid electrolyte interphase. Mezifáze pevného elektrolytu (SEI) se

formuje na záporné elektrodě a je stěžejním prvkem pro zajištění optimálního využití Li-ion článku. Mimo to, že tvoří ochranou vrstvu, tvoří také pasivační vrstvu, tzn. vrstvu, která zabraňuje korozi a narušení povrchu kovu. Skládá se z produktů rozkladu elektrolytu a měla by pokrývat celou plochu elektrody. Všechny aktivní materiály používané pro elektrody, které se nacházejí mimo oblasti elektrochemické stability, potřebují SEI vrstvu. Po zformování se SEI vrstva chová jako další komponent uvnitř článku, a proto se nazývá mezifází (nikoliv rozhraním). I když je hlavním úkolem SEI vrstvy oddělení záporné elektrody od elektrolytu, iontová vodivost mezi těmito komponenty bude ovlivněna. SEI vrstva se chová jako bariéra, která omezuje výkonovou schopnost článku a zvyšuje impedanci článku. Způsobuje také snížení kapacity článku, protože se reakcí při formování SEI vrstvy účastní jak rozpouštědlo, tak soli elektrolytu. Tyto reakce vedou ke snížení počtu cyklovatelného lithia a tím ke snížení kapacity článku. SEI vrstva by měla být ideálně co nejtenčí, měla by disponovat vysokou iontovou vodivostí a být dobrým elektrickým izolantem. [1]

3.1.3. Ztráta cyklovatelného lithia a aktivních materiálů elektrod

Při návrhu článku se počítá s formováním ochranné SEI vrstvy při prvním pracovním cyklu, protože formování SEI vrstvy přispívá ke ztrátě cyklovatelného lithia. To je důvodem větší kapacity záporné elektrody než kapacity kladné elektrody. Pokud formování SEI vrstvy pokračuje při dalších cyklech kvůli vedlejším efektům, dochází ke ztrátě dalších cyklovatelných lithiových iontů. Kvůli této ztrátě dochází k nárůstu počtu volných děr na kladné elektrodě a poklesu celkové kapacity článku. Na začátku je článek vybitý a všechny lithiové ionty se nacházejí na kladné elektrodě. Při nabíjení dochází k pohybu iontů k záporné elektrodě a kvůli výše uvedenému faktu také dochází k úbytku iontů. Kvůli úbytku iontů vzniknou na záporné elektrodě díry a při vybíjení se dostane na kladnou elektrodu menší počet iontů než předtím. K této ztrátě kapacity dojde při každém dalším cyklu. Při provozu článku může také docházet k nevratným poškozením kladné a záporné elektrody vedoucí k trvalé ztrátě kapacity. K poškození elektrod dochází například kvůli nečistotám a změnám struktury při přebíjení nebo nadměrnému vybíjení článku. V nejhorším případě, který se ovšem v praxi často vyskytuje, se projeví všechny příčiny ztráty kapacity najednou. Lze ovšem konstatovat, že ztráta cyklovatelného lithia je hlavní příčinou ztráty kapacity na začátku životního cyklu článku a ztráta aktivních materiálů elektrod je hlavní příčinou úbytku kapacity na konci životního cyklu článku. [1]

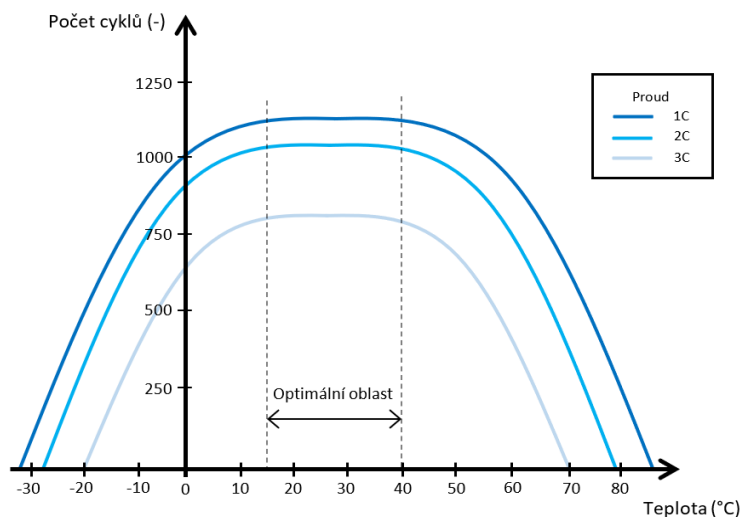
3.2. Faktory urychlující stárnutí akumulátorů

Degradace článku může být urychlena jak neúmyslně, tak úmyslně. K urychlení dochází při neoptimálních cyklovacích podmínkách a teplotách. Ve skutečnosti spolu cyklovací podmínky a teplota hodně souvisí. Při sledování dvou stejných článků ve stejných podmínkách, ale rozdílných teplotách, totiž dochází většinou k rozdílným výsledkům v závislosti na rozdílu teplot. Pokles kapacity může být jak dočasný, tak trvalý. Při dočasném poklesu kapacity dochází po obnovení ideálních pracovních podmínek k obnovení předešlých vlastností článku bez dalšího poškození. Ovšem trvalý pokles kapacity dokáže poškodit článek natolik, že dojde ke zhoršení parametrů článku a snížení životnosti. [1]

Pokles výkonu článku je závislý na vnitřním odporu a impedanci, které jsou ovlivňovány pracovní teplotou a degradačními procesy. Použití jiných druhů aktivních materiálů vede k rozdílným reakcím na tyto urychlující faktory, a proto je těžké předpovídat přesnou životnost lithiových článků. Existuje však několik obecných faktorů, které vedou k urychlujícímu stárnutí článků: teplota, napětí a nabíjecí či vybíjecí proudy. [1]

3.2.1. Teplota

Každý článek má daný optimální rozsah provozních teplot. Teploty nacházející se mimo tento rozsah způsobují pokles odolnosti článku, jak je zobrazeno na Obr. 24. Tento rozsah je pro každý typ článku rozdílný a jeho správné dodržování může vést k prodloužení životnosti článku. Ovšem i při dodržení doporučených provozních teplot není zaručena dlouhá životnost článku, protože může převažovat jiný typ degradace. Provoz článku ve vyšších teplotách je možný jen na krátkou dobu a vede ke zvýšení výkonu. Vystavení článku vyšším teplotám na delší dobu vede k urychlení degradace a prudkému snížení odolnosti článku. Příkladem tepelné degradace je SEI vrstva, která se začne rozbíjet, opotřebovávávat a rozpouštět v elektrolytu. Vyšší teploty také ovlivňují pasivní komponenty článku. Separátor může ztratit část své funkce, což zvyšuje riziko zkratu. Při velmi vysokých teplotách (obvykle nad 100 °C) mohou začínat exotermické rozkladové reakce vedoucí k soběstačnému rozvoji tepla a později k tepelnému úniku. Při nižších teplotách (obvykle pod 10 °C) dominují další degradační mechanismy. Méně lithiových iontů se účastní redoxních reakcí, to vede ke ztrátě cyklovatelného lithia, což vede k trvalé ztrátě kapacity. K poklesu kapacity dochází při nižších teplotách kvůli problémům při nabíjení. Lithiové ionty ze záporné elektrody jsou pomalejší než přesouvaná elektrická energie a elektroda je polarizována, což vede k pokovování elektrody. Takto vytvořená vrstva brání dalšímu průběhu reakcí a tzn. drastický pokles kapacity. Po delší době se mohou zformovat i dendrity, které ovšem nejsou způsobeny jen nízkou teplotou, ale i napětím. Z těchto důvodů by se tedy měly nabíjet akumulátory v optimálním rozsahu teplot pro získání co nejdelší životnosti. Příkladem jsou akumulátory elektrických vozidel, u kterých dochází ke zkracování možného dojezdu nabíjením v neoptimálním rozsahu teplot. [1]



Obr. 24 Závislost životnosti na teplotě Li-ion článku, upraveno [21]

3.2.2. Napětí

Při přebíjení článku je elektrická energie nucena do baterie, ale k dispozici nejsou již žádné lithiové ionty na kladné elektrodě, a výsledkem je prudký nárůst hodnoty vnitřního odporu. Přiváděná elektrická energie se přeměňuje kvůli vysokému vnitřnímu odporu na teplo. Přebíjení neovlivňuje jen lithiové ionty, ale i komponenty článku. Velké množství tepla vede k tepelné nestabilitě materiálů, to

může později vést k dlouhodobému poškození elektrod. Tyto změny struktury článku mohou způsobit posun článku do oblasti elektrochemické nestability, ve které se elektrolyt začíná rozkládat a formovat nerozpustné produkty nebo plyny, které mohou v nejhorším případě způsobit prasknutí článku a tím ohrozit bezpečnost. [1]

Při nadměrném vybíjení způsobuje úbytek kapacity hlavně záporná elektroda. Napětí je totiž natolik nízké, že se SEI vrstva začíná rozkládat a rozpouštět. Poté se musí SEI vrstva znovu zformovat a to způsobuje, jak uvedeno výše, další pokles kapacity. Nejzávažnějším degradačním mechanismem je ovšem koroze měděné fólie proudového kolektoru záporné elektrody. Kvůli korozi dochází ke ztrátě kontaktu proudového kolektoru a záporné elektrody a tím ke zvýšení odporu, což souvisí se snížením výkonu článku. V nejhorším případě se začnou vytvářet dendrity, které mohou tvořit vodivou část mezi elektrodami a způsobit tak zkrat uvnitř článku. [1]

3.2.3. Nabíjecí a vybíjecí proud

Nejdůležitějším z provozních parametrů je proud, který se u akumulátorů dělí na nabíjecí a vybíjecí. Jak bylo uvedeno dříve, kvůli souvislosti proudu s kapacitou je často používaná rychlost nabíjení a vybíjení označována C. Rychlost nabíjení nebo vybíjení článků může být jak vysoká (5C až 10C), tak nízká (menší než 1C). Vysoká rychlost nabíjení nebo vybíjení vede k vyčerpávání lithiových iontů dostupných pro vkladací reakce v blízkosti povrchu elektrody. To je způsobeno tím, že difúze lithiových iontů v elektrolytu je příliš pomalá a vede k nárůstu koncentrace iontů na povrchu elektrody. Lithiové ionty nejsou dostupné ani pro redoxní reakce, proto se impedance článku zvyšuje. Pokud tento stav trvá po delší dobu, dochází k poškození článku kvůli vysokým lokálním potenciálům. Po uklidnění tohoto stavu se sice sníží koncentrace iontů a vkladací reakce pokračují, ale článek ztrácí část své kapacity. Při nízké rychlosti nabíjení nebo vybíjení je rychlost difúze lithiových iontů vždy rychlá a nezpůsobuje tak zvýšení koncentrace iontů a tím pokles kapacity článku. Z toho vyplývá, že vysoká hodnota C ovlivňuje pokles kapacity více než nízká hodnota C. [1]

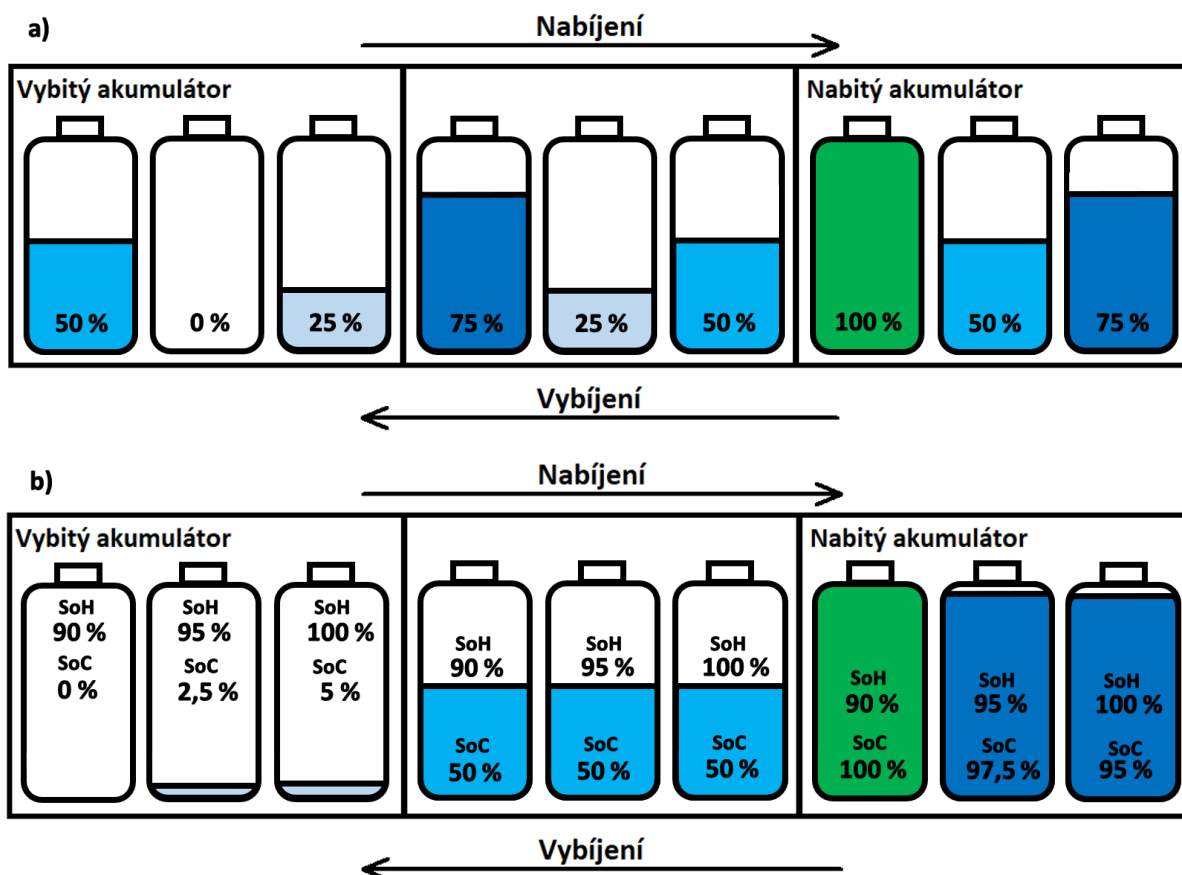
Při vysoké rychlosti vybíjení totiž nízká míra difúze způsobuje pokles napětí. Tento pokles se vztahuje i na vypínací napětí, kterého bude dosaženo rychleji a tím pádem bude pokles kapacity i výkonu čím dál více znatelný. Naopak při vysoké rychlosti nabíjení je dosaženo dříve maximálního napětí a tzn. menší velikost uložené kapacity. Vysoké hodnoty nabíjení i vybíjení mohou také způsobit kvůli namáhání praskliny v elektrodách konkrétně v obou aktivních materiálech elektrod a SEI vrstvě. Tyto mechanismy dále způsobují zvýšení vnitřního odporu článku, ztrátu aktivních materiálů elektrod a snížení počtu cyklovatelných lithiových iontů. Dalším důsledkem je polarizace a ztráty, proto bude energetická účinnost nižší při vyšších rychlostech nabíjení a vybíjení a tyto ztráty energie budou z velké části přeměněny na teplo. Tato přeměna ukazuje další spojitost mezi dvěma provozními parametry, v tomto případě rychlosti nabíjení nebo vybíjení a teploty. Obvykle způsobují krátké pulzy vysokých nabíjecích a vybíjecích proudů pouze dočasný pokles kapacity a článek je schopen získat zpět původní velikost kapacity. To samé nelze říct při vystavení článku vysokým nabíjecím a vybíjecím proudům po dlouhou dobu, kdy dochází k trvalému poškození článku a negativnímu ovlivňování životnosti v podobě Jouleova tepla nebo ohmického zahřívání, které způsobují zvýšení teploty článku. Velikost vytvářeného tepla může být zanedbatelná, ale v jiných případech musí být zajištěn odvod tepla ze článku. [1]

4. Balancování článků

4.1. Nestabilita článků

Nestabilita článků je hlavní příčinou zhoršování výkonu akumulátoru. Nejslabší článek (s nejnižší hodnotou SoH) v celém akumulátoru určuje výsledné parametry akumulátoru.

Zhoršení parametrů akumulátoru může být jen zdánlivé a při provedení balancování článků se parametry akumulátoru obnovují. Může ovšem docházet i k trvalému poškození článků, protože se některé články přebíjejí a jiné se nadměrně vybíjejí. Na Obr. 25 je zobrazen akumulátor skládající se ze tří článků. Jeden článek je nabitý na jinou hodnotu SoC, což v tomto případě způsobuje pokles kapacity celého akumulátoru na 50 % z původní kapacity. Nestabilita článků může být ovšem také způsobena rozdílnými SoH článku. Článek s nejnižší hodnotou SoH se bude nejrychleji nabíjet a vybíjet, a to opět povede k nestabilitě celého akumulátoru. Nestabilitu článku lze vyřešit použitím BMS. [1]



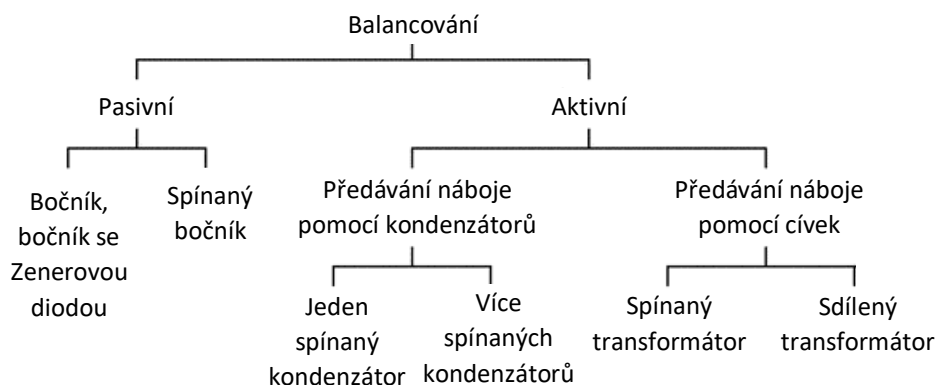
Obr. 25 Nestabilita článků způsobená a) rozdílným SoC a b) rozdílným SoH

4.2. BMS

Akumulátory by měly být ochráněny před možnými nebezpečnými situacemi, včetně tepelných a mechanických namáhání. K tomu slouží systém řízení akumulátorů (BMS). BMS je vestavěný systém pro měření, ukládání a hlášení provozních parametrů akumulátoru. Čím více parametrů BMS sleduje, tím je tento systém dražší, a to vede k navýšení celkové ceny akumulátoru. Mezi parametry, které BMS sleduje, patří jednotlivá napětí článků, SoC a výsledné napětí akumulátoru. Proto BMS obvykle obsahuje ochranné obvody proti přebíjení a nadměrnému vybíjení a také ochranné obvody proti tepelným účinkům. U lithiových akumulátorů je BMS velmi zásadním prvkem, protože při nabíjení a

vybíjení lithiových akumulátorů dochází k nerovnováze uchovaného náboje, což může vést k poškození celého akumulátoru. [1]

Všechny články v akumulátoru by měly mít co nejpodobnější parametry týkající se především kapacity, SoC, teploty atd. Při provozu akumulátoru se parametry článků začínají rozlišovat. Nestabilita článků může být způsobena vnějšími jevy jako jsou obvodová konfigurace a teplota prostředí. I když jsou rozdíly v parametrech článků nepatrné na začátku života akumulátoru, anglicky Beginning of Life (BoL), s postupem času se tyto odlišnosti začínají projevovat a mohou vážně ovlivňovat výkon. Mimo to může vést nestabilita článku k selháním a ke krácení životnosti akumulátoru. Potenciální selhání se rapidně zvyšuje se stoupajícím počtem připojených článků, což je způsobeno důležitostí interakcí mezi články. Záleží také na metodách spojení článků. Při sériovém spojení článků protéká všemi články stejně velký proud, což teoreticky znamená, že pokud všechny články ovlivňují stejné okolní podmínky, mezi které patří například teplota, tak se články dokážou samy balancovat. Při paralelním spojení článků jsou automaticky balancované kvůli stejnému napětí. Variace impedancí článků ovšem vede k ovlivňování rozdělování proudů v uzlech a k následné nestabilitě článků. Je také možné, že jednotlivé články mohou být přebíjeny nebo nadměrně vybíjeny, což vede k předčasným selháním článků. Jeden článek totiž dosáhne maximálního napětí dříve než ostatní, protože má vyšší hodnotu vnitřního odporu než ostatní články. Článek se následně odchyluje od SoC ostatních článků, a to vede k jeho urychlenému stárnutí. Stárnutí způsobuje, jak již víme, další zvyšování vnitřního odporu, což dále rozšiřuje nestabilitu článků. Při výskytu selhávajícího článku je lákavé ho vyměnit za nový, což většinou vede k ještě větší nestabilitě akumulátoru, protože nový článek se většinou hodně liší od ostatních článků a k selhání dojde nepochybně znovu. Pro všechny tyto důvody obsahují akumulátory systém řízení BMS, který má za úkol vyrovnávat články, jak jen to je možné. Tím se zvyšuje odolnost, životnost a bezpečnost akumulátoru. Pro tento účel byly vynalezeny různé metody, které se zakládají na vlastnosti stanovení SoC jednotlivých článků. Hlavními typy balancování jsou pasivní a aktivní. Pasivní balancování se snaží vyrovnat napětí článků spotřebováním náboje (energie) článků, zatímco aktivní balancování se snaží přerozdělovat náboj (energii) mezi články. [1]



Obr. 26 Rozdělení základních balancovacích systémů [22]

Na Obr. 26 je uvedeno rozdělení balancovacích systémů. Největší výhodou pasivního balancování, která je díky tomu používána ve většině případech balancovacích obvodů, je cena. Při této metodě sice vznikají ztráty, které jsou odváděny ve formě tepelné energie, ale tato nevýhoda je převyšována právě zmíněnou cenou. U aktivní metody balancování sice nedochází ke ztrátám energie, ale tento typ balancování je dražší a může být pomalejší a složitější než pasivní metody. Také je potřeba

zmínit, že v praxi při použití pasivních balancérů se akumulátory balancují při nabíjení. To je dáno tím, že má akumulátor přístup ke zdroji elektrické energie a určité ztráty energie nejsou velkým problémem. [22]

Tab. 4 Porovnání metod balancování

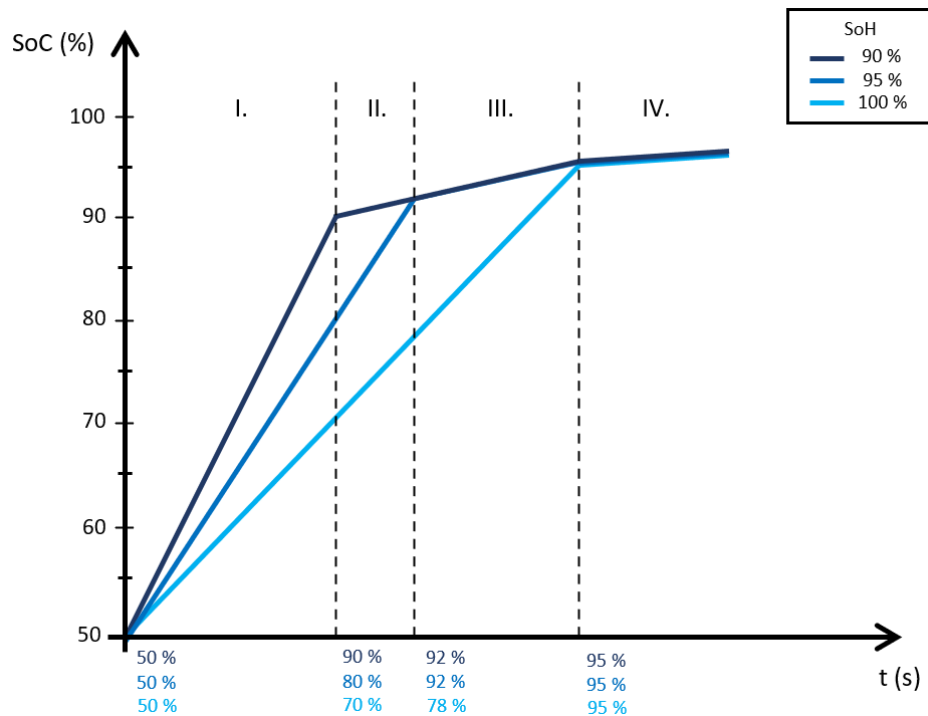
Metoda balancování	Výhody	Nevýhody
Pasivní	jednoduchost, nižší cena	ztráty energie ve formě tepla
Aktivní (s kondenzátory)	více efektivní (malé ztráty energie)	pomalé, vyšší cena
Aktivní (s cívkami)	více efektivní (malé ztráty energie)	náročné na návrh a výrobu, vyšší cena

4.3. Pasivní balancování

Pasivní balancování odstraňuje přebytečné množství náboje (energie) z plně nabitých článků pro dosažení článků se stejným napětím. Tyto metody jsou založeny na principu přemostění proudu. Při dosažení maximálního napětí prvního článku se tento článek začne vybíjet, dokud nedosáhne stejného napětí jako u ostatních článků. U této metody se využívá limitování napětí pomocí rezistorů, které mohou být fixní nebo spínané. Největší výhodou pasivního balancování oproti aktivnímu balancování je jednoduchost a tím pádem i nižší cena. [1]

Na Obr. 27 je zobrazena ukázka pasivního balancování tří článků, které měly počáteční hodnotu SoC 50 %. To, že se po určité době články nabily na jiné hodnoty SoC ukazuje fakt, že mají jinou kondici tzn. SoH. Článek s nejnižší hodnotou SoH se bude nabíjet i vybíjet nejrychleji, což způsobí pravidelnou nestabilitu akumulátoru.

V první fázi (I.) dochází k nabíjení všech článků. Ve druhé fázi (II.) dojde k omezení nabíjení prvního článku kvůli dosažení SoC 90 %, čehož je dosaženo právě odvedením části energie na bočníkový rezistor. Tato fáze lze označit za aktivování BMS. Další dva články se nabíjejí dále stejným proudem. Na konci této fáze dochází k vybalancování prvních dvou článků, proto se ve třetí fázi (III.) sepne bočník u druhého článku. Třetí článek se stále nabíjí stejně velkým proudem. Na začátku čtvrté fáze (IV.) dochází k vybalancování všech článků. Poté může (ale nemusí) dojít k omezení nabíjecího proudu akumulátoru, protože jsou všechny články nabitě na vysokou hodnotu, v tomto případě 95 % SoC.

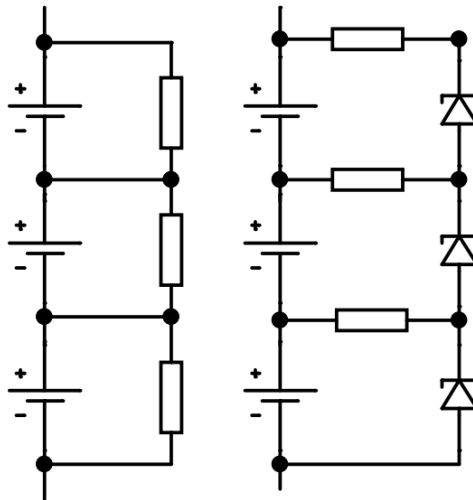


Obr. 27 Ukázka pasivního balancování

4.3.1. Bočník

Nezákladnější balancovací systém vznikne použitím bočníků, tedy rezistorů, které odvádějí přebytečný náboj z každého článku a tato odvedená energie je poté přeměněna na teplo. Ze zapojení tohoto systému, které je zobrazeno na Obr. 28, lze vidět, že bočnickové rezistory jsou zapojeny paralelně ke každému článku s tím, že použité bočnickové rezistory mají stejnou hodnotu. Články s vyšší hodnotou SoC mají obecně vyšší hodnotu napětí, což znamená, že vybíjecí proud protékající článkem a paralelně připojeným rezistorem je také vyšší než vybíjecí proud ostatních článků. Tím pádem se články s vyšší hodnotou SoC vybíjejí rychleji než ty s nižší hodnotou SoC, což vede k vybalancování akumulátoru. Hlavní výhodou tohoto zapojení je jeho jednoduchost, protože se nesleduje hodnota napětí, neodhaduje se hodnota SoC a nejsou potřeba žádné aktivní prvky. Kvůli tomu pracuje toto zapojení zcela autonomně (nezávisle). Nicméně, je také potřeba dodat, že obvod nepřetržitě promarňuje náboj, i když je akumulátor perfektně vybalancován. Proto by měly být zvolené hodnoty rezistorů dostatečně velké. Další nevýhodou je nepoužitelnost u lithiových akumulátorů. U lithiových akumulátorů je totiž potřeba monitorování napětí každého článku z bezpečnostních důvodů a také je potřeba neustálého odhadování SoC každého článku pro energetické a výkonové výpočty. Proto nachází tato balancovací metoda využití u olověných nebo NiMH akumulátorech, kde je přebíjení článků přijatelné. Další využití je v oblastech, kde je akumulátor skoro vždy plně nabitý například v záložních zdrojích. [22]

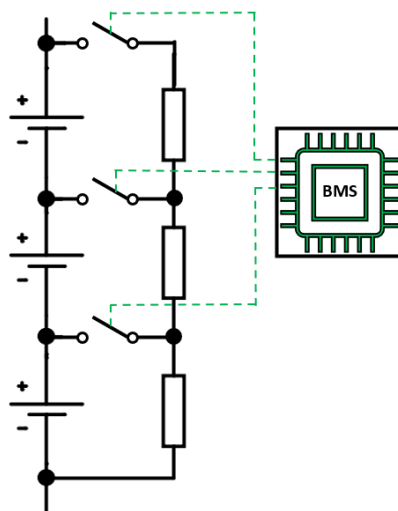
Modifikací předešlé metody, která začleňuje do obvodu Zenerovy diody, dostáváme vylepšenou pasivní metodu balancování. Zenerovy diody dokážou při poklesu napětí pod danou úroveň automaticky vypnout balancování. Musí být navrženy tak, aby umožnily průchod maximálního nabíjecího proudu akumulátoru a jejich maximální napětí je nastaveno na hodnotu odpovídající 100 % SoC. Samotné balancování funguje tak, že když je napětí článku vyšší, než je nastavená hranice Zenerovy diody, dojde k připojení bočnicku a poté dochází k odebrání náboje tzn. k poklesu napětí článku. Při poklesu napětí pod danou nastavenou hodnotu napětí Zenerovy diody dochází k automatickému odpojení bočnicku. [22]



Obr. 28 Pasivní balancování – bočník (vlevo) a bočník se Zenerovou diodou (vpravo)

4.3.2. Spínaný bočník

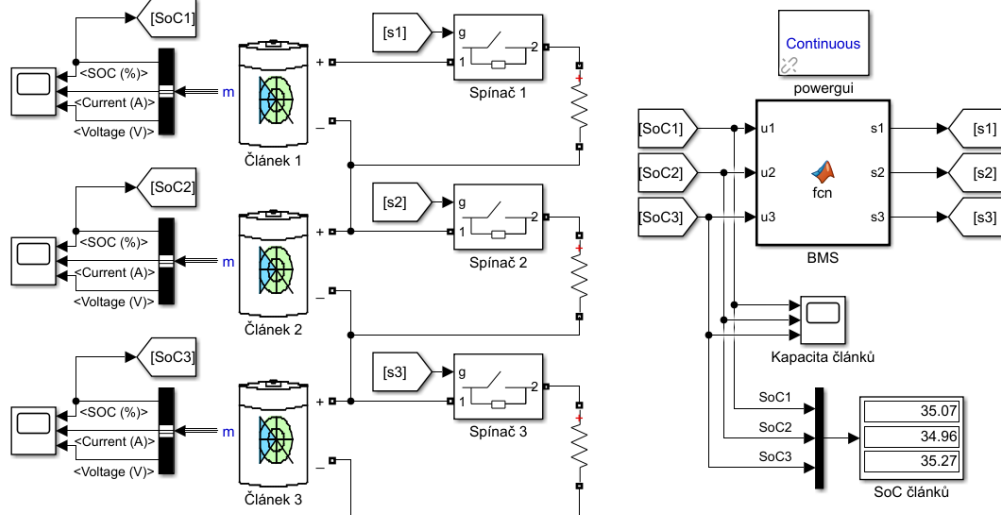
Dalším systémem pasivního typu balancování je spínaný bočník. Zapojení spínaného bočníku je obdobou prvního typu. Tento systém už je ovšem řízený a je na rozdíl od prvního typu vhodný pro lithiové akumulátory. Jako spínače se používají tranzistory, které jsou ovládány BMS. Na Obr. 29 je zobrazeno zapojení tohoto systému (pro jednoduchost jsou místo tranzistorů použity symboly spínačů). Požadavek na elektronické řízení tranzistorů dělá z této metody více komplikovanou než u výše uvedených metod s neřízenými bočníky. Tento prvek nicméně umožňuje větší flexibilitu ve strategii balancování. BMS jednoduše sepne spínače u těch článků, které mají příliš velké množství náboje, což opět způsobí ztrátu energie na rezistoru a tím pokles napětí článku. Je potřeba dodat, že v dnešní době již není velkým problémem komplikovanější zapojení než u použití pouhého bočníku. Moderní akumulátory často mívají vestavěné monitorující čipy, které řídí vnitřní tranzistorové spínače (pro pomalejší balancování) nebo vnější tranzistorové spínače (pro rychlejší balancování). V prvním případě je potřeba dodat do zapojení vnější rezistor pro každý článek, ve druhém případě je potřeba doplnit obvod o vnější tranzistorový obvod. [22]



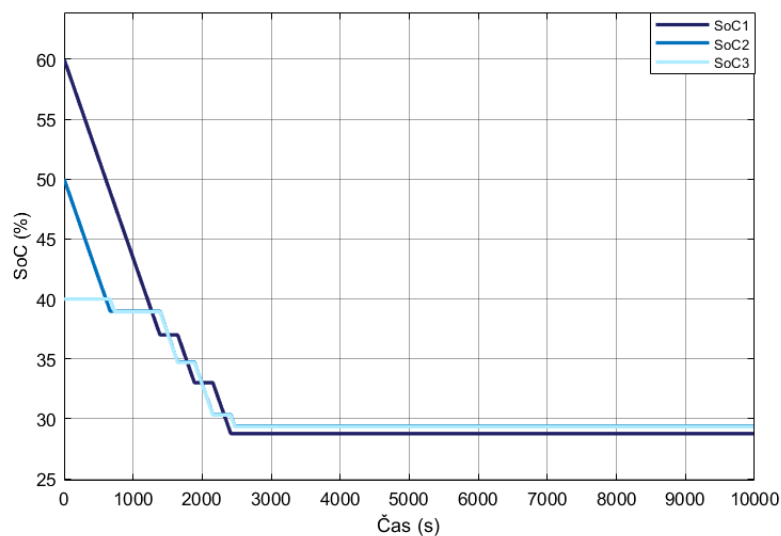
Obr. 29 Pasivní balancování – spínaný bočník

4.3.3. Simulace pasivního balancování

Pro ukázkou pasivního balancování je zde uvedena simulace v programovém prostředí MATLAB Simulink. Zapojení, které je potřeba pro simulaci balancování, je zobrazeno na Obr. 30. Konkrétně se jedná o metodu spínaného bočníku. Hlavními prvky schématu jsou sekundární články, které jsou paralelně připojeny k bočnickovým rezistorům se spínačem. O řízení spínání se stará kód, který simuluje činnost BMS. Samotné balancování funguje tak, že pokud je napětí některého článku vyšší než napětí ostatních článků, tak se sepne odpovídající spínač a tím se začne odvádět náboj ze článku na rezistor. Na rezistoru dochází k přeměně elektrické energie na ztráty a tím dochází k vybalancování akumulátoru. Touto simulací je potvrzen fakt, že při této metodě balancování dochází ke ztrátě velkého množství energie, které je přeměněno na teplo, což je nevýhodou pasivního balancování. Průběhy jednotlivých kapacit článků jsou zobrazeny na Obr. 31. Je potřeba dodat, že simulovaný stav je extrémní situací, kdy jsou hodnoty SoC článků velice odlišné. V praxi se balancují články již při malé odlišnosti a ztráty energie nejsou tak velké. Simulovaná situace byla také zjednodušena tím, že se články balancovaly při vybíjení.



Obr. 30 Zapojení pro simulaci pasivního balancování

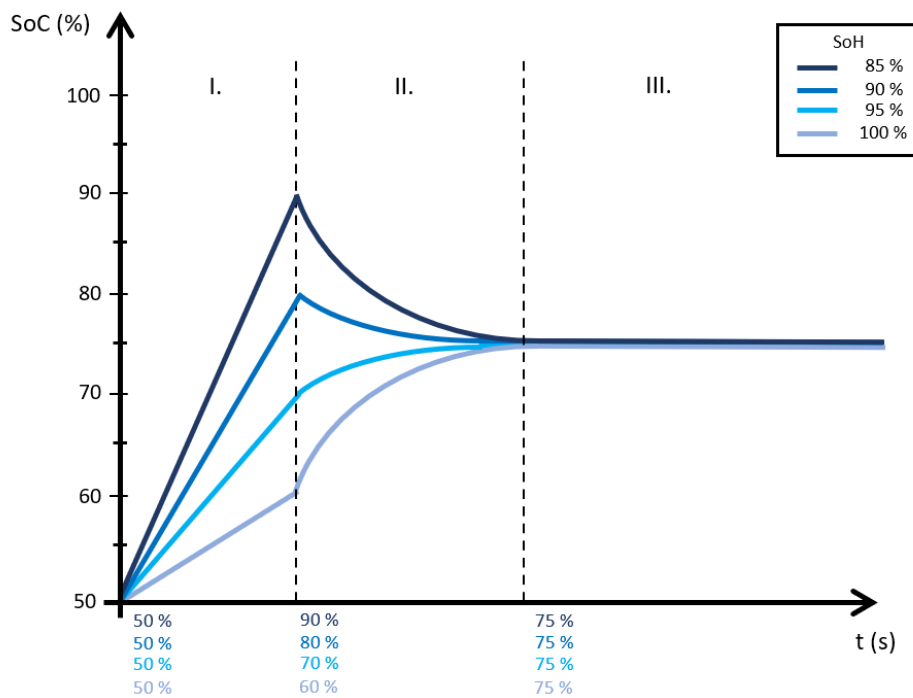


Obr. 31 Vyrovnání kapacit při použití pasivního balancování

4.4. Aktivní balancování

Aktivní balancovací metody jsou založeny na principu předávání náboje ze článků s vyšším SoC do článků s nižším SoC. Mezi aktivní balancovací metody se řadí metody využívající kondenzátory a metody využívající cívky pro předávání energie.

Při použití kondenzátorů se předává energie ze článků s nejvyšším SoC do článků s nejnižším SoC tím, že pravidelně spínáme spínače. Tím dochází k vybalancování akumulátoru bez ztrát energie, což je jeho velká výhoda. Na druhou stranu je tato metoda pomalá. Druhou metodou je použití cívek, lépe řečeno transformátorů. Primární vinutí transformátorů je připojeno k celému akumulátoru a jeho sekundární vinutí je přepínáno mezi jednotlivými články. Opět dochází k vybalancování akumulátoru, a to větší rychlostí než při použití kondenzátorů. Nevýhodou jsou samotné transformátory, které jsou obecně složitější na návrh a výrobu a vyžadují větší počet spínacích prvků. Při použití sdíleného transformátoru je potřeba, aby měly sekundární vinutí co nejpodobnější parametry, což opět ztěžuje samotnou realizaci. Ukázka aktivního balancování čtyř článků je zobrazena na Obr. 32. V první fázi (I.) se nabíjejí všechny články. Ve druhé fázi (II.) dochází k aktivaci systému řízení BMS. Energie je přerozdělena mezi všemi články postupným nabíjením a vybíjením článků s využitím kondenzátorů. Ve třetí fázi (III.) jsou již všechny články vybalancovány.

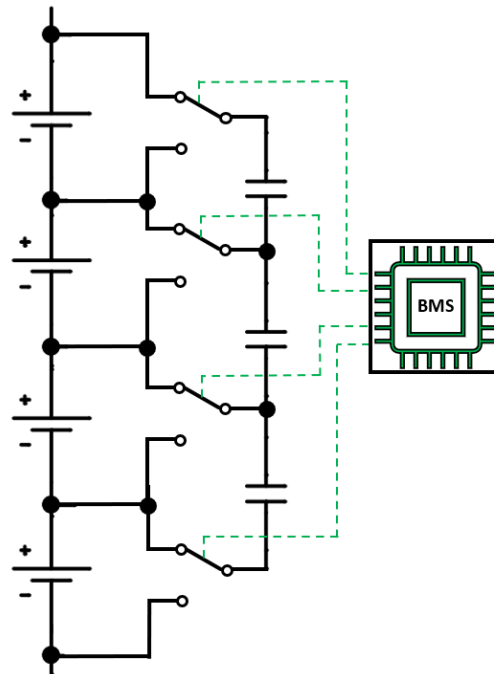


Obr. 32 Ukázka aktivního balancování

4.4.1. Více spínaných kondenzátorů

První metodou, která patří do aktivních balancovacích systémů, je více spínaných kondenzátorů. Tento systém je zobrazen na Obr. 33. Počet kondenzátorů je vždy o jeden menší než počet článků akumulátoru. Spínače, které jsou nejčastěji realizovány tranzistory, se neustále synchronně spínají. To znamená, že po určitou dobu jsou všechny spínače najednou v horní pozici, a poté se všechny spínače dostanou do spodní pozice, kde opět setrvávají určitou dobu. Tento cyklus se poté neustále opakuje. Tím je zaručena rovnost všech napětí na jednotlivých člancích. Předávání náboje se odehrává v sousedních člancích, kde článek s vyšším napětím nabíjí kondenzátor na svou

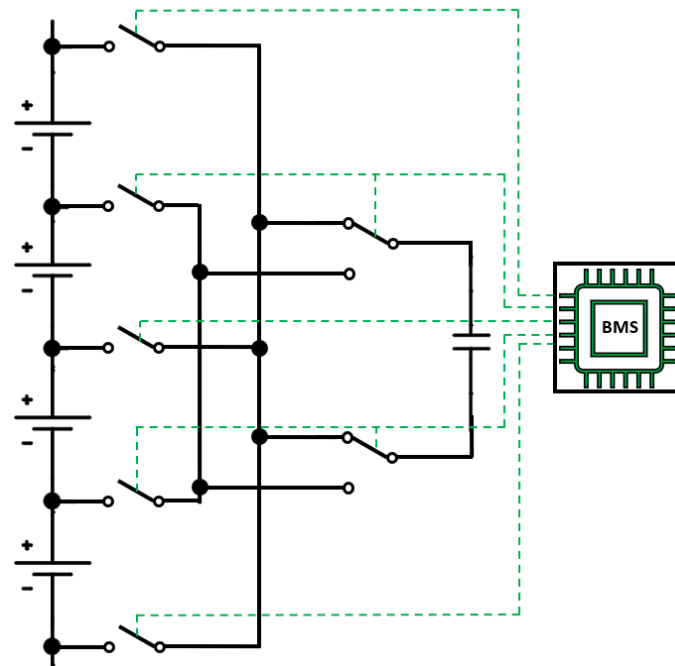
hodnotu napětí. Poté se sepnou spínače a kondenzátor nabíjí článek s nižším napětím. Proto lze říct, že dochází k předávání náboje od článku s vyšším napětím ke článku s nižším napětím. S postupem času dojde k vybalancování akumulátoru. Nevýhodou této metody je rychlost. Důvodem není jen samotné nabíjení kondenzátorů a poté i článků, ale i fakt, že se články s nejvyšším napětím a články s nejnižším napětím mohou nacházet na opačné straně akumulátoru. Při balancování se musí náboj předat přes všechny články a kondenzátory, které se nacházejí mezi těmito články. [22]



Obr. 33 Aktivní balancování – více spínaných kondenzátorů

4.4.2. Jeden spínaný kondenzátor

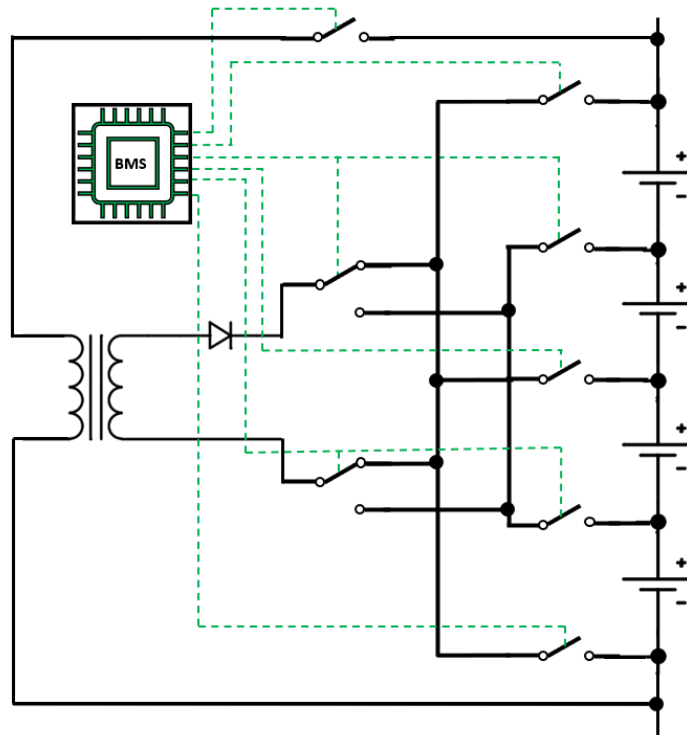
Další typ aktivního balancování vychází opět z myšlenky použití kondenzátorů, u této metody se ovšem používá jen jeden. Spínače jsou nastaveny tak, aby kondenzátor mohl být připojen k jakémukoli článku, což umožňuje přímější cestu při předávání náboje od článku s vyšším napětím ke článkům s nižším napětím. Opět je největší nevýhodou rychlost balancování. Další nevýhodou je nepoužitelnost u lithiových akumulátorů. Všechny typy balancování, které obsahují kondenzátory, se totiž spoléhají na napětí článků. Právě u většiny lithiových akumulátorů jsou rozdíly mezi napětími minimální, a to i u článků s výrazně rozdílnou hodnotou SoC. [22]



Obr. 34 Aktivní balancování – jeden spínaný kondenzátor

4.4.3. Spínaný transformátor

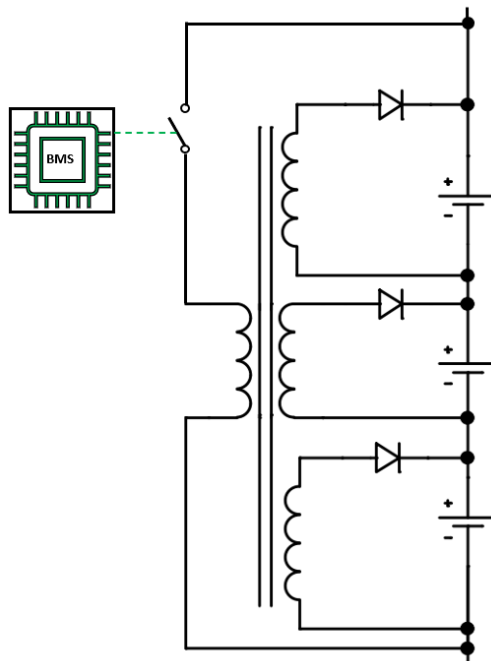
Další typ aktivního balancování používá transformátor, který dokáže přemisťovat náboj větší rychlostí. V anglické literatuře se toto zapojení označuje jako flyback. Zapojení této metody balancování je zobrazeno na Obr. 35. Primární vinutí transformátoru je připojeno paralelně k celému akumulátoru, tzn. k n -čládkům. Sekundární vinutí transformátoru může být přepínáno mezi všemi články. Převodový poměr transformátoru je $n:1$. Diody v sekundárním obvodu zajišťuje, aby byl náboj vždy dodáván článkům tzn. nebyl odebírán od článků na sekundární straně. Tato metoda je mnohem efektivnější než pasivní metody a aktivní kapacitní metody, ale je dražší kvůli použitému transformátoru s elektronikou. [22]



Obr. 35 Aktivní balancování – spínaný transformátor

4.4.4. Sdílený transformátor

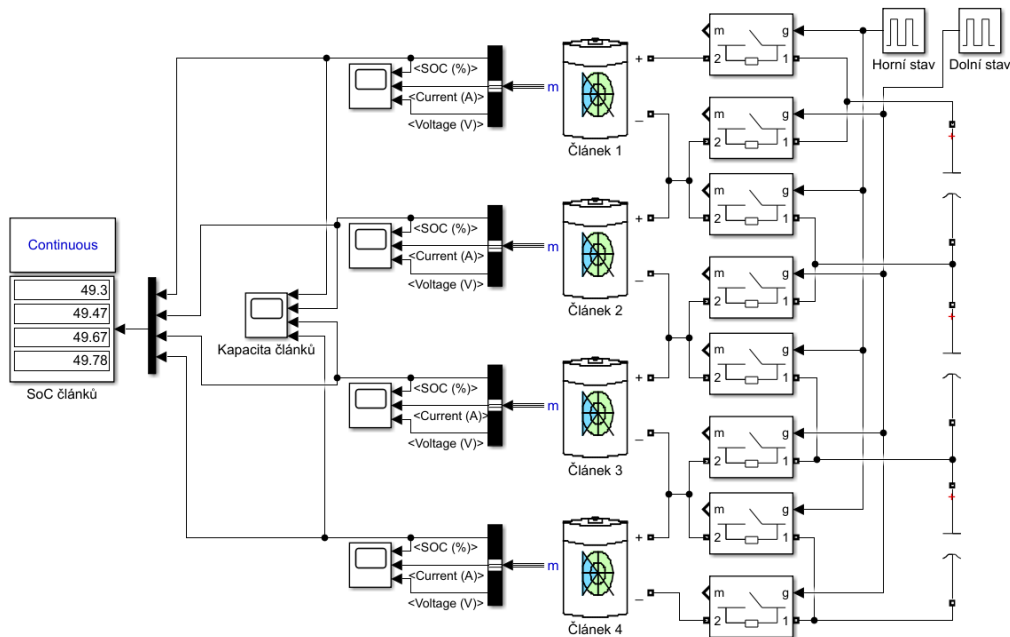
Podobnou metodou jako je spínaný transformátor je sdílený transformátor (v anglické literatuře se označuje také flyback). Na Obr. 36 lze vidět, že transformátor dokáže transformovat celkové napětí článku na napětí jednoho článku, který je nejméně nabitý. Opět jsou použity diody pro zajištění správného toku energie. [22]



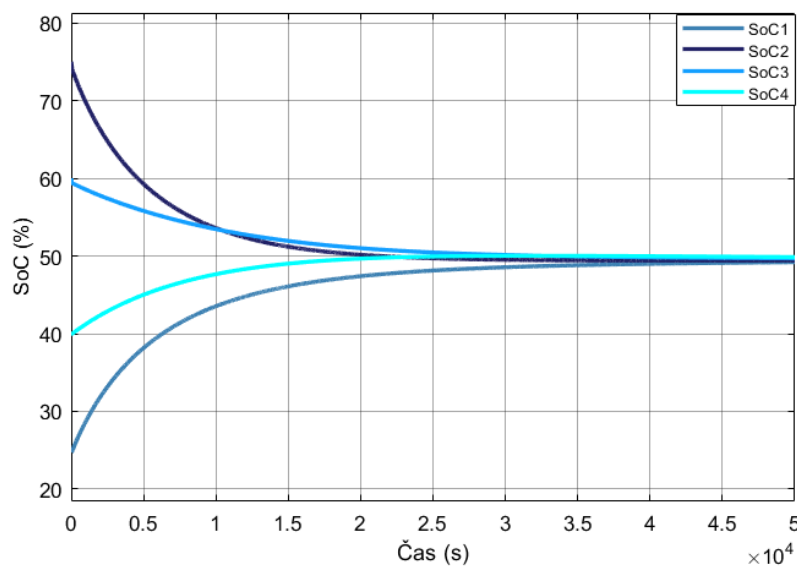
Obr. 36 Aktivní balancování – sdílený transformátor

4.4.5. Simulace aktivního balancování

Opět je pro ukázkou simulována metoda aktivního balancování v softwaru MATLAB Simulink. Zapojení pro simulaci aktivního balancování je zobrazeno na Obr. 37. Zde se jedná o metodu více spínaných kondenzátorů. Oproti pasivnímu balancování neobsahuje toto zapojení rezistory, ale kondenzátory. Tím pádem nedochází k maření elektrického náboje, ale k jeho přerozdělování mezi články. Úkolem BMS je v tomto případě opakovaně spínat obě čtveřice spínačů. První půlku periody jsou sepnuty spínače horního stavu, druhou půlku periody jsou sepnuty spínače dolního stavu. Tímto dojde k vybalancování akumulátoru, aniž by musela být přebytečná energie přeměněna na teplo. Nevýhodou této metody, která je potvrzena na Obr. 38, je rychlost balancování. Pokud se nejvíce nabitý článek a nejméně nabitý článek nacházejí na opačném konci zapojení akumulátoru, balancování trvá podstatně delší dobu než v opačném případě, kdy se nachází vedle sebe.



Obr. 37 Zapojení pro simulaci aktivního balancování



Obr. 38 Vyrovnání kapacit při použití aktivního balancování

5. Návrh metody pro výpočet zbývající kapacity akumulátoru

5.1. Katalogové údaje

Před výpočtem zbývající kapacity akumulátoru je potřeba podívat se na to, jaké informace lze získat z katalogů akumulátorů. Tyto parametry lze rozdělit do tří skupin: elektrické, provozní a mechanické parametry.

Elektrické parametry jsou nedílnou součástí každého katalogu akumulátoru. Hlavními parametry jsou jmenovité napětí, jmenovitá kapacita a vnitřní odpor, které jsou blíže popsány v kapitole 1.2. Je také udávána orientační hodnota počtu cyklů, která závisí na hloubce vybíjení, rychlosti nabíjení a rychlosti vybíjení. Proto by mělo být uvedeno, při jakých podmínkách bylo dosaženo udávaného počtu cyklů. V katalogu také může být definována efektivita nabíjení a vybíjení a hodnota samovybíjení článku (obvykle za měsíc). Hlavními provozními parametry, které se vztahují na stav nabíjení nebo vybíjení článku, jsou maximální nabíjecí a maximální vybíjecí proud. V katalogu jsou také udávány hodnoty maximálního a vypínacího napětí. Dalšími parametry řadící se do této skupiny jsou rozsahy provozních teplot při nabíjení, vybíjení a uskladnění. Při překročení těchto doporučených rozsahů může dojít k nepředvídatelnému chování akumulátoru, popřípadě k jeho poškození. Třetí skupinou parametrů dostupných v katalogích článků jsou mechanické parametry. Zde se řadí parametry jako rozměry, váha, a počet článků akumulátoru. Mohou zde být uvedeny i doplňkové informace jako ochrana IP, typ terminálu, popřípadě signalizace SoC akumulátoru.

Nyní se podíváme na konkrétní příklady katalogových hodnot. Z katalogu [3] lze zjistit, že akumulátor je tvořen články, které jsou zapojeny do 4S10P, tedy je použito celkem 40 článků LiFePO₄ typu 26650. Z tohoto údaje lze zjistit, že jeden článek má kapacitu 3200 mAh a napětí jednoho článku je 3,2 V. Celkové napětí akumulátoru je 12,8 V a celková kapacita je 32 Ah (409,6 Wh). Vnitřní odpor akumulátoru se pohybuje okolo 40 mΩ. Dalším udávaným parametrem je samovybíjení, které je u tohoto akumulátoru menší než 3 % za měsíc. Počet cyklů je vztahován k rychlosti nabíjení a vybíjení 1C a pro 100% hloubku vybíjení a jsme takto schopni používat akumulátor po více jak 2000 cyklů. Akumulátor obsahuje kvůli svému vyššímu napětí limitaci proudu, která po nabíjení proudem 0,2C do hodnoty napětí 14,6 V dokáže poté limitovat proud na hodnotu 0,02C. Zkratka CC/CV, anglicky constant current/constant voltage, udává, že se nabíjí konstantním proudem a poté se udržuje článek na konstantním napětí. Jsou zde uvedeny i hodnoty maximálních nabíjecích i vybíjecích proudů. Zajímavým údajem je maximální velikost pulzu vybíjecího proudu, který je roven 60 A, a takto lze akumulátor vybit po dobu menší než 3 s. Akumulátor váží 4,8 kg a hodnota SoC je signalizována LED diodami.

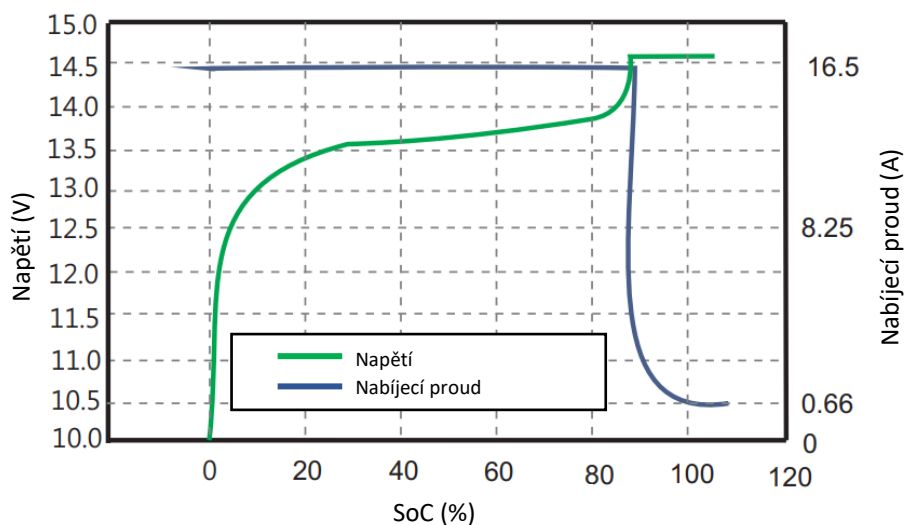
5.2. Estimace SoC a SoH

Jak již bylo zmíněno, akumulátory používáním a s postupem času stárnou. Tato degradace lze vyjádřit pomocí stavu života akumulátoru (SoH). Obvykle se udává jako podíl maximální dostupné kapacity na maximální kapacitě (nominální) uvedené v katalogu. Odhad stavu života akumulátoru se neobejde bez odhadu stavu nabití akumulátoru.

Odhadovat aktuální stav nabití akumulátoru (SoC) lze několika způsoby. Prvním způsobem je odhadování na základě naměřeného napětí článku. Při nabíjení se naměří napětí, které koresponduje se stavem nabití akumulátoru. Závislost napětí na SoC by měla být uvedena v katalogu akumulátoru. Při použití této metody musíme myslet na to, že u lithiových akumulátorů jsou vybíjecí křivky velice

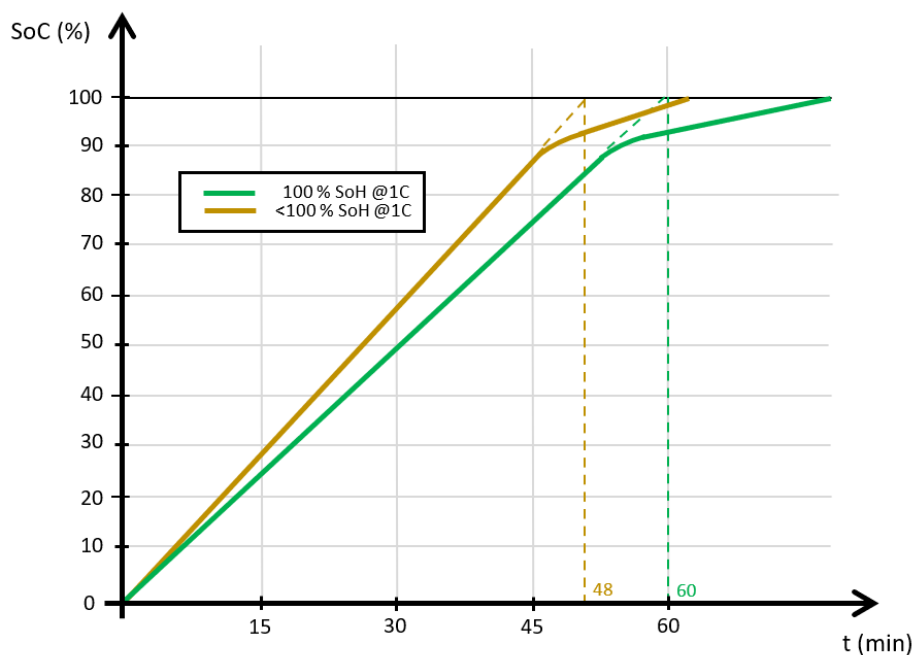
ploché, tzn. jednotlivá napětí se moc neodlišují. Proto musíme odečítat napětí co možná nejpřesněji. Druhou metodou je počítání náboje. Tato metoda používá elektroniku pro měření proudu, který teče do akumulátoru. Poté se tento získaný náboj integruje a dostáváme plochu pod proudem, která udává množství uchovaného náboje v Ah. Nevýhodou této metody je fakt, že na začátku měření musí být článek buď plně nabitý nebo plně vybitý a také je potřeba měřit proud s dostatečnou přesností.

Nyní přejdeme k návrhu samotné metody pro estimaci SoH akumulátoru. SoC akumulátoru tedy lze odhadovat s použitím nabíjecích nebo vybíjecích křivek akumulátoru. Jak můžeme vidět na Obr. 39, při nabíjení akumulátoru konstantním proudem 16 A (0,5C) roste napětí akumulátoru. Můžeme například naměřit napětí na akumulátoru 13,4 V, poté odečteme hodnotu SoC z křivky, která odpovídá tomuto naměřenému napětí a to 20 %. Za další časový úsek naměříme napětí 13,6 V, to odpovídá SoC 40 %. Čím více hodnot napětí naměříme, tím bude výsledná estimace SoC přesnější.



Obr. 39 Průběh napětí a proudu při nabíjení akumulátoru [3]

Dalším důležitým prvkem navrhované metody je strmost nabíjení akumulátoru. Jak můžeme vidět na Obr. 27, článek s nižší hodnotou SoH se bude nabíjet i vybíjet rychleji než článek s lepší kondicí, tzn. strmost nabíjení bude vyšší u článku s horší kondicí. Pokud tedy neznáme nic o zkoumaném akumulátoru, stačí naměřit teoreticky dvě hodnoty napětí v rozdílných stavech nabití. Poté tyto dva naměřené body proložíme přímkou tak, aby procházela i počátkem souřadnicového systému a hledáme, kde dojde k protnutí této přímky s hodnotou 100 % SoC. Samozřejmě platí, že čím více naměříme hodnot napětí, tím bude výsledná přímka přesnější. Na Obr. 40 jsou zobrazeny průběhy SoC v závislosti na čase nabíjení. Vidíme, že závislost SoC na čase je z velké části lineární. K poklesu strmosti křivky dochází po stavu nabití 90 %, kdy se omezuje nabíjecí proud. Celkový čas nabíjení v rozsahu 0 až 100 % SoC by tedy nebyl pro proud 1C roven 60 minutám ale 75 minutám. Pro správný odečet času nabíjení tedy musíme křivku linearizovat. Akumulátor se bude postupem času stále rychleji nabíjet kvůli stárnutí, čemuž odpovídá křivka s větší strmostí na Obr. 40. Po odečtu plného času nabití akumulátoru z linearizovaného průběhu použijeme vzorec (7) pro získání odhadovaného stavu života akumulátoru. Akumulátor se tedy plně nabil za 48 minut a odhadovaný stav života tohoto akumulátoru je 80 %.



Obr. 40 Linearizace SoC křivek při nabíjení

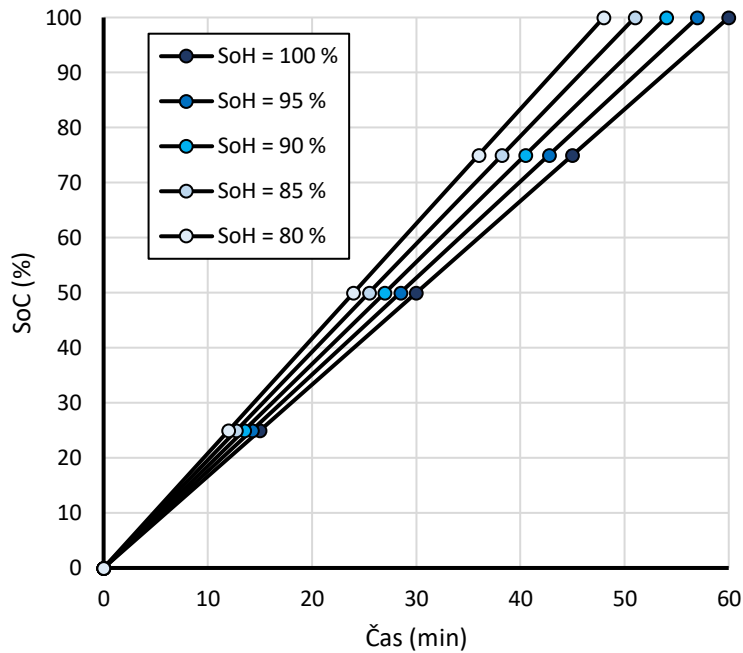
$$\text{SoH}_{\text{est}} = \frac{t_{\text{nab-akt}}}{t_{\text{nab-nom}}} \cdot 100 \quad (\%) \quad (7)$$

$$\text{SoH}_{\text{est}} = \frac{t_{\text{nab-akt}}}{t_{\text{nab-nom}}} \cdot 100 = \frac{48}{60} \cdot 100 = 80 \% \quad (8)$$

$$y = \frac{100}{\frac{60}{\text{C-rate}} \cdot \text{SoH}} \cdot x \quad (9)$$

$$y = \frac{100}{\frac{60}{\text{C-rate}} \cdot \text{SoH}} \cdot x = \frac{100}{\frac{60}{0,5} \cdot 0,9} \cdot x = 0,9259 \cdot x \quad (10)$$

Podle vzorce (9) dokážeme určit strmost nabíjecí křivky, pokud známe rychlost nabíjení a stav života akumulátoru. Například při rychlosti nabíjení 0,5C a stavu života akumulátoru 90 % je předpis této přímky $y = 0,9259 \cdot x$ (10). Na Obr. 41 jsou zobrazeny nabíjecí křivky pro pět akumulátorů s SoH od 100 % do 80 %.



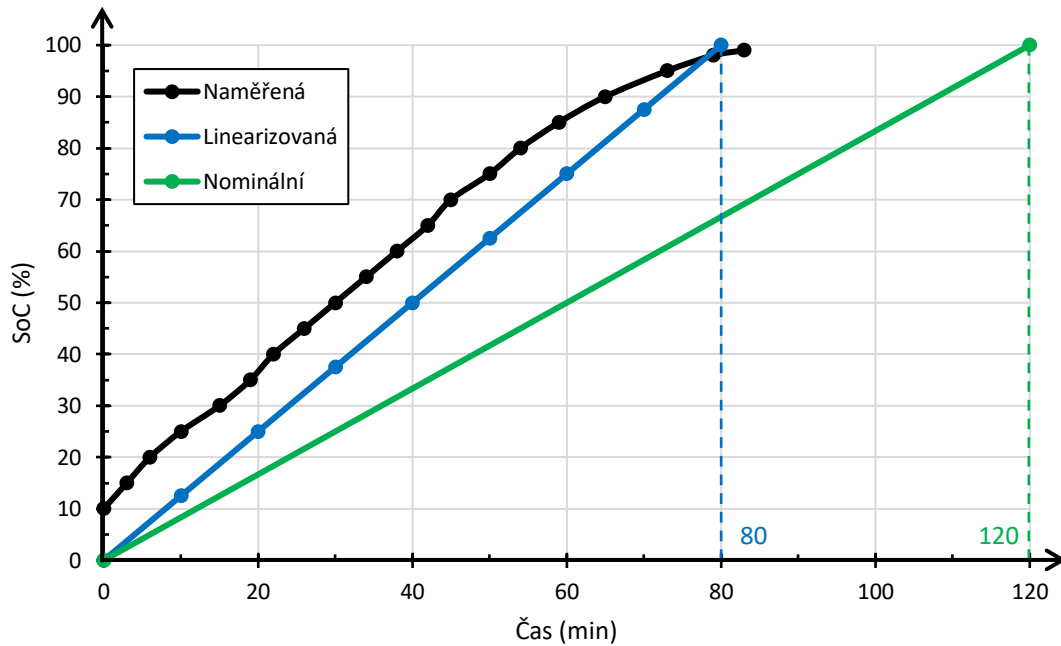
Obr. 41 Porovnání strmostí nabíjecích křivek pro různé SoH a proud 1C

5.3. Aplikování navrhované metody

Nyní provedeme test navrhované metody na akumulátoru mobilního telefonu. Máme zde jisté ulehčení práce, protože nám mobilní telefon signalizuje odhad SoC akumulátoru. I když nemusí SoC být přesným ukazatelem aktuální kapacity akumulátoru, tato metoda vyžaduje strmost nabíjení, což jde jednoduše odvodit z naměřených údajů. Testovaný akumulátor měl kapacitu 4000 mAh a jmenovité napětí 3,82 V. Na začátku života by se měl tento akumulátor plně nabít proudem 2 A za 120 minut. V Tab. 5 jsou zobrazeny naměřené hodnoty SoC v průběhu nabíjení akumulátoru. Pro výpočet strmosti přímky (11) vybereme lineární oblast z naměřených hodnot například od 40 % SoC do 75 % SoC (12). Našli jsme předpis linearizované přímky akumulátoru $y = 1,25 \cdot x$. Z rovnice (13) zjistíme, že akumulátor se nabije přibližně za 80 minut. Poté použijeme vzorec (14) pro odhadovaný stav života akumulátoru a dojdeme k závěru, že testovaný akumulátor má SoH roven 66,7 %.

Tab. 5 Naměřené hodnoty akumulátoru

#	Čas (hh:mm)	Uplynulá doba (min)	SoC (%)
1	16:05	0	10
2	16:08	3	15
3	16:11	6	20
4	16:15	10	25
5	16:20	15	30
6	16:24	19	35
7	16:27	22	40
8	16:31	26	45
9	16:35	30	50
10	16:39	34	55
11	16:43	38	60
12	16:47	42	65
13	16:50	45	70
14	16:55	50	75
15	16:59	54	80
16	17:04	59	85
17	17:10	65	90
18	17:18	73	95
19	17:24	79	98
20	17:28	83	99



Obr. 42 Naměřený průběh SoC při nabíjení akumulátoru

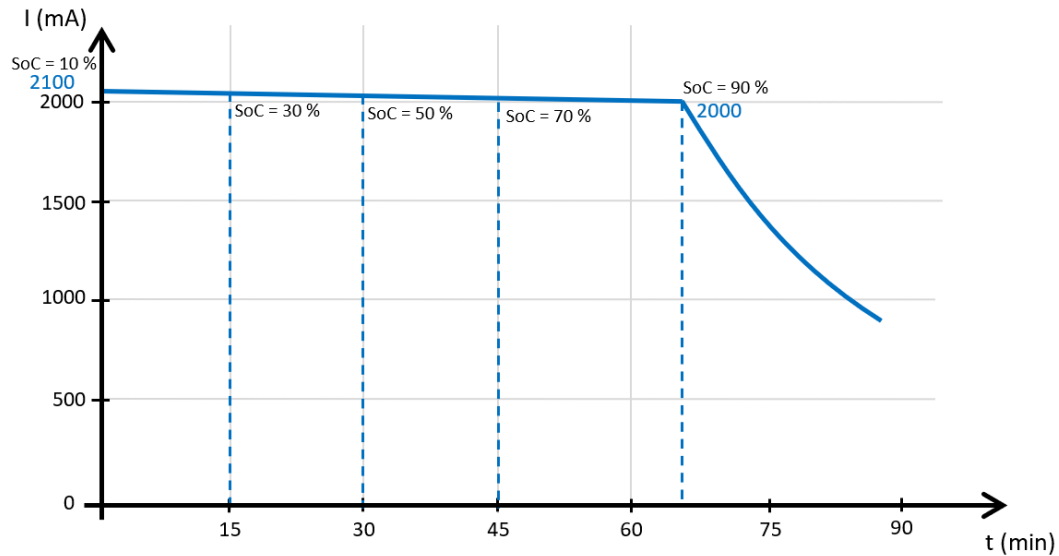
$$y = k \cdot x = \frac{\Delta y}{\Delta x} \cdot x \quad (11)$$

$$y = \frac{y_{14} - y_7}{x_{14} - x_7} \cdot x = \frac{75 - 40}{50 - 22} \cdot x = \frac{35}{28} \cdot x = 1,25 \cdot x \quad (12)$$

$$x_{(100\% \text{ SoC})} = \frac{y_{(100\% \text{ SoC})}}{1,25} = \frac{100}{1,25} = 80 \text{ min} \quad (13)$$

$$\text{SoH}_{\text{est}} = \frac{t_{\text{nab-akt}}}{t_{\text{nab-nom}}} \cdot 100 = \frac{80}{120} \cdot 100 = 66,7\% \quad (14)$$

Výše uvedené výrazy platí pro předpoklad, že je proud dodáváný z nabíječky roven jmenovité hodnotě 2 A. Měřením proudu ovšem bylo zjištěno, že při 10% SoC je velikost dodávaného proudu 2,1 A a při 90% SoC je velikost proudu 2 A. Lze tedy říct, že akumulátor se nabíjel proudem 2,05 A. Nový akumulátor by se tedy nabíjel proudem 2,05 A za 117 min. Podle vzorce (15) by pro tento proud byl odhadovaný stav života akumulátoru roven 68,4 %. Měřením proudu tedy dokážeme zvýšit přesnost metody estimace stavu života akumulátoru.



Obr. 43 Naměřený průběh nabíjecího proudu

$$\text{SoH}_{\text{est}} = \frac{t_{\text{nab-akt}}}{t_{\text{nab-nom}}} \cdot 100 = \frac{80}{117} \cdot 100 = 68,4 \% \quad (15)$$

Pro ověření přesnosti metody byly použity volně dostupné mobilní aplikace AccuBattery a Battery Guru. Aplikace naměřily přírůstek SoC jak v procentech, tak i v mAh. Z těchto hodnot určily pomocí vzorce (16) hodnotu odhadované kapacity akumulátoru.

Tab. 6 Odhadovaná kapacita použitými aplikacemi

Aplikace	#	SoC na začátku (%)	SoC na konci (%)	Přírůstek SoC (%)	Přírůstek SoC (mAh)	Odhadovaný SoH (%)
AccuBattery	1	15	100	85	2345	69
	2	42	96	54	1491	69
	3	14	96	82	2173	66,3
	4	14	95	81	2252	69,5
	5	12	99	87	2367	68
Battery Guru	6	42	96	54	1465	67,8
	7	14	95	81	2202	68
	8	12	99	87	2330	67

$$\text{SoH}_{\text{est-apl1}} = \frac{\Delta Q_{\text{Ah1}}}{\Delta \text{SoC}_1} \cdot \frac{10000}{Q_{\text{Ah-nom}}} = \frac{2,345}{85} \cdot \frac{10000}{4} = 69 \% \quad (16)$$

Závěr

Cílem této bakalářské práce, která se zabývá velice aktuální problematikou, bylo provedení rešerše na téma životnosti lithiových akumulátorů, jaké faktory přispívají k urychlování degradací akumulátorů a jakým způsobem lze balancovat články pro získání co největší životnosti akumulátoru.

Hlavním cílem první kapitoly je uvedení čtenáře do problematiky týkající se akumulátorů. Je zde definován pojem elektrochemický článek a jeho konstrukce společně s definováním rozdílu mezi primárním a sekundárním článkem. V kontextu s životním cyklem článku jsou zde definovány parametry stav nabití, hloubka vybití, stav života a rychlost nabíjení a vybíjení. Jsou zde uvedeny hlavní elektrické parametry článku a to kapacita, napětí a vnitřní odpor. Pro přiblížení praktické realizace akumulátorů jsou zde uvedeny metody spojování článků.

Druhá kapitola začíná nastíněním historie baterií a akumulátorů. Byl zjištěn hlavní nedostatek předchůdců lithiových akumulátorů, a to nízké hodnoty energetických hustot. V dalších kapitolách se tedy práce zaměřila na lithiové akumulátory. Ze srovnání základních typů lithiových akumulátorů vynikaly v oblasti životnosti články LiFePO_4 a LTO, kterým byly věnovány samostatné podkapitoly. Ohledně dosažitelného počtu cyklů bylo zjištěno, že mnoho výrobců neuvádí, při jaké hloubce vybíjení bylo tohoto údaje dosaženo a tím pádem může docházet ke klamání zákazníků. Poté byla probírána problematika bezpečnosti lithiových akumulátorů. Z testu bezpečnosti firmy GWL vyplývá, že již zmíněné články LTO a LiFePO_4 disponují vysokou bezpečností oproti běžným Li-ion akumulátorům bez dalších přídatných materiálů. Na závěr této kapitoly byl uveden graf, který predikuje předpokládaný vzrůstající trend poptávky po akumulátorech a jsou zde uvedeny technologie, které mají velký potenciál naplnit tuto poptávku v budoucnosti.

Byly zjištěny tři hlavní faktory, které urychlují stárnutí akumulátorů. Prvním z faktorů je vysoká, respektive nízká teplota. Provozování akumulátorů v neoptimálním rozsahu teplot může způsobit rapidní zkrácení životnosti. Druhým faktorem je napětí neboli přebíjení a nadměrné vybíjení akumulátoru. Třetím faktorem je rychlost nabíjení a vybíjení, u které bylo zjištěno, že vysoké rychlosti nabíjení a vybíjení způsobují větší permanentní ztrátu kapacity než nízké rychlosti. Tato kapitola byla doplněna i o vzájemné souvislosti mezi faktory. Z těchto informací a také ze závislosti počtu cyklů na hloubce vybíjení lze určit, že pokud bychom akumulátor často nabíjeli (a vybíjeli do malých hloubek vybití), a přitom dodržovali doporučené provozní podmínky, dostaneme se s počtem cyklů na mnohem vyšší hodnoty než v opačném případě. Závislost počtu cyklů na hloubce vybíjení totiž nemá lineární průběh, ale exponenciální.

Za účelem udržování vysoké výkonnosti a zpomalování degradačních mechanismů se akumulátory doplňují o systémy řízení akumulátorů – BMS. Postupným cyklováním totiž dochází k nestabilitě článků. Tato nestabilita může být způsobena buď rozdílným stavem nabití anebo rozdílným stavem života. BMS dokáže vybalancovat články tak, aby všechny obsahovaly stejné množství náboje. Bylo uvedeno srovnání jednotlivých typů pasivních a aktivních balancérů. Pro lithiové akumulátory lze použít jak pasivní, tak aktivní metody balancování. Použitím pasivních balancérů sice dokážeme vybalancovat akumulátor, ale přebytečná energie je přeměněna v teplo. Výhodou těchto balancérů je cena. Aktivní balancování přerozděluje náboj v akumulátoru, což vede k získání delší životnosti akumulátoru než při použití pasivních balancérů. Nejvhodnějšími typy aktivního balancování jsou metody obsahující transformátor. Transformátory jsou sice náročné na výrobu a tím pádem dražší, ale zaručí nejdelší životnost akumulátoru. Pro ukázkou byly provedeny simulace pasivního a aktivního balancování v prostředí MATLAB Simulink.

V poslední kapitole byly pro ukázkou definovány parametry, které můžeme získat z katalogu akumulátoru. Byly uvedeny dvě základní metody pro odhadování stavu nabití akumulátoru. Poté byla navržena metoda pro odhadování stavu života neboli aktuální životnosti akumulátoru. Navrhovaná metoda je založena na principu strmosti nabíjecí křivky, kdy se starší akumulátor s horší kondicí nabije rychleji než akumulátor s lepší kondicí. Bylo zjištěno, že při nabíjení dochází k omezení nabíjecího proudu od určitého stavu nabití. U zkoumaného akumulátoru došlo k omezení při překročení 90 % SoC. Pokud naměřenou charakteristiku linearizujeme, získáme použitím matematických vztahů čas nabíjení. Pokud tento čas porovnáme s časem, za který by se akumulátor nabíjel, pokud by jeho hodnota SoH byla 100 %, tak dostaneme odhadovaný stav života akumulátoru. Pokud naměříme nabíjecí proud, dokážeme zvýšit přesnost estimace SoH. Na závěr bylo provedeno srovnání odhadovaného SoH s hodnotami, které určily mobilní aplikace AccuBattery a Battery Guru. Lze říci, že tyto aplikace dokázaly také určit SoH akumulátoru s určitou nepřesností.

Použitá literatura

- [1] BERG, Helena. *Batteries for electric vehicles: Materials and electrochemistry* [online]. Cambridge: Cambridge University Press, 2015 [cit. 2022-10-28]. ISBN 978-1-107-08593-0. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpBEVME005/batteries-electric-vehicles/batteries-electric-vehicles>
- [2] HRZINA, Pavel. Cykly a životnost baterie. In: *TZB-info* [online]. [cit. 2023-02-07]. Dostupné z: <https://oze.tzb-info.cz/akumulace-elektriny/21096-cykly-a-zivotnost-baterie>
- [3] Lithium Iron Phosphate (LiFePO₄) Battery Protocol 12.8V, 32AH. In: *Batteryspace* [online]. [cit. 2023-02-21]. Dostupné z: <https://www.batteryspace.com/prod-specs/9055.pdf>
- [4] *Glossary definition for amp-hour* [online]. [cit. 2022-10-24]. Dostupné z: <https://www.maximintegrated.com/en/glossary/definitions.mvp/term/amp-hour/gpk/596>
- [5] SMIRNIOTIS, Mark. Watts in a Name? Why We're Using Watt-Hours to Compare Batteries. In: *The New York Times - Wirecutter* [online]. [cit. 2022-11-06]. Dostupné z: <https://www.nytimes.com/wirecutter/blog/watts-in-a-name-why-were-using-watt-hours-to-compare-batteries/>
- [6] HRZINA, Pavel. Akumulace elektřiny v budovách: základní parametry a technologie. In: *TZB-info* [online]. [cit. 2023-02-13]. Dostupné z: <https://oze.tzb-info.cz/akumulace-elektriny/20292-akumulace-elektriny-v-budovach-zakladni-parametry-a-technologie>
- [7] SCROSATI, Bruno, K. ABRAHAM, Walter SCHALKWIJK a Jusef HASSOUN. *Lithium Batteries: Advanced Technologies and Applications* [online]. John Wiley & Sons, 2013 [cit. 2023-01-15]. ISBN 978-2-1-118-18365-6.
- [8] Comparison Table of Secondary Batteries. In: *Battery University* [online]. [cit. 2023-02-13]. Dostupné z: <https://batteryuniversity.com/article/bu-107-comparison-table-of-secondary-batteries>
- [9] High Discharge Rate Long Cycle Life LTO Battery: LTO66160-30Ah/40Ah/45Ah. In: *Fotovoltaik* [online]. [cit. 2023-03-17]. Dostupné z: <https://www.fotovoltaik.cz/Lto-Yinlong-2-3V-30Ah-66160-d79.htm?tab=download#anch1>
- [10] SÖDERHJELM, CAMILLA. *Investigation of Battery Parameters for Li-ion Battery State of Health Estimation* [online]. STOCKHOLM, SWEDEN, 2021 [cit. 2023-03-17]. Dostupné z: <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1583576/FULLTEXT01.pdf>. Diplomová práce. KTH Royal Institute of Technology. Vedoucí práce Markus Pastuhof.
- [11] SHEPARD, Jeff. The difference between lithium ion and lithium polymer batteries. In: *Battery Power Tips* [online]. [cit. 2023-02-24]. Dostupné z: <https://www.batterypowertips.com/difference-between-lithium-ion-lithium-polymer-batteries-faq/>
- [12] Selecting the Right Lithium-Ion Battery for Your Application. In: *IONENERGY* [online]. [cit. 2023-02-24]. Dostupné z: <https://www.ionenergy.co/resources/blogs/lithium-ion-battery-types/>

- [13] A Guide To The 6 Main Types Of Lithium Batteries. In: *Dragonfly Energy* [online]. [cit. 2023-02-24]. Dostupné z: <https://dragonflyenergy.com/types-of-lithium-batteries-guide/>
- [14] Lithium Titanate (LTO) Cells - Technical Advantages. In: *GWL* [online]. [cit. 2023-02-07]. Dostupné z: <https://shop.gwl.eu/LTO-Tech/>
- [15] What Is Lithium Iron Phosphate?. In: *Dragonfly Energy* [online]. [cit. 2023-02-17]. Dostupné z: <https://dragonflyenergy.com/what-is-lithium-iron-phosphate/>
- [16] GWL. Dangerous vs. Safe batteries, Explosion and fire test!. In: *Youtube* [online]. GWL [cit. 2023-02-13]. Dostupné z: https://www.youtube.com/watch?v=Qzt9RZ0FQyM&t=202s&ab_channel=GWL
- [17] O'DEA, S. Projected global battery demand from 2020 to 2030, by application: (in gigawatt hours). In: *Statista* [online]. [cit. 2023-03-12]. Dostupné z: <https://www.statista.com/statistics/1103218/global-battery-demand-forecast/>
- [18] New invention: The oxygen-ion battery. In: *ScienceDaily* [online]. [cit. 2023-04-24]. Dostupné z: <https://www.sciencedaily.com/releases/2023/03/230322104509.htm>
- [19] TRIGGS, Robert. Graphene batteries: What are they and why are they a big deal?. In: *Android Authority* [online]. [cit. 2023-04-24]. Dostupné z: <https://www.androidauthority.com/graphene-batteries-explained-1070096/>
- [20] MALLON, Kevin R., Francis ASSADIAN a Bo FU. *Analysis of On-Board Photovoltaics for a Battery Electric Bus and Their Impact on Battery Lifespan* [online]. [cit. 2023-03-17]. Dostupné z: doi:10.3390/en10070943
- [21] REZVANIZANIANI, Seyed, Zongchang LIU, Yan CHEN a Jay LEE. *Review and recent advances in battery health monitoring and prognostics technologies for electric vehicle (EV) safety and mobility* [online]. [cit. 2023-03-11]. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpowsour.2014.01.085
- [22] PLETT, Gregory L. *Battery Management Systems, Volume 2 - Equivalent-Circuit Methods* [online]. Artech House, 2016 [cit. 2023-03-01]. ISBN 978-1-63081-027-6. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpBMSVECM3/battery-management-systems/battery-management-systems>