

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

KATEDRA VÝKONOVÉ ELEKTRONIKY A STROJŮ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Palivové články typu kov-vzduch v elektromobilitě

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta elektrotechnická
Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Filip HRÁDEK**
Osobní číslo: **E18B0062P**
Studijní program: **B2612 Elektrotechnika a informatika**
Studijní obor: **Elektrotechnika a energetika**
Téma práce: **Palivové články typu kov-vzduch v elektromobilitě**
Zadávací katedra: **Katedra výkonové elektroniky a strojů**

Zásady pro vypracování

1. Proveďte rešerši aktuálního technologického vývoje v oblasti systému kov-vzduch palivových článků.
2. Zaměřte se na konkrétní systém vhodného kovu, perspektivního z hlediska využití v elektromobilitě.
3. Porovnejte na základě vhodných posuzovacích kritérií (technologie, ekologie, ekonomie) parametry vybraného systému kov-vzduch a komerčního typu Li-ion baterie užívaného pro automobilový pohon.

Rozsah bakalářské práce: **30 – 40 stran**
Rozsah grafických prací: **podle doporučení vedoucího**
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

1. Clark S., Latz A., Horstmann B.,, A Review of Model-based Design Tools for Metal-Air Batteries“, Batteries 2018, 4, 5.
2. Fu J., Cano Z.P., Park M.G., Yu A., Fowler M., Chen Z.,, Electrically Rechargeable Zinc-Air Batteries: Progress, Challenges and Perspectives“, Advanced Materials 2017, 29(7).

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Lenka Stachová, Ph.D.**
Katedra elektrotechniky a počítačového modelování

Datum zadání bakalářské práce: **9. října 2020**
Termín odevzdání bakalářské práce: **27. května 2021**


Prof. Ing. Zdeněk Peroutka, Ph.D.
děkan




Prof. Ing. Václav Kůs, CSc.
vedoucí katedry

Abstrakt

Předkládaná bakalářská práce je zaměřena na rešerši aktuálního vývoje v oblasti palivových článků kov-vzduch a následné porovnání systému zinek-vzduch s komerčním typem Li-ion baterie. První část je věnována rozboru struktury článků kov-vzduch, specifickému designu jednotlivých typů kovových elektrod, konstrukci a katalytické struktuře vzduchem ventilované katody a také požadavkům na elektrolyt, které se liší v závislosti na použitém kovu. První část je také věnována teoretickému rozboru faktorů ovlivňujících účinnost a životnost jednotlivých sekundárních článků typu kov-vzduch. Zásadním problémem, bránícím masovému používání článků kov-vzduch, je negativní vliv cyklování článků, především pak strukturní změny na kovové elektrodě. V teoretické části práce jsou zmíněna možná technická řešení, na která se současný vývoj zaměřuje a která by měla přispět ke zvýšení životnosti i bezpečnosti článků. V druhé části jsou uvedeny výpočty vybraných energetických parametrů článků kov-vzduch, jako je teoretická hustota energie, teoretická objemová hustota energie a teoretická kapacita. Na základě těchto teoretických parametrů, vlastností článků (cyklovatelnost a bezpečnost) a vlastností kovů (cena a recyklovatelnost) jsou porovnány jednotlivé typy článků kov-vzduch. V druhé části je dále uveden stručný teoretický přehled Li-ion baterií využívaných v elektromobilitě. V závěru druhé části je na základě výzkumných článků, kde byla realizována simulace pohonu využívajícího duální systém skladování energie, provedeno srovnání systému využívajícího Li-ion baterii oproti systému využívajícímu menší prvotní Li-ion baterii v kombinaci se záložní baterií zinek-vzduch sloužící pro prodloužení dojezdu. Srovnání je provedeno na základě parametrů jako je dojezd, spotřeba, emise a cena elektromobilů využívající tyto systémy.

Klíčová slova

Kov-vzduch, zinek-vzduch, lithium-vzduch, železo-vzduch, Li-ion, elektromobilita, sekundární články, duální systém skladování energie

Abstract

The presented bachelor thesis is focused on the research of current developments in the field of metal-air fuel cells and subsequent comparison of the zinc-air system with a commercial type of Li-ion battery. The first part is devoted to the analysis of the metal air cell structure, the specific design of each type of metal electrode, the design and catalytic structure of the air-vented cathode, and the electrolyte requirements, which vary depending on the metal used. The first part is also devoted to a theoretical analysis of the factors influencing the efficiency and lifetime of individual secondary metal-air cells. A major problem preventing the mass use of metal-air cells is the negative effect of cell cycling, especially the structural changes on the metal electrode. In the theoretical part of the thesis, possible technical solutions are mentioned, on which the current development is focused and which should contribute to the increase of the lifetime and safety of the cells. In the second part, calculations of selected energy parameters of metal-air cells such as theoretical energy density, theoretical volumetric energy density and theoretical capacity are presented. Based on these theoretical parameters, cell properties (cyclability and safety) and metal properties (cost and recyclability) the different types of metal-air cells are compared. In the second part, a brief theoretical overview of Li-ion batteries used in electromobility is presented. The second part concludes with a comparison of a system using a Li-ion battery versus a system using a smaller primary Li-ion battery in combination with a backup zinc-air battery to extend the range, based on research articles where simulations of a drive using a dual energy storage system have been carried out. The comparison is based on parameters such as range, consumption, emissions and price of electric vehicles using these systems.

Key words

Metal-air, zinc-air, lithium-air, iron-air, Li-ion, electromobility, secondary cells, dual energy storage system

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské práce.

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této bakalářské práce, je legální.

.....
podpis

V Plzni dne 26.5.2021

Filip Hrádek

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce Ing. Lence Stachové, Ph.D. za poskytování cenných profesionálních rad a připomínek a dále za trpělivost a ochotu při vedení práce.

Obsah

OBSAH	8
ÚVOD	9
SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	11
1 TEORETICKÉ SEZNÁMENÍ S PRINCIPEM ČLÁNKŮ KOV-VZDUCH	12
1.1 LITHIUM-VZDUCH	12
1.1.1 Aprotický elektrolyt.....	13
1.1.2 Vodný elektrolyt.....	15
1.1.3 Pevný elektrolyt	17
1.2 ZINEK-VZDUCH	18
1.2.1 Zinková elektroda	20
1.2.2 Elektrolyt	22
1.2.3 Separátor	24
1.2.4 Vzduchová elektroda.....	24
1.2.5 Konfigurace článků – planární a průtočné uspořádání.....	26
1.3 ŽELEZO-VZDUCH.....	28
1.3.1 Železná elektroda.....	30
2 SROVNÁNÍ SYSTÉMŮ KOV-VZDUCH A POROVNÁNÍ S KOMERČNÍM TYPEM LI-ION BATERIE	33
2.1 POROVNÁNÍ SYSTÉMŮ KOV-VZDUCH	33
2.2 KOMERČNĚ POUŽÍVANÉ LI-ION BATERIE	37
2.3 BATERIE ZINEK-VZDUCH PRO PRODLOUŽENÍ DOJEZDU.....	39
ZÁVĚR	43
SEZNAM LITERATURY A INFORMAČNÍCH ZDROJŮ	1

Úvod

V současné době je kvůli klimatickým změnám, produkci skleníkových plynů a nevyhnutelnému přechodu z fosilních paliv na vzestupu elektromobilový průmysl. Mezi výhody elektromobilu patří levnější provoz a údržba, neprodukuje žádné lokální emise a je možné jej dobíjet ekologickou elektřinou získanou z obnovitelných zdrojů energie. Při honbě za čistou energií z obnovitelných zdrojů je třeba se zaměřit i na způsob jejího skladování.

Většina elektromobilů v dnešní době využívá jako úložiště energie Li-ion baterie. I když se jedná o nejvýznamnější technologii pro skladování energie, která se neustále vyvíjí, začíná narážet na své limity. Mezi největší nevýhody patří vysoké výrobní náklady, nízká hustota energie a obavy z bezpečnosti baterií. Problematická je i likvidace baterie po skončení její životnosti, těžba a zásoby lithia nebo kobaltu. Proto se hledají nové možnosti, jak nahradit nedostatky komerčně používaných Li-ion baterií.

Díky vysoké hustotě energie vzhledem k objemu a hmotnosti jsou slibné palivové články kov-vzduch. Primární články kov-vzduch, tedy baterie, které neumožňují opětovné nabíjení, jsou známy a používány již velmi dlouho. Ambicí výzkumných týmů a výrobců je však realizovat uspořádání článku v podobě nabíjitelné baterie. Na anodě se používá čistý kovový materiál jako například Li, Zn, Fe, Al nebo Mg. Tedy hojně se vyskytující, recyklovatelné a relativně bezpečné materiály. Kromě kovu na anodě se články dělí podle použitého elektrolytu, přičemž se u kovů nenáchylných na vlhkost používá nejčastěji vodný elektrolyt a u kovů reaktivních v kontaktu s vodou, jako je lithium, se používají aprotické (nevodné) elektrolyty. Katoda je porézní bifunkční vzduchová elektroda, na které je reaktant v podobě vzdušného kyslíku elektrochemicky redukován. Použití vzdušného kyslíku, který je na katodu kontinuálně přiváděn z okolního vzduchu a nemusí být nikde skladován, přispívá k vyšší hustotě energie, menším rozměrům a hmotnosti článků a tím i k vyšší kapacitě baterie vztažené na hmotnostní jednotku. Právě kontinuální přivádění reaktantu (kyslíku) na katodu je typické pro palivové články, uspořádání kovové anody je však podobné spíše klasickým bateriím. Proto se v souvislosti s články typu kov-vzduch mluví v odborné literatuře buďto jako o palivovém článku kov-vzduch anebo o baterii kov-vzduch.

V první části této bakalářské práce je uveden přehled systémů kov-vzduch, které jsou ve vývoji nejdále a bylo u nich realizováno dobíjení. U jednotlivých systémů je popsán reakční mechanismus a různé konfigurace článků. Dále jsou zmíněny hlavní faktory omezující účinnost nebo funkčnost jednotlivých komponentů, které brání masovému používání, a jsou uvedena možná řešení pro jejich zmírnění. V druhé části jsou porovnány systémy kov-vzduch na základě svých teoreticky dosažitelných hodnot hustoty energie, objemové hustoty energie, kapacity a jmenovitého napětí nezátíženého článku. Nejperspektivnější ze systémů je dále porovnán, při použití jako záložní baterie pro prodloužení dojezdu, s komerčním typem Li-ion baterie používané v elektromobilitě.

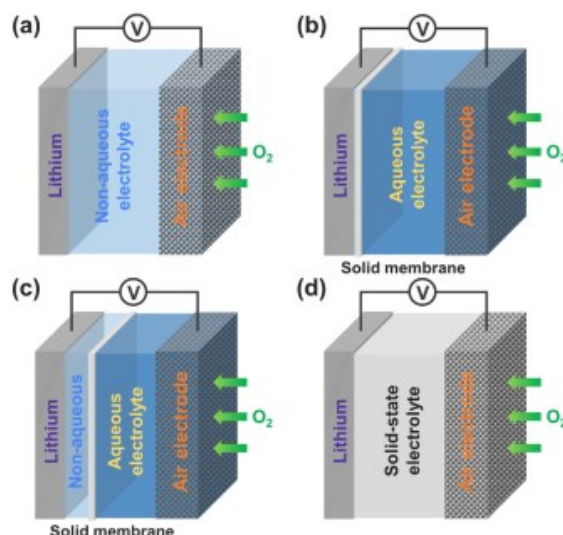
Seznam symbolů a zkratek

DoD	Z angl.: Depth of Discharge/ hloubka vybití (%)
E^0	Redoxní potenciál (V)
e	Teoretická hustota energie (Wh/kg)
F	Faradayova konstanta $F=96485,332$ (C/mol)
m	Hmotnost (g)
M_{kov}	Molární hmotnost kovové anody (g/mol)
M_{k+k}	Kombinovaná molární hmotnost kovové anody a stechiometrického množství kyslíku potřebného pro reakci (g/mol)
NCNT	Z angl.: Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes/ uhlíkové nano trubice dopované dusíkem
OCV	Z angl.: Open-Circuit Voltage/ jmenovité napětí nezatíženého článku (V)
Q	Teoretická kapacita na 1 kg kovu (Ah/kg)
q	Náboj (C)= (As)
SoC	Z angl.: State of Charge/ stav nabití (%)
SVE	Standardní vodíková elektroda
u	Teoretická objemová hustota energie (Wh/l)
z	Počet elektronů reagujících na jednu molekulu kovu
ρ	Objemová hustota (kg/l)

1 Teoretické seznámení s principem článků kov-vzduch

1.1 Lithium-vzduch

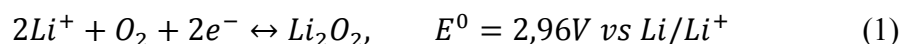
Systém lithium-vzduch je perspektivní z hlediska vysoké teoretické hustoty energie v porovnání s ostatními kovy, a proto bylo v minulosti věnováno tomuto systému mnoho pozornosti. Teoretická hustota energie dosahuje 5928 Wh/kg, objemová hustota energie 7989 Wh/l a napětí článku, které vychází z rozdílu potenciálů oxidačních a redukčních reakcí, je 2,96 V.[1] Postup výpočtu výše zmíněných teoretických hodnot a hodnot týkajících se dalších systémů kov-vzduch je popsán v kapitole 2.1. Lithium s sebou ale také přináší určité překážky, které souvisí s jeho chemickými vlastnostmi a také s ekologickými a ekonomickými aspekty těžby lithných sloučenin, či s otázkou zásob lithia. V zemské kůře se nachází ve formě sloučenin, mezi nejdůležitější patří minerály jako spodumen ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) a petalit ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$), zároveň se dá lithium získat i z mořské vody. Lithné sloučeniny se při výrobě převádějí na chlorid lithný. Elektrolýzou roztaveného chloridu lithného se poté vyrábí lithium. Největší zásoby jsou v Jižní Americe ve státech jako je Chile, Bolívie nebo Argentina a dále například v Číně a Austrálii. Lithium je v kovovém stavu vysoce reaktivní v kontaktu se vzduchem nebo vodou. S tím se váže problém při výrobě, kde je potřeba netečné prostředí.[1] V případě využití lithia v palivovém článku typu kov-vzduch, kde se jako aktivní reaktant používá kyslík na katodě, je v případě provozování článku potřeba zajistit, aby nedocházelo ke kontaminaci dalšími složkami, jako je voda a oxid uhličitý, které se ve vzduchu kromě požadovaného kyslíku nacházejí.[5] Při vybíjení je reakce na anodě popsána rovnicí $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e^-$, dochází k oxidaci atomů lithia a je uvolněn lithný kationt, který putuje přes elektrolyt ke katodě, a elektron, který putuje přes zátěž. Na katodě dochází k redukci kyslíku za vzniku superoxidového anionu $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}_2^-$. [4] Hodnoty výsledného napětí i hustoty energie článku jsou v praxi nejvíce ovlivněné zvoleným elektrolytem. Na místě elektrolytu se používají čtyři druhy: aprotický (nevodný), vodný, pevný a hybridní.[2] Podle zvoleného elektrolytu se liší reakce na elektrodách a mění se produkt vzniklý při dané reakci. U elektrolytu je potřeba se zaměřit na omezení jeho rozkladu při reakcích s vysokým potenciálem, zlepšení kinetiky reakcí a omezení negativních vlivů vlhkosti a oxidu uhličitého.[4][5]



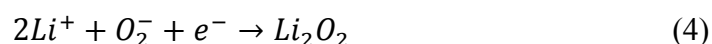
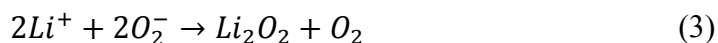
Obr. 1 Konstrukce článku podle zvoleného elektrolytu: a) aprotický (nevodný), b) vodný, c) hybridní, d) pevný [4]

1.1.1 Aprotický elektrolyt

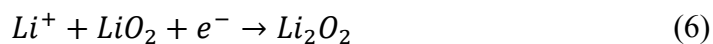
U aprotického elektrolytu je reakce na katodě popsána redoxní rovnicí (1). Finálním produktem této reakce je peroxid lithný Li_2O_2 , tento produkt je v aprotickém elektrolytu nerozpustný a sráží se na povrchu katody, zároveň se chová jako izolátor. V krajních případech může ucpávat celé póry, tím dojde k pasivaci elektrody a potlačení přenosu kyslíku a iontů lithia.[4][5]



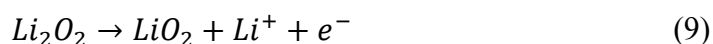
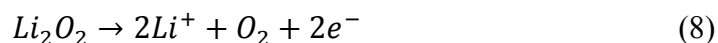
To, jakým způsobem se formuje produkt Li_2O_2 popisují dva mechanismy, roztokový a povrchový. První případ popisují rovnice (2) - (4) a vzniká zde Li_2O_2 ve formě toroidních částic, tyto velké částice působí jako izolant a dochází ke zmenšení výkonu cyklu.[3][5]



Druhý případ popisují rovnice (5) - (7) a vzniká Li_2O_2 v podobě vrstvy na katodě, tato vrstva ucpává její povrch a zmenšuje se kapacita.[3][5]

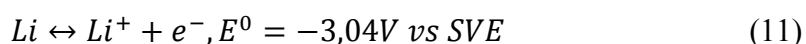


Při nabíjení článku je potřeba rozložit pevný peroxid lithný vzniklý na katodě při vybíjení zpět na lithný kationt a kyslík. To popisují dvě reakce. První z nich zahrnuje dvoelektronový proces a je popsána rovnicí (8). Druhá reakce je složená ze dvou jednoelektronových procesů popsaných rovnicemi (9) a (10), ty popisují formaci superoxidu lithného LiO_2 . Kvůli špatné rozpustnosti peroxidu lithného se více uplatní první reakce popsána rovnicí (8).[4][5]



Při nabíjení je potřeba se vyhnout vysokému potenciálu, ten může vést k rozkladu elektrolytu a elektrodových materiálů a tím i ke zmenšení kapacity. Zároveň jsou produkovány vedlejší produkty, které zkracují životnost.[3][4]

Děje na anodě jsou z hlediska chemického popisu jednodušší. Materiál anody je při vybíjení spotřebováván při reakci, kde dochází k oxidaci lithia a je uvolněn lithný kationt a elektron, rovnice (11). V průběhu nabíjení je potřeba tento proces obrátit. Zpětné vyredukování lithia na anodě a jeho usazování však neprobíhá rovnoměrně a dochází tak k růstu dendritů. To jsou nerovnosti a výčnělky na povrchu anody, které můžou v krajním případě způsobit vnitřní zkrat a zničení článku. Jako ochrana proti zkratu se používá porézni separátor pro oddělení elektrod, separátorem může být propylenová membrána nebo filtr ze skleněných mikrovláken.[3][4]

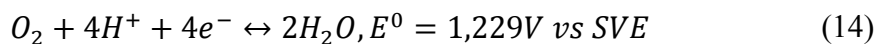
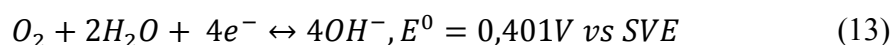
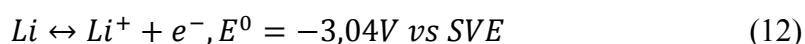


Elektrolyt obsahuje lithné soli v aprotickém rozpouštědle. Zásadní vlastností elektrolytu je dostatečná iontová vodivost pro lithné ionty, umožňující přenos iontů lithia elektrolytem. Rozpouštědla a lithné soli podporují redukci a vývoj kyslíku a podporují chemickou reakci.[5] Pro delší životnost a lepší stabilitu se jako rozpouštědla používají iontové kapaliny, amidy nebo ethery jako dimethoxyethan, tetraethylenglykol dimethylether (TEGDME) a dimethylsulfoxid (DMSO).[3][4] Lithné soli ($LiPF_6$, $LiBF_4$) musí být vysoce rozpustné v elektrolytu a zároveň inertní jak k elektrolytu, tak k ostatním komponentům článku. Pro zlepšení kapacity a stability se používají přísady jako redoxní mediátory. To jsou rozpustné katalyzátory, které zprostředkovávají chemickou reakci na katodě. Jsou homogenně rozloženy v elektrolytu a voleny tak, aby katalyzovaly jak redukci kyslíku při procesu vybíjení, tak i rozklad Li_2O_2 při nabíjení článku.[5]

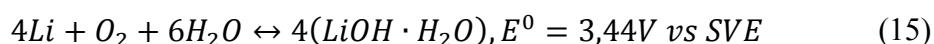
Nevýhodou aprotických elektrolytů je jejich hořlavost, jsou nestálé a může docházet k jejich vypařování. Při provozování článku v kontaktu s okolním vzduchem proniká voda a oxid uhličitý až k anodě z lithia a dochází k její oxidaci, oxid uhličitý reaguje na katodě s Li_2O_2 a vytváří Li_2CO_3 , tento produkt může být rozložen jen při vysokém potenciálu při nabíjení. Pro ochranu článků proti vlhkosti se používají hydrofobní membrány s vysokou propustností O_2 , jako například silikonový olej v porézních kovových listech a vrstva z polytetrafluorethylenu (PTFE).[3][4]

1.1.2 Vodný elektrolyt

Vodné elektrolyty nemají některé nedostatky aprotických elektrolytů. Problém kontaminace anody vodou je u nich řešen speciálními strukturami. Srážení nerozpustného produktu Li_2O_2 zůstává však problémem i u vodných elektrolytů. Jde o stejný princip jako u aprotického elektrolytu, peroxid lithný se chová jako izolátor, a pokud dojde ke srážení většího množství, ucpává póry katody, čímž dojde k její pasivaci a potlačení přenosu kyslíku a iontů lithia.[3][4] Reakce na anodě je popsána rovnicí (12) a reakce na katodě je popsána dvěma rovnicemi, u kterých závisí na hodnotě pH vodného roztoku. Rovnice (13) popisuje redukci kyslíku v prostředí zásaditého elektrolytu a rovnice (14) v prostředí kyselého elektrolytu.[3][5]



Kombinací reakcí na kovové elektrodě (12) a vzduchem ventilované uhlíkové katodě (13) dostaneme celkovou reakci (15). Potenciál této reakce je 3,44V a je nižší než u kyselého elektrolytu s hodnotou 4,27V. Problém znečištění oxidem uhličitým se uplatňuje především u alkalického elektrolytu (reakcí na uhličitan).[3][4]



Na rozhraní anody s elektrolytem přichází do kontaktu odlišná skupenství, to je anoda tvořena kovem v podobě prášku a kapalný elektrolyt. Proto je potřeba kvůli reaktivnosti lithia v kontaktu s vodou oddělit kapalný, vodný elektrolyt od anody pevným elektrolytem stabilním v kontaktu s vodou a schopným propouštět ionty lithia. Tento elektrolyt je NASICON-type LATP (sklokeramika) a je nestabilní v kontaktu s lithiem, proto se mezi lithium a LATP vkládá ochranná vrstva z Li_3N nebo $LiPON$ pro zabránění reakce, když je místo této ochranné vrstvy použit aprotický elektrolyt, vzniká hybridní systém.[2][3] Hydroxid lithný $LiOH$, jakožto produkt reakce, je rozpustný ve vodném elektrolytu, tím pádem nedochází k ucpávání pórů katody a není tak ovlivněn její aktivní povrch. Jakmile by se začal hydroxid lithný srážet jako monohydrát hydroxidu lithného $LiOH \cdot H_2O$, došlo by ke stejnému efektu jako u Li_2O_2 . $LiOH \cdot H_2O$ má izolační charakter a při srážení na katodě ucpává póry, tím je zamezen přísun kyslíku, přenos iontů lithia a vzduchová elektroda je pasivována. Proti zablokování pórů katody produktem reakce se používá separátor v podobě husté vodivé membrány, která propouští ionty lithia. Hustota energie článku je snížena hmotností a velikostí těchto ochranných vrstev.[3][4]

Při vyšší hodnotě pH je $LiOH$ méně rozpustný, a proto se přidávají soli $LiCl$, kterými ovlivníme pH elektrolytu a podpoříme rozpustnost $LiOH$. Menší teoretická hustota energie tohoto typu článku oproti aprotickému elektrolytu je kompenzována tím, že nedochází

ke korozi lithia při kontaktu s vodou z okolního vzduchu a reakční produkty nerozkládají elektrolyt.[3][4]

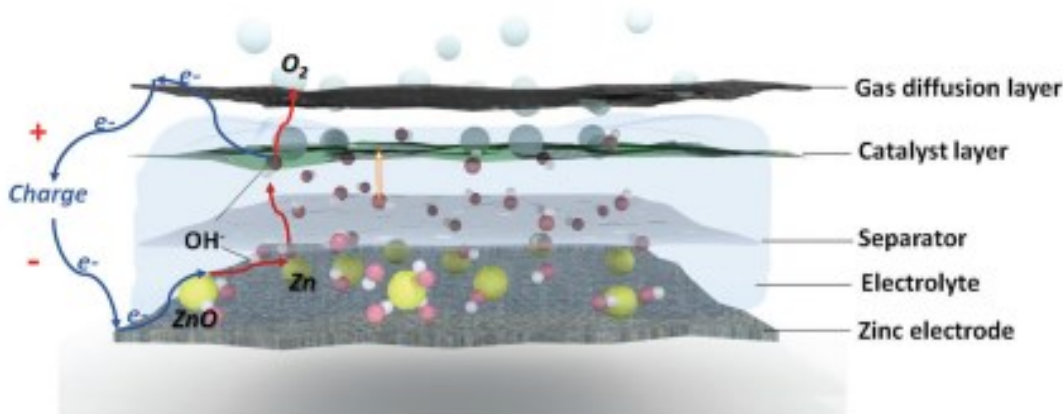
1.1.3 Pevný elektrolyt

Pevný elektrolyt je použitelný v otevřených systémech, protože je stabilní v kontaktu s vodou a oxidem uhličitým. Oproti kapalným elektrolytům nedochází k úniku nebo vypařování elektrolytu. K větší bezpečnosti také přispívá to, že je nehořlavý, neexplozivní a omezuje růst dendritů. Díky těmto vlastnostem lze článek provozovat při vyšší teplotě s vyšší proudovou hustotou, tím se vykompenzuje vyšší odpor, který pevný elektrolyt klade iontům lithia. Operační mechanismus je podobný aprotickému elektrolytu a produktem vybíjení je Li_2O_2 . Opět nastávají stejné problémy jako u předchozích systémů, kde je potřeba tento produkt při nabíjení rozložit, aby nedocházelo k ucpávání pórů katody a tím i k její pasivaci.[4][5] Na místě elektrolytu se používá NASICON-type LATP (sklokeramika), ten je nestabilní v kontaktu s lithiem, a tak se mezi anodu a LATP vkládá polymerní elektrolyt na bázi polyethylenoxidu (PEO) schopný vést ionty lithia nebo konvenční aprotický elektrolyt. Je třeba zajistit dobrý kontakt mezi pevnými vrstvami a elektrodami, aby nedošlo k ještě většímu omezení vodivosti iontů lithia. V současné době stále nebyl vyvinut pevný elektrolyt, který by dostatečně splňoval požadavky jako dobrou vodivost iontů lithia, byl stabilní v kontaktu s anodou z kovu lithia a nevykazoval formaci dendritů.[3][4]

1.2 Zinek-vzduch

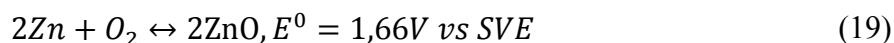
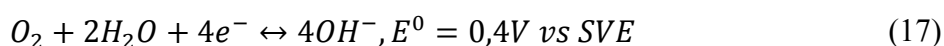
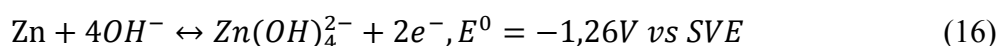
Dalším perspektivním systémem s velmi dobrými vlastnostmi je zinek-vzduch i přes to, že nedosahuje tak vysokých hodnot hustoty energie ani napětí článku, jako je tomu u systému lithium-vzduch. Hodnota teoretické hustoty energie dosahuje 1218 Wh/kg a objemová hustota energie 6136 Wh/l. Napětí článku, získané rozdílem potenciálů oxidačních a redukčních reakcí, popsanych rovnicemi (16) a (17), je 1,66 V.[1] Zinek patří mezi relativně neaktivní kovy a je stabilní v kontaktu s vodou, proto se dá použít v kombinaci s vodnými elektrolyty, to znamená, že nevzniká nebezpečí požáru, jako u lithia. Dalším faktorem je snazší výroba a případná recyklace zinku. Díky tomu je šetrnější k životnímu prostředí a při výrobě není potřeba netečné prostředí.[6][9] Velkou výhodou je nízká cena zinku, ta je dána tím, že je zinek bohatě zastoupen v zemské kůře. Mezi nejdůležitější minerály pro výrobu zinku patří sfalerit (ZnS) a smithsonit (ZnCO₃). Mezi největší světová naleziště těchto minerálů patří Kanada, Spojené státy americké a Austrálie. Články zinek-vzduch se jistě vypořádají i s omezenými prostorovými možnostmi elektromobilů a vzhledem k velikosti a hmotnosti tohoto systému pravděpodobně naleznou své místo pod přední kapotou, kde je zajištěn dobrý přísun vzduchu.[1]

Článek se skládá ze čtyř hlavních komponentů: zinková elektroda (anoda), porézní separátor, elektrolyt a bifunkční vzduchová elektroda (katoda). Kovová elektroda je tvořena pastou z práškového zinku, elektrolytu a pojiva. Kapacita článku je dána Zn elektrodou, která by měla obsahovat co nejvíce aktivního materiálu. Na místě elektrolytu je nejčastěji zásaditý vodný roztok s 30 hm% (procento rozpuštěné látky v elektrolytu) hydroxidu draselného (KOH) s vysokou iontovou vodivostí.[2][12] Vzduchová elektroda je složena z vrstvy porézního substrátu, sloužícího pro rovnoměrnou distribuci kyslíku do difuzní vrstvy plynu a dále z bifunkčního kyslíkového elektro katalyzátoru. Ten podporuje redoxní reakce kyslíku (redukci kyslíku při vybíjení článku a rovněž vývoj kyslíku při nabíjení), které jsou za normálních okolností kineticky pomalé a dále elektro katalyzátor omezuje přepětí těchto reakcí.[6][9]



Obr. 2 Schéma článku při procesu nabíjení [1]

Reakce na anodě je popsána rovnicí (16). Zn elektroda je elektrochemicky oxidována, tím jsou uvolněny kationty zinku a elektrony, které putují přes zátěž. Zároveň probíhá reakce na katodě (17), kde se kyslík rozpouští v elektrolytu a je redukován na hydroxylové anionty OH^- , ty putují směrem k anodě a formují reakcí se zinečnatými kationty zinečnatan $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. Poté co je elektrolyt nasycen zinečnatanem, začíná se $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ podle rovnice (18) rozpadat na pevný oxid zinečnatý ZnO a voda s hydroxylovými anionty jsou uvolněny pro opětovné reakce na elektrodách. Rovnice (19) poté popisuje celkovou reakci. Při nabíjení dochází k opačnému ději, ZnO je rozpuštěn a dochází k vývoji kyslíku na katodě a zinek je znovu uložen na anodě.[1][2]



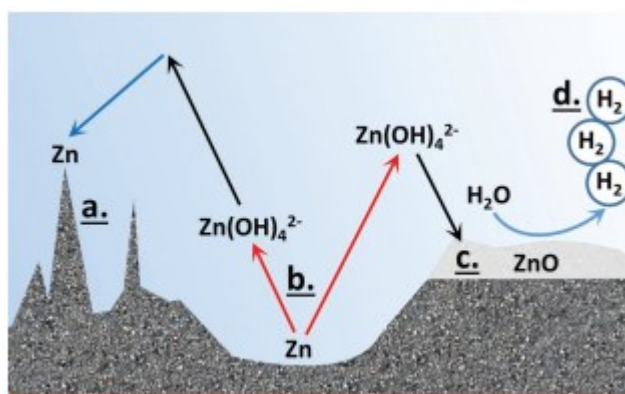
Pro dosažení efektivního článku zinek-vzduch je potřeba se zaměřit na účinnost každého z výše uvedených komponentů. U vzduchové elektrody je potřeba najít katalyzátor efektivní pro reakce při vybíjení i nabíjení článku (redukce a vývoj kyslíku), dále představuje problém tvorba uhličitánů, ty vznikají reakcí elektrolytu se vzdušným CO_2 a blokují póry vrstvy pro difúzi plynu a tím je zamezen přísun vzduchu. Separátor musí být vyroben z robustního materiálu, který je nepropustný pro ionty zinku a zároveň musí

propouštět hydroxylové anionty. U zinkové elektrody vzniká stejný problém jako u systému lithium-vzduch, a to sice formace dendritů, proto je potřeba kontrolovat depozici a rozpouštění zinku na anodě.[1] Způsoby pro zlepšení účinnosti a potlačení negativních vlivů jsou popsány v následujících sekcích.

1.2.1 Zinková elektroda

Směs prášku z kovového zinku, elektrolytu a pojiva tvoří vodivou porézní strukturu v podobě pasty, která je použita na místě anody. Kapacita je dána množstvím kovového aktivního materiálu, kterého by měla elektroda obsahovat co nejvíce v poměru k přísadám, které jsou využívány pro omezení negativních vlivů a zlepšení účinnosti a životnosti. V dnešní době nedosahuje článek požadované energetické účinnosti a životnosti, to je dáno ireverzibilitou anody, kdy se při dobíjení zinečnaté ionty obtížně redukuje zpět na kovový zinek.[1][6] Účinnost využití energie je poměr energie, která byla uvolněna při vybíjení ku celkové energii, která byla vynaložena při nabíjení. Coulombická účinnost reprezentuje ztrátu kapacity v jednom cyklu a je to opět poměr náboje získaného z baterie ku celkovému náboji, který byl do baterie vložen v průběhu celého cyklu. Životnosti se rozumí počet nabíjecích a vybíjecích cyklů baterie před tím, než ztráta výkonu klesne pod danou mez.[9]

Je tedy potřeba vyvinout elektrodu s vysokou efektivitou dobíjení, u které nedojde k velké ztrátě kapacity z dlouhodobého měřítka, bude schopná omezit rozpouštění zinečnanu a podpořit rovnoměrné ukládání zinku.[1][6] Hlavními faktory ovlivňující výkon jsou: růst dendritů, změna tvaru elektrody, pasivace a změna vnitřního odporu, vedlejší reakce jako především vývoj vodíku.[9]



Obr. 3 Znázornění negativních vlivů: a) růst dendritů, b) změna tvaru, c) pasivace, d) vývoj vodíku [1]

- **Změna tvaru elektrody a růst dendritů**

Při vybíjení je materiál anody spotřebován při elektrochemické oxidaci zinku a při nabíjení je potřeba uložit zinek zpět na elektrodu. Tento děj však neprobíhá rovnoměrně a zinek se tak ukládá na jiných místech a mění strukturu elektrody. Je to způsobeno rozdílnými potenciály na povrchu anody při redukci zinku a nerovnoměrně rozloženými reakčními zónami.[1][10] Koncentrace zinečnanů je v zásaditém elektrolytu nerovnoměrná a ty pak mají tendenci ukládat se na výčnělcích povrchu elektrody oproti ostatním oblastem. Tato nehomogenita povrchu se s počtem vybíjecích a nabíjecích cyklů zhoršuje a vede k růstu tzv. dendritů, ostré výčnělky se mohou v krajním případě odpojit od povrchu elektrody. Tím dochází ke ztrátě kapacity nebo také k proražení separátoru a následnému vnitřnímu zkratu článku.[9][10]

- **Pasivace a změna vnitřního odporu**

Jak bylo zmíněno výše, produktem při vybíjení v zásaditém roztoku je zinečnan $Zn(OH)_4^{2-}$, ten se v určitém bodě, kdy dojde k přesycení elektrolytu, rozkládá. Jedním ze vzniklých produktů je poté pevný a nevodivý oxid zinečnatý ZnO, který se začíná srážet na povrchu kovové elektrody a tvoří pasivační vrstvu, která zvyšuje vnitřní odpor, to poté vede ke ztrátám napětí. Rozložení ZnO v celém elektrolytu vede zároveň k tomu, že pokrývá i vzduchovou elektrodu a vnitřní stranu pláště baterie.[9][10] Při tomto procesu nejdříve dochází ke zmenšení pórů elektrody a při dalším srážení dojde k vytvoření izolační vrstvy, ta limituje přenos produktů a tím pádem nemůže dále probíhat elektrochemická reakce a prudce klesá napětí článku. Dále dochází k objemovým změnám článku při vybíjení, protože je molární objem ZnO větší, než je tomu u zinku.[1] Vzniklá izolační vrstva může mít dvě podoby. V prvním případě jde o reverzibilní proces, při kterém je vytvořena vrstva s bílou porézní morfologií blízko povrchu elektrody, který tak není kompletně blokován. V druhém případě je povrch elektrody kompletně blokován černou hustou vrstvou, vytvořenou přímo na jejím aktivním povrchu.[2]

- **Vývoj vodíku**

V důsledku nižšího redoxního potenciálu reakce na Zn elektrodě oproti redoxnímu potenciálu reakce vývoje vodíku a vlivem malého přepětí vodíku na elektrodě, dochází při nabíjení současně k vyredukování vodíku z vodného roztoku elektrolytu. Část energie je spotřebována reakcí vývoje vodíku a nabíjení provází ztráty energie. Dalším nežádoucím

procesem, při kterém vzniká vodík, je reakce samovybíjení článku (20). Děj vede ke korodování Zn elektrody a poklesu kapacity. Dopováním anody vhodnými látkami, například těžkými kovy se dosahuje omezení samovybíjení, zvýšení přepětí vodíku na elektrodě a tím i potlačení vývoje vodíku.[1][2]



- **Omezení negativních vlivů**

V tomto odstavci budou vyjmenována možná řešení pro omezení negativních vlivů popsanych v předešlých sekcích. V úvahu se však také musí vzít fakt, že zmírněním jednoho z problémů sice dosáhneme potlačení dalších, ale může tomu být i naopak. Prvním z řešení je 3D strukturovaná kovová elektroda, díky které získáme velký aktivní povrch a dosáhneme dobrého využití zinku. Zvětšením aktivního povrchu se sníží proudová hustota při nabíjení, omezí se růst dendritů a tvarové změny elektrody. Na velkém povrchu se stačí srážet ZnO jen v podobě tenké vrstvy a nedochází k pasivaci a zvětšení vnitřního odporu. Jako nevýhoda tohoto řešení je zvýšený vývoj vodíku kvůli velké ploše elektrody.[1][9] Přísady na bázi uhlíku díky své vodivosti zmenšují vnitřní odpor a lepším rozložením proudu je omezena i změna tvaru.[1] Stejně jsou na tom těžké kovy s dobrou vodivostí jako (Hg, In, Pb a Bi), které omezují vývoj vodíku, snižují vnitřní odpor a s lepším rozložením proudu je dosažen menší růst dendritů a změna tvaru. Růst dendritů závisí i na koncentraci zinečnanu, ta může být omezena elektrodoými přísadami zachycujícími produkty vybíjení jako například Ca, který poté tvoří se zinečnanem sloučeninu. Tím, že je takto pohyb zinečnanu omezen, je potlačena i změna tvaru.[1][2] Stejného efektu jako u přísad zachycujícími produkty vybíjení dosáhneme pomocí povrchově aktivních látek například v podobě tenkého filmu z těžkých kovů pokrývajícího povrch elektrody.[9]

1.2.2 Elektrolyt

- **Vodný elektrolyt**

U elektrolytu se kladou nároky na vysokou iontovou vodivost, chemickou stabilitu a bezpečnost. Díky své vysoké iontové vodivosti se nejčastěji jako elektrolyt používá zásaditý vodný roztok, který může obsahovat například hydroxid sodný, hydroxid lithný, ale nejčastěji je to hydroxid draselný KOH v koncentraci 30 hm%.[1][2]

Výhodou vodných elektrolytů je také větší odolnost proti korozi, jsou nehořlavé a článek je stabilnější a efektivnější při použití.[9] Jako u ostatních kapalných elektrolytů může docházet k jeho vypařování nebo úniku. Hlavní nevýhodou vodného elektrolytu je jeho degradace způsobená citlivostí na výskyt oxidu uhličitého a vzdušné vlhkosti, která může ředit elektrolyt a snižovat tak jeho koncentraci. Při provozu baterie v kontaktu se vzdušným CO₂ dochází k tvorbě uhličitánů (K₂CO₃, KHCO₃), které se jako nerozpustný produkt sráží na povrchu vzduchové elektrody, blokuje její póry a je omezena difúzní dráha vzduchu. Uhličitany vznikají reakcí mezi CO₂, KOH a OH⁻, to popisuje rovnice (21). Jako řešení je možné použít CO₂ filtr, který omezí formaci uhličitánů, ale zároveň zvyšuje cenu.[10]



- **Iontové kapaliny**

Iontové kapaliny jsou soli tvořené organickými kationty a organickými nebo anorganickými anionty, které mají kapalnou skupenství při pokojové teplotě. Podle toho, jak jsou kationty a anionty spárovány, se dělí na protické a aprotické. U těchto elektrolytů nedochází k vypařování kapaliny, ani ke srážení uhličitánů, jsou nehořlavé a mají dobrou tepelnou stabilitu. Nevýhodou je vysoká viskozita a špatná iontová vodivost při nízké teplotě, kvůli které jsou redoxní reakce pomalé. Na druhou stranu mohou být provozovány při vysoké teplotě, aniž by docházelo ke ztrátě elektrolytu. Vyšší teplotou je dosažena lepší kinetika reakcí, díky které je potlačen růst dendritů a koroze, což zvyšuje životnost baterie.[1][10]

- **Pevný elektrolyt**

Pevné elektrolyty slučují vlastnosti vodných elektrolytů, které mají dobrou iontovou vodivost a pevných látek, které mají dobré mechanické vlastnosti a fungují současně jako separátor. Tímto způsobem je prodloužena životnost oproti bateriím s vodným elektrolytem. Gelové elektrolyty na bázi polymerů používají polymerní matici naplněnou zásaditým roztokem, malá mechanická pevnost ale způsobuje špatný kontakt na rozhraní elektrolytu s elektrodou a zvyšuje se mezifázový odpor. Polymerní matrice se používá i v kompozitním pevném elektrolytu, kde zvyšuje flexibilitu a tím je omezen odpor na rozhraní. Mezi další možnosti patří elektrolyty na bázi pevných anorganických sulfidů,

nitridů a oxidů. V porovnání s kapalnými elektrolyty, kde je katalyzátor vzduchové elektrody přímo prosycen elektrolytem a je tak usnadněna třífázová reakce, vykazuje pevný elektrolyt větší mezifázový odpor a menší iontovou vodivost. Na druhou stranu mizí problém s vypařováním a únikem elektrolytu.[1][10]

1.2.3 Separátor

Separátor je umístěn v elektrolytu mezi elektrodami. Slouží jako membrána s vysokou iontovou vodivostí a zároveň zabraňuje vzniku vnitřního zkratu způsobeného dendrity. Separátor by měl být inertní vůči chemickým reakcím v zásaditém elektrolytu, mechanicky odolný proti proražení dendrity a blokovat rozpustné ionty $Zn(OH)_4^{2-}$ za současného propouštění iontů OH^- . Membrána by měla mít jemnou porézní strukturu například z propylenu, tkaných vláken nebo polymerní fólie.[1][9]

1.2.4 Vzduchová elektroda

Dobíjecí články zinek-vzduch jsou závislé na bifunkční vzduchové elektrodě. Bifunkční znamená, že je elektroda schopna podporovat obě reakce. Jak reakci při vybíjení, kde dochází k redukci kyslíku, tak reakci při nabíjení, kde se kyslík vyvíjí. Elektroda je složena z vrstvy kyslíkového elektro katalyzátoru na hydrofilním substrátu, katalyzátor omezuje přepětí a urychluje obě výše zmíněné reakce, které jsou jinak kineticky pomalé. Další součástí elektrody je hydrofobní difúzní vrstva plynu, která zajišťuje přísun a rovnoměrné rozložení kyslíku mezi okolním vzduchem a povrchem elektro katalyzátoru.[8][9]

- **Difúzní vrstva**

Kromě zajištění efektivní difúze plynu má difúzní vrstva funkci mechanicky stabilní a vodivé fyzické podpory katalyzátoru. Je to tenká porézní vrstva s hydrofobní povahou (impregnovaná PTFE, PVDF nebo FEP), díky které nedochází k zaplavení elektrody elektrolytem nebo jeho úniku. Difúzní vrstva plynu je nejčastěji vyrobena z materiálů na bázi uhlíku jako je netkaný uhlíkový papír a tkaná uhlíková látka. Tyto materiály jsou nestabilní v nepříznivých podmínkách jako je vystavení zásaditému elektrolytu a vysokým oxidačním potenciálům. Proto dochází ke korozi, a následně je omezen aktivní povrch pro elektrochemickou reakci. Jako řešení se používají materiály na bázi kovů, které jsou stabilnější a mají větší vodivost. Takováto vrstva je vyrobena ze směsi katalyzátoru, kovu

a polymerního pojiva tak, že je směs stlačena do kovového substrátu z niklové pěny nebo síťky z nerezové oceli nebo titanu. Polymerní pojiva jako je PTFE časem v oxidačních podmínkách degradují a může nastat kolaps porézní struktury. Rovnoměrným rozložením pórů substrátu je snížena degradace pojiva. Struktura může obsahovat další komponenty jako CO₂ filtr, který je potřeba pro zamezení formace uhličitánů v elektrolytu.[1][9]

- **Bifunkční elektro katalyzátor**

Reakce na katodě je popsána rovnicí (17), při vybíjení dochází k redukci kyslíku na třífázovém rozhraní: kyslík (plyn), elektrolyt (kapalina) a katalyzátor (pevná látka). Při nabíjení je to reakce vývoje kyslíku na dvoufázovém rozhraní: elektrolyt (kapalina) a katalyzátor (pevná látka).[1] Pomalá kinetika těchto reakcí vede ke špatné energetické účinnosti, protože je zapotřebí vyšších potenciálů. Bifunkční elektro katalyzátor musí aktivovat oba procesy tak, aby došlo k omezení přepětí a lepší energetické účinnosti.[11] Elektro katalyzátor by měl mít hydrofilní povahu, aby byla vzduchová elektroda optimálně saturována. Díky tomu dosáhneme dobré katalytické aktivity a vyhneme se zaplavení elektrolytem.[1] Dobrá elektrická vodivost pro přenos elektronů z proudových kolektorů a difúzní vrstva plynu zajistí rovnoměrný přísun reaktantů do katalyticky aktivních míst, kterých by měl katalyzátor obsahovat co největší množství pro dobrou vnitřní aktivitu. Jejich přístupnost a množství se dá zlepšit strukturou katalyzátoru s velkým povrchem a použitými materiály.[11]

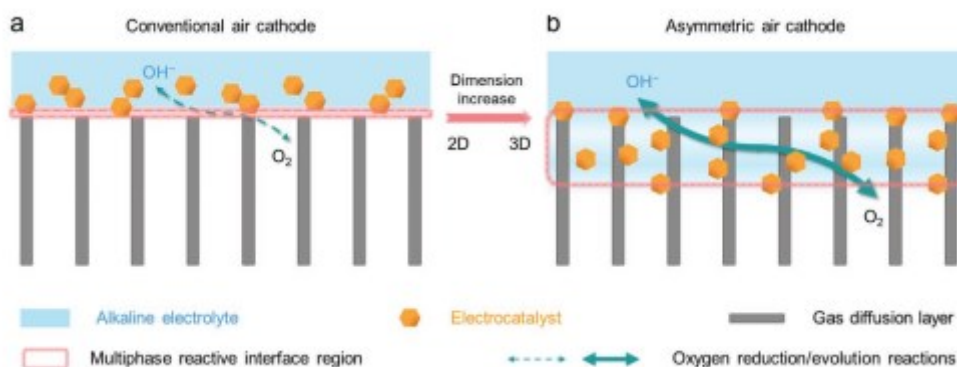
Jako katalyzátor se používají ušlechtilé kovy, například platina či oxidy (IrO₂, RuO₂). Díky ušlechtilým kovům můžeme dosáhnout vysokých reakčních rychlostí, protože potřebují nízké potenciály. Tyto kovy jsou ale aktivní jen pro jednu z reakcí, a to limituje jejich použití. Další nevýhodou je cena a špatná stabilita.[6]

Materiály na bázi uhlíku bez obsahu kovů mají dobrou elektrickou vodivost a díky porézní struktuře velký aktivní povrch. Uhlík lze dopovat heteroatomy (N, S, P, B), kterými je upravena elektronová konfigurace atomů uhlíku tím, že buď darují elektrony nebo vytvářejí díry. Takto dosáhneme lepších elektrických vlastností a také katalytické aktivity pro katodické děje. Elektro katalyzátor se skládá z uhlíkových nano trubic dopovaných dusíkem (NCNT), které jsou aktivní pro reakci redukce kyslíku, upevněných na oxidu perovskitu LaNiO₃, aktivním pro reakci vývoje kyslíku.[6][11]

Přechodné kovy a jejich sloučeniny jsou dalšími materiály s dobrou katalytickou aktivitou a elektrickou vodivostí. Používají se v kombinaci s materiály na bázi uhlíku a oxidy perovskitu pro dosažení lepších vlastností. Tyto materiály jsou levné a hojně se vyskytující. Patří mezi ně například oxidy, hydroxidy, sulfidy a nitridy kobaltu a niklu.[11]

Oxidy perovskitu mají vzorec XYO_3 , kde zaujímají kationty vzácných zemin (La) místo X a kationty přechodných kovů (Ni, Co) místo Y. Tyto oxidy disponují dobrou vnitřní aktivitou, ale zároveň mají samy o sobě špatnou elektrickou vodivost, a proto se používají v kombinaci s materiály na bázi uhlíku. Jak bylo zmíněno výše, mohou být použity oxidy perovskitu na bázi La, jako $LaNiO_3$ a $LaCoO_3$. Spojením materiálů na bázi uhlíku, přechodných kovů a oxidů perovskitu dostáváme hybridní kombinaci s dobrými katalytickými vlastnostmi pro obě reakce.[12]

Konvenční vzduchové elektrody, které jsou složeny z hydrofilní vrstvy elektro katalyzátoru a hydrofobní difúzní vrstvy, vytvářejí pouze 2D rozhraní pro vícefázové reakce. Vzniká tak jen malý prostor mezi vrstvami, kde je většina aktivních míst nevyužita. Pro dosažení většího počtu přístupných aktivních míst a lepšího přenosu reaktantů se používá asymetrická 3D struktura vzduchové elektrody, stejně jako tomu bylo u kovové elektrody. U této struktury zachovává část difúzní vrstvy plynu původní strukturu a část je pokryta vrstvou bifunkčního elektro katalyzátoru potřebné tloušťky, což dovoluje současný přísun elektrolytu a kyslíku pro dosažení vícefázového rozhraní.[8]

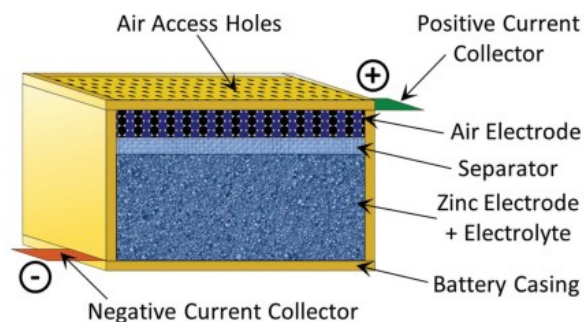


Obr. 4 Znáznornění konvenční a asymetrické vzduchové elektrody [8]

1.2.5 Konfigurace článků – planární a průtočné uspořádání

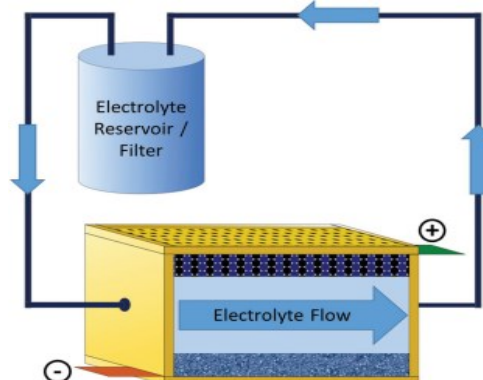
S elektrolytem souvisí konfigurace článku, od které se odvíjí hodnoty jako vysoká hustota energie dosažená konvenční planární strukturou nebo vysoký počet cyklů a délka provozu u průtočného článku.[1]

Konvenční planární konfigurace je klasický design článku, kde je zinkový prášek se zásaditým elektrolytem oddělený od vzduchové elektrody separátorem, vodivým pro ionty, a kolektory proudu jsou realizovány v rámci krytu článku. Poloha článků je buď vertikální nebo horizontální. Horizontální poloha zajišťuje lepší rozložení proudu a odvod kyslíku. Elektrody jsou v tomto případě paralelně k zemi a vzduchová elektroda míří směrem nahoru. Při tomto způsobu ale dochází k většímu vypařování elektrolytu, a proto je výzkum zaměřen na vertikální způsob umístění.[1]



Obr. 5 Konvenční planární konfigurace článku [1]

Průtočné uspořádání článku dokáže řešit problémy, jako jsou formace dendritů, změna tvaru a pasivace povrchů elektrod, které přispívají ke ztrátě napětí a zvyšují odpor. Cirkulující elektrolyt, jehož tok směřuje k povrchu anody, zlepšuje rozložení proudu a dokáže odstranit vysrážené ZnO a uhličitany z povrchu elektrod. Ty jsou pak zachyceny filtrem, přes který prochází přesycený roztok pomocí gravitace. Přilnavostí mezi ZnO a filtrem je docíleno srážení pouze na jeho povrchu. Filtr může být zhotoven z titanového prášku slisovaného tak, aby byla vytvořena porézní struktura s průměrem pórů do 10 μ m. S takovýmto filtrem byla účinnost filtrace téměř 100 %. Z filtru může být ZnO odstraněn pomocí tlaku vody, čímž se filtr obnovuje. Takto vyfiltrovaný elektrolyt je poté poslán zpět do článku, který vykazuje větší stabilitu a reverzibilitu. Nevýhodou tohoto systému je složitost a menší objemová hustota energie, jelikož nádoba pro uchování přebytečného elektrolytu, hadice a čerpadla zvyšují objem.[1][7]



Obr. 6 Průtočné uspořádání článku [1]

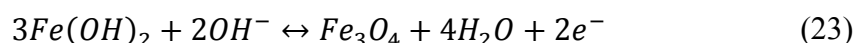
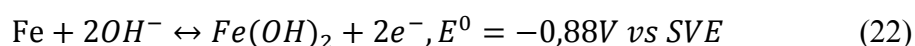
1.3 Železo-vzduch

Třetím systémem slibným pro realizaci dobíjecího článku je systém železo-vzduch. Hodnota teoretické hustoty energie dosahuje 1080 Wh/kg a objemová hustota energie 3244 Wh/l. Napětí článku, získané rozdílem potenciálů oxidačních a redukčních reakcí, je 1,28 V.[1] Železo je nejrozšířenější přechodný kovový prvek a jeden z nejrozšířenějších kovů v zemské kůře. Díky velkým zásobám je železo levné, jsme schopni pokrýt poptávku na desítky let a při rostoucí potřebě po čistém uložení energie je vhodné používat takto dostupné materiály.[14] Dalším faktorem je šetrnost k životnímu prostředí. Při výrobě anody a recyklaci železa, která je v dnešní době efektivně zvládnutá, nevniká žádné riziko.[15] V přírodě se železo vyskytuje ve formě sloučenin (oxidů a uhličitánů) v mnoha rudách. Mezi nejvýznamnější patří hematit (Fe_2O_3) a magnetit (Fe_3O_4). Největší zásoby hematitu jsou v Brazílii a Austrálii, magnetit se nejvíce těží ve Spojených státech amerických, Kanadě a Švédsku. Železo ve formě slitiny s uhlíkem se z rud získává redukcí ve vysoké peci. Čisté práškové železo vhodné pro použití na místě anody se získává rozkladem pentakarbonylu železa $\text{Fe}(\text{CO})_5$ při teplotě 250 °C, ten vzniká zahříváním železa v atmosféře oxidu uhelnatého CO při zvýšeném tlaku, další možností je redukce čistého oxidu nebo hydroxidu vodíkem. V porovnání s předešlými systémy má železo menší teoretickou hustotu energie než zinek a zároveň má článek nižší napětí, na druhou stranu má železná elektroda lepší reverzibilitu a delší životnost danou menší náchylností na tvorbu dendritů a změnu tvaru. Články Fe-vzduch jsou těžší, ale zároveň díky vysoké objemové hustotě železa dosahuje článek vysoké objemové hustoty energie a je tak slibnější než článek Li-vzduch, když vezmeme v úvahu jejich objem.[13][14]

Anoda se skládá z práškového železa s uhlíkem, který slouží jako vodivá podpora, pojiva a proudového kolektoru. Na místě elektrolytu se stejně jako v systému Zn-vzduch používá vodný zásaditý roztok hydroxidu draselného, iontová kapalina nebo pevný elektrolyt. Článek je v kombinaci s vodným elektrolytem s dobrou elektrickou vodivostí stabilní a při nabíjení je díky nízké rozpustnosti reakčních produktů $\text{Fe}(\text{OH})_2$ omezena formace dendritů.[13] Bifunkční vzduchová elektroda usnadňuje reakce, při kterých probíhá redukce kyslíku (vybíjení) a vývoj kyslíku (nabíjení), zároveň omezuje přepětí těchto reakcí. Na vnitřní straně elektrody je hydrofilní vrstva katalyzátoru z materiálu aktivního pro obě reakce. Tato vrstva je umístěna na vodivém porézním substrátu.

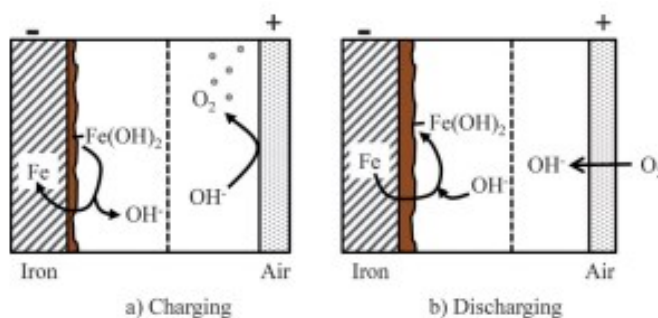
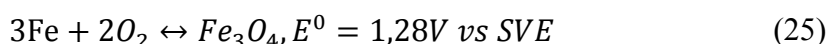
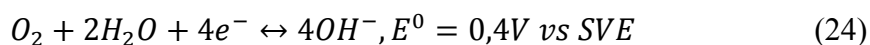
Na vnější straně elektrody se nachází hydrofobní difúzní vrstva plynu, sloužící pro rychlou difúzi kyslíku směrem k vrstvě katalyzátoru, zatímco brání zaplavení pórů elektrolytem a jeho úniku.[13] Systém Fe-vzduch je velmi podobný systému Zn-vzduch, proto se dále nebudu zabývat elektrolyty a vzduchovou elektrodou, které byly popsány v předešlých kapitolách a zaměřím se jen na železnou elektrodu (anodu).

Reakci na anodě popisují rovnice (22) a (23). Při vybíjení (rovnice (22)) dochází k oxidaci železa na oxidační stav Fe^{II} a je formován hydroxid železnatý $Fe(OH)_2$. Při dalším vybíjení článku dochází k další oxidaci na Fe^{III} a v tomto procesu je formován magnetit Fe_3O_4 podle rovnice (23). K této reakci dochází při hlubokém vybití a poskytuje nižší potenciál než reakce (22). Dále jsou prvky v tomto oxidačním stavu stabilnější a při nabíjení by vznikl problém s jejich redukcí, proto je vybíjení přesušeno před tím, než dojde k oxidaci podle rovnice (23).[13][14]



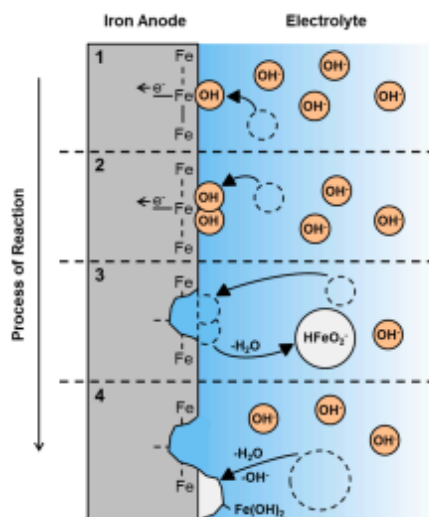
$$E^0 = -0,76V \text{ vs SVE}$$

Při reakci na katodě (24) je rozpuštěný kyslík v zásaditém elektrolytu redukován na hydroxylové anionty OH^- . Celková reakce článku je zapsána rovnicí (25) a její potenciál je dán rozdílem potenciálů redoxních rovnic (24) a (22).[13]



Obr. 7 Grafické znázornění hlavních reakcí při nabíjení a vybíjení [13]

Mechanismus reakce (22) probíhá v několika krocích, při kterých jsou na povrchu elektrody adsorbovány dva hydroxylové anionty pro vytvoření meziprojektu $\text{Fe}(\text{OH})_{2,\text{ads}}$. Tento produkt je nejdříve v kombinaci s dalším hydroxylovým aniontem redukován na HFeO_2^- , který je dále rozpuštěn na $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a ten se ukládá na povrchu elektrody.[14]



Obr. 8 Mechanismus oxidační reakce (22) znázorněný v jednotlivých krocích [14]

1.3.1 Železná elektroda

Železná elektroda je složená z práškového železa nebo jeho oxidů (například Fe_3O_4). Na kapacitu má vliv kromě výběru materiálu hlavně velikost jeho částic. Při použití co nejmenších částic obsahujících železo dosáhneme velké povrchové oblasti v kontaktu s elektrolytem. Pro ještě lepší využití aktivního materiálu je z prášku umístěném na vodivém uhlíkovém materiálu společně s pojivem (PTFE) vytvořena porézní elektroda. Dále se stejně jako u systému Zn-vzduch používá 3D struktura elektrody pro zvětšení aktivního povrchu a omezení tvarových změn.[13][15]

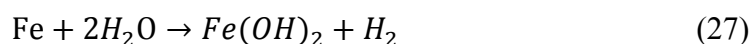
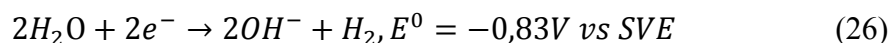
Jednou z možností je využití mikročástic práškového železa slisovaných společně s polymerními pojivy na proudovém kolektoru z niklové pěny. Pro dosažení lepší elektrochemické účinnosti a mechanické stability, danou propojenou vnitřní strukturou, lze vytvořit elektrodu slinováním. V podmínkách potřebných pro slinování jsou ale nestabilní přísady, a proto odpadá možnost jejich použití.[14] Největší kapacity dosahují elektrody obsahující uhlíková nanovlákná nebo nanotrubičky dopované nanočásticemi Fe_3O_4 . [13]

- **Pasivace, koroze a vývoj vodíku**

U elektrody je třeba dosáhnout co nejefektivnějšího využití aktivního materiálu, to je limitováno pasivací elektrody, její korozi a parazitními reakcemi jako je vývoj vodíku při nabíjení.

Hydroxid železnatý Fe(OH)_2 , který se formuje při vybíjení článku, je ukládán na povrchu elektrody. Když je povrch pokryt touto pasivační izolující vrstvou, dochází k potlačení reakcí a k nevyužití materiálu anody. Jako řešení se využívá 3D struktura anody s velkým povrchem, kde se stačí ukládat jen slabá vrstva produktu.[14] Výhoda železné elektrody je ta, že nevykazuje formaci dendritů. Fe(OH)_2 je ve vodném elektrolytu málo rozpustný a to podporuje jeho jednotné ukládání. Navíc takto dochází jen k malým tvarovým změnám elektrody, které jsou dané větším objemem a hustotou Fe(OH)_2 a Fe_3O_4 oproti Fe.[13]

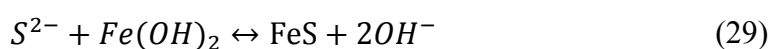
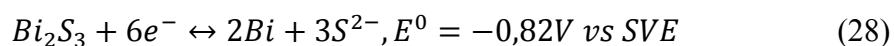
Při nabíjení článku je opět část energie spotřebována parazitní reakcí vývoje vodíku. K tomu dochází vlivem malého přepětí vodíku na elektrodě a nižšího redoxního potenciálu reakce (22) na železné elektrodě oproti redoxnímu potenciálu reakce vývoje vodíku. Při reakci vývoje vodíku (26) dochází ke spotřebování vody a může docházet k vysoušení článku. Další reakcí (27) je samovybíjení článku, při které je také uvolňován vodík a koroduje železná elektroda, tím je snížena její kapacita. Tato reakce vede kromě vývoje vodíku ke stejnému produktu Fe(OH)_2 jako reakce (22). Jejich rozdílem je místo, kam putují uvolněné elektrony. U korozní reakce jsou totiž tyto elektrony rozptýleny vývojem vodíku a naruší materiál elektrody.[14][15]



- **Přísady elektrody**

Kromě modifikace struktury anody se používají přísady pro zlepšení účinnosti a vlastností elektrody, například zvýšením vodivosti, zvětšením přepětí pro vývoj vodíku nebo potlačením pasivace. Mezi používané materiály patří sloučeniny sulfidů jako Bi_2S_3 , K_2S nebo Na_2S , tyto pevné materiály jsou zahrnuty v porézní struktuře elektrody.

Sulfid bismutitý Bi_2S_3 je nejčastěji používaný díky jeho dvojímu využití. Za prvé se podle rovnice (28) rozkládá na elementární bismut, který zvyšuje přepětí vodíku na elektrodě a tím potlačuje jeho vývoj. Za druhé se z uvolněných sulfidových iontů formuje podle rovnice (29) sulfid železnatý FeS , ten je zahrnutý v pasivační vrstvě z $\text{Fe}(\text{OH})_2$, kde díky své vodivosti snižuje její izolační účinek a zlepšuje reverzibilitu. Jako další je možné použít přísady rozpustné ve vodě, díky čemuž je zvýšena porozita železné elektrody. Patří mezi ně uhličitan draselný K_2CO_3 a sulfid draselný K_2S . [13][14]



2 Srovnání systémů kov-vzduch a porovnání s komerčním typem Li-ion baterie

2.1 Porovnání systémů kov-vzduch

Z výše uvedeného teoretického přehledu plyne, že systémy palivových článků kov-vzduch jsou v poslední době díky neustálým pokrokům v materiálových vědách a nanotechnologiích intenzivně studované. Mnoho firem se za vidinou dosažení bezkonkurenční vysokokapacitní baterie kov-vzduch snaží přijít na co nejefektivnější způsoby, jak potlačit všechny zmíněné negativní vlivy a realizovat tak systém s dobrou reverzibilitou kovové anody, stabilním a bezpečným elektrolytem s dobrou iontovou vodivostí a bifunkční vzduchovou elektrodou urychlující redukci i vývoj kyslíku. Systémy kov-vzduch jsou perspektivní z důvodu velké kapacity a hustoty energie, nízké hmotnosti a přijatelné ceně při použití hojně se vyskytujících a recyklovatelných materiálů. V následujících odstavcích se zabývám výpočtem vybraných teoretických parametrů článků kov-vzduch. Vypočtené hodnoty parametrů pro konkrétní kovy jsou uvedeny v Tab. 2.

Teoretická kapacita nabitého článku se běžně udává v jednotkách (Ah) a jedná se o náboj q , který se teoreticky uvolní z 1 kg kovové anody. Náboj q se vypočítá podle Faradayova zákona, rovnice (30) a udává se v jednotkách (C) nebo ekvivalentní jednotce (As).

$$q = \frac{m \cdot z \cdot F}{M_{kov}} \quad (C) = (As) \quad (30)$$

Pro výpočet teoretické kapacity článku Q , ukryté v 1 kg kovu, lze použít vzorec (31).

$$Q = \frac{m \cdot z \cdot F}{3600 \cdot M_{kov}} \quad (Ah) \quad (31)$$

Další parametr baterie, kterým je teoretická hustota energie kovu e_{kov} (Wh/kg), vypočítáme podle rovnice (32), pokud teoretickou kapacitu kovové anody násobíme hodnotou jmenovitého napětí nezatíženého článku.

$$e_{kov} = Q \cdot OCV \quad (Wh/kg) \quad (32)$$

Často jsou články charakterizovány také hodnotou objemové hustoty energie kovu. Především v elektromobilitě je toto důležitý parametr, neboť rozměry baterie jsou při konstrukci vozu zásadní. Teoretickou objemovou hustotu energie kovu u_{kov} (Wh/l) vypočteme podle rovnice (33), kde ρ (kg/l) je objemová hustota příslušného kovu.

$$u_{kov} = e_{kov} \cdot \rho \quad (Wh/l) \quad (33)$$

Pro případ lithia se teoretická kapacita 1 kg zreagovaného kovu vypočte podle vztahu (34).

$$Q_{Li} = \frac{m \cdot z \cdot F}{3600 \cdot M_{kov}} = \frac{1000 \cdot 1 \cdot 96485,332}{3600 \cdot 6,94} = 3861,88 \text{ Ah/kg} \quad (34)$$

Teoretická hustota energie lithia se vypočte podle vztahu (35),

$$e_{Li} = Q_{Li} \cdot OCV = 3861,88 \cdot 2,96 = 11426,18 \text{ Wh/kg} \quad (35)$$

a teoretická objemová hustota energie lithia se vypočte podle vztahu (36).

$$u_{Li} = e_{Li} \cdot \rho_{Li} = 11426,18 \cdot 0,534 = 6104,25 \text{ Wh/l} \quad (36)$$

Tab. 1 Hodnoty použité při výpočtech teoretických parametrů [1]

Materiál anody	Materiál oxidované anody	z	M_{kov} (g/mol)	M_{k+k} (g/mol)	Objemová hustota materiálu anody (kg/l)	Objemová hustota materiálu oxidované anody (kg/l)
Li	Li_2O_2	1	6,94	22,94	0,534	2,31
Zn	ZnO	2	65,39	81,41	7,14	5,61
Fe	$Fe(OH)_2$	2	55,85	71,84	7,87	3,4

Z výše uvedených rovnic je zřejmé, že hodnoty teoretické kapacity, teoretické hustoty energie kovu i teoretické objemové hustoty energie jsou spíše orientační, v reálném systému nedosažitelné hodnoty. Nezohledňují se totiž strukturní změny probíhající na elektrodě a ani konstrukční design elektrod, který je zmíněn u některých kovových anod v teoretické části. Při výpočtu hustoty energie článku musíme tedy zohlednit chemické změny, kdy je do struktur článku v průběhu cyklování zabudován kyslík a dochází tak ke změně hmotnosti. Pro následující výpočty jsem využil vztahy odvozené v literárním zdroji [1]. Pro výpočet okamžité hodnoty hustoty energie článku $e_{\text{článek}}$ (Wh/kg) použili autoři článku [1] rovnici (37). V této rovnici vystupuje v čitateli hmotnost kovové anody m (g), Faradayova konstanta $F=96485,332$ (C/mol) a počet elektronů reagujících na jednu molekulu kovu z . Ve jmenovateli je proměnná M_{k+k} (g/mol) kombinovaná molární hmotnost kovu oxidovaného jedním atomem kyslíku, M_{kov} (g/mol) molární hmotnost kovové anody a DoD (%) značí hloubku vybití.

$$e_{\text{článek}} = \frac{m \cdot F \cdot z \cdot OCV}{3600} \cdot \frac{1}{(M_{k+k} - M_{\text{kov}}) \cdot DoD + M_{\text{kov}}} \quad (37)$$

Pro výpočet celkové hustoty energie článku $e_{\text{článek}}$ (Wh/kg) je třeba rovnici (37) integrovat podle hloubky vybití (DoD) mezi plně nabitým stavem (0 % DoD) a plně vybitým stavem (100 % DoD). Po úpravě dostaneme rovnici (38). Pro případ lithia tedy dostaneme hodnotu hustoty energie článku 5928 Wh/kg.[1]

$$\begin{aligned} e_{\text{článek}} &= \frac{m \cdot F \cdot z \cdot OCV}{3600} \cdot \left[\frac{\ln\left(\frac{M_{k+k}}{M_{\text{kov}}}\right)}{M_{k+k} - M_{\text{kov}}} \right] \quad (38) \\ &= \frac{1000 \cdot 96485,332 \cdot 1 \cdot 2,96}{3600} \cdot \left[\frac{\ln\left(\frac{22,94}{6,94}\right)}{22,94 - 6,94} \right] \\ &= 5928 \text{ Wh/kg} \end{aligned}$$

Ve výpočtu objemové hustoty energie článku $u_{\text{článek}}$ (Wh/l) je nejdříve potřeba, pomocí rovnice (37), vypočítat hustotu energie článku v plně vybitém stavu (100 % DoD), rovnice (39),

$$\begin{aligned}
 e_{\text{článek},100\% \text{ DoD}} &= \frac{m \cdot F \cdot z \cdot OCV}{3600} \cdot \frac{1}{(M_{k+k} - M_{kov}) \cdot DoD + M_{kov}} & (39) \\
 &= \frac{1000 \cdot 96485,332 \cdot 1 \cdot 2,96}{3600} \cdot \frac{1}{(22,94 - 6,94) \cdot 1 + 6,94} \\
 &= 3458,26 \text{ Wh/kg}
 \end{aligned}$$

a dále zahrnují autoři článku [1] změnu objemové hustoty materiálu anody v oxidovaném (plně vybitém) stavu $\rho_{Li_2O_2}$ (kg/l), tím vzniká rovnice (40), jejímž výsledkem je pro případ lithia objemová hustota energie článku 7989 Wh/l.

$$u_{\text{článek}} = e_{\text{článek},100\% \text{ DoD}} \cdot \rho_{Li_2O_2} = 3458,26 \cdot 2,31 = 7989 \text{ Wh/l} \quad (40)$$

Tab. 2 Teoretické parametry systémů kov-vzduch

	Kapacita (Ah/kg)	Teoretická hustota energie kovu (Wh/kg)	Teoretická objemová hustota energie kovu (Wh/l)	OCV (V)	Hustota energie článku (Wh/kg)	Objemová hustota energie článku (Wh/l)
Li-vzduch	3862	11426	6104	2,96	5928	7989
Zn-vzduch	820	1361	9716	1,66	1218	6136
Fe-vzduch	960	1229	9668	1,28	1080	3244

V Tab. 2 jsou hodnoty energetických parametrů, které jsem vypočetl podle předchozích vzorců a které budu dále vzájemně porovnávat. Z teoretických hodnot vyplývá, že má systém lithium-vzduch nejvyšší kapacitu, hustotu energie a relativně vysoké jmenovité napětí nezátíženého článku. To jsou lákavé parametry, pro které jsou články lithium-vzduch intenzivně studovány. Na druhou stranu brání většímu využití tohoto systému kovová anoda, která je kvůli reaktivnosti lithia nebezpečná. Problémy se změnami struktury vlivem cyklování baterie zatím nebyly technicky překonány do té míry, aby sekundární baterie Li-vzduch mohly být uvedeny na trh. Zároveň roste i cena lithia, která se pohybuje okolo 13832 \$/t.[16] Lithium je nejlehčí kov v periodické tabulce a díky nízké objemové hustotě dosahuje nejvyšší teoretické hustoty energie kovu. Když se ale

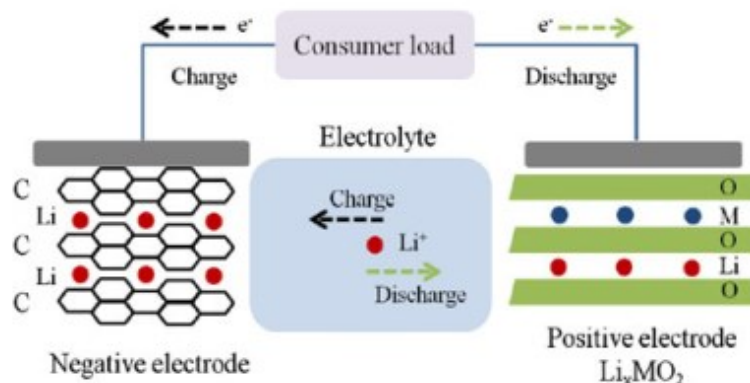
vezme v úvahu hustota energie článku, kdy je do jeho struktury v průběhu cyklování zabudován kyslík, klesá tato hodnota téměř o 50 %. U ostatních porovnávaných systémů, tedy zinku a železa, se teoretická hustota energie kovu, oproti hustotě energie článku, téměř nemění. To je dáno relativně malým rozdílem molární hmotnosti kovu a molární hmotnosti jeho oxidu.

Z hlediska použití v elektromobilitě se jeví nejslibnější systém Zn-vzduch pro svoji vysokou objemovou hustotu energie článku. Zinek a železo jsou zároveň bezpečnější, šetrnější k životnímu prostředí, recyklovatelné a díky hojnosti sloučenin, ze kterých tyto kovy získáváme, jsou levné. Cena zinku se pohybuje okolo 2968 \$/t [17] a železné rudy s 63% obsahem železa okolo 197 \$/t.[18] Z těchto dvou systémů je více studován právě článek zinek-vzduch, který má vyšší hustotu energie a vyšší jmenovité napětí. Zinek je také mnoho let používán jako primární článek například v bateriích do naslouchadel a dále existuje řada firem, která komercializovala dobíjecí baterie zinek-vzduch pro stacionární aplikace.

2.2 Komerčně používané Li-ion baterie

Technicky podstatně vyspělejším typem baterie na bázi lithia, nežli je systém kov-vzduch, jsou lithium-iontové baterie. Ty jsou v dnešní době nejrozšířenějším typem uložení energie. Mezi jejich výhody patří vysoký počet cyklů, vysoká účinnost nabíjení, nízká míra samovybíjení, relativně vysoké napětí článku a při použití vhodných materiálů dobrá tepelná stabilita. Omezujícím faktorem je jejich cena, bezpečnost a při aplikacích v elektromobilitě i dojezd automobilů na jedno nabití z důvodu nízké hustoty energie lithium-iontových baterií. Na trhu existují Li-ion články s různými typy anody, v aplikacích pro elektromobilitu se lze nejčastěji setkat s grafitovou anodou. Reakce při vybíjení probíhá tak, že se do objemu grafitové anody ukládají lithné ionty (proces interkalace). Na místě elektrolytu se nejčastěji používá organické rozpouštědlo obsahující lithné soli s dobrou iontovou vodivostí. Dále, stejně jako u článků kov-vzduch, je potřeba separátor, který propouští lithné ionty a brání vnitřnímu zkratu. Jako proudový kolektor se používá měděná fólie na straně anody a na straně katody hliníková fólie. Opět jsou pro zlepšení mechanických a elektrochemických vlastností použita pojiva a přísady.[19] Zdrojem lithných iontů u Li-ion článků je katoda. Nejčastěji se používají

vrstvené binární oxidy kovů lithia a železa, označované jako katoda LFP nebo lithia a niklu, tzv. katoda NCA.



Obr. 9 Princip činnosti Li-ion baterie [20]

- **LFP katoda**

Fosforečnan železnato-lithný $LiFePO_4$ má olivínovou strukturu. Vykazuje dlouhou životnost, dobrou tepelnou stabilitu a není toxický. Problémy s nízkou elektronovou vodivostí se řeší použitím nano částic $LiFePO_4$ pokrytými vodivým uhlíkem. Dalším problémem může být tepelná stabilita katody, protože přebíjením článku dochází k vývinu tepla a při teplotách nad $140\text{ }^\circ\text{C}$ nastává rozklad katody doprovázený únikem plynů. Na jednu stranu nedochází při cyklování článku, díky dobré tepelné stabilitě, k výraznému poklesu kapacity. Na druhou stranu nelze článek rychle vybit, protože s vyšším vybíjecím proudem 3 C a 5 C klesá kapacita na 82 % a 76 %, míra vybíjení udává poměr vybíjecího proudu ku ampérhodinové kapacitě baterie.[19][21]

- **NCA katoda**

Základem druhého typu katody je vrstvený oxid lithno-niklový ($LiNiO_2$) s vysokou teoretickou kapacitou. Tento materiál se dopuje kobaltem a hliníkem pro dosažení lepších elektrochemických vlastností a vyšší tepelné a strukturální stability. Výsledným produktem je lithium-nikl-kobalt oxid hlinitý NCA ($LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$). Hliník slouží pro stabilizaci krystalové struktury katody, která je namáhána při interkalaci a deinterkalaci lithia a jeho zastoupení je 5 mol%. Kobalt stabilizuje vrstvenou strukturu oxidů přechodných kovů a je, na rozdíl od hliníku, elektrochemicky aktivní, proto je jeho množství v katodě 15 mol%.[19] Článek je schopen rychlejšího vybíjení a nabíjení ve srovnání s LFP katodou. Při vybíjecím proudu 0,5 C klesá kapacita na 93,3 % a při vyšších proudech nevznikají další ztráty. Nevýhodou je nižší tepelná stabilita a s ní i bezpečnost.

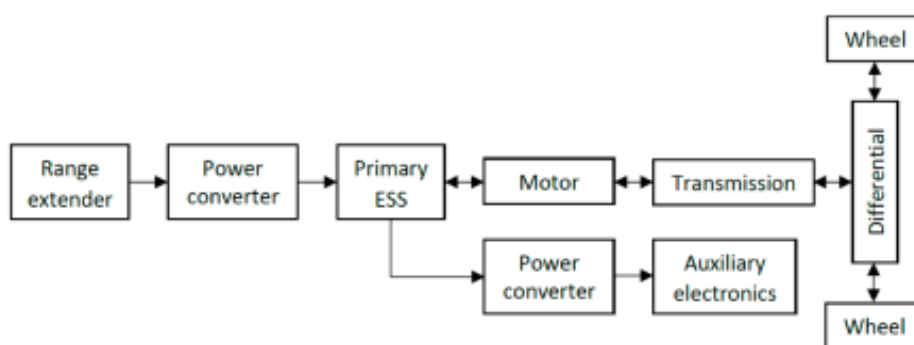
K tepelnému úniku dochází při 180 °C, u přebitého článku už při 65 °C a opět dochází k uvolnění jedovatých plynů.[21] Cena článku je z větší části tvořena náklady na materiál katody, čemuž přispívá vysoká cena kobaltu, okolo 43350 \$/t.[22] Ta je dána omezenými zásobami nerostných surovin a nízkou efektivitou výroby kovového kobaltu.

2.3 Baterie Zinek-vzduch pro prodloužení dojezdu

Hodnoty hustoty energie baterií zinek-vzduch jsou v praxi stále vzdálené od uvedených teoretických hodnot, ale i přes to jsou stále vyšší než hodnoty hustoty energie u komerčně používaných Li-ion baterií. Hlavní překážkou je nízký počet cyklů. Z tohoto důvodu nebyl do současné doby uveden do provozu elektromobil poháněný čistě bateriemi zinek-vzduch, to by ale mohla v budoucnu změnit tchajwanská firma Thunderzee, která plánuje uvedení elektromobilu poháněného bateriemi zinek-vzduch. Na trhu však existují firmy, které komercializovaly průtočné uspořádání článků pro stacionární aplikace. Patří mezi ně EOS energy, Phinergy nebo Zinc8. Vzhledem k veliké konkurenci v tomto odvětví neposkytují tyto firmy dostatek informací potřebný k porovnání baterií zinek-vzduch s komerčním typem Li-ion baterií. Proto se v následujících kapitolách budu odkazovat na výzkumné články [23] a [24], kde je na základě literatury a předpokladů, s ohledem na budoucí vývoj, realizován model baterie zinek-vzduch sloužící pro prodloužení dojezdu.

Předpokladem pro použití duálního systému skladování energie je skutečnost, že většina lidí cestuje na menší vzdálenosti, a proto není potřeba velké Li-ion baterie, která je většinou ne zcela využita a zvyšuje tak zbytečně cenu. Duálním systémem se rozumí menší Li-ion baterie, sloužící jako prvotní zdroj energie spojené sériově s baterií zinek-vzduch, která v případě potřeby napájí Li-ion baterii skrze výkonový měnič.[23] Použití článků zinek-vzduch přináší výraznou úsporu v ceně zařízení, druhá baterie je využívána jen příležitostně při cestování na delší vzdálenosti, nejsme tak omezeni jejím nízkým počtem cyklů a účinností článků zinek-vzduch. V modelu, který je popsán v práci [23] a který používám k porovnání vlastností Li-ion a Zn-vzduch baterií, je použita karosérie automobilu Chevrolet Camaro 2016 s 62 kW motorem a výkonovým měničem s 92% účinností. Tato karosérie je těžší v porovnání s moderními elektromobily, což se může projevit ve finální ceně baterií a spotřebě. Řízení je realizováno tak, že minimální stav nabití (SoC) u Li-ion baterie je 5 % a u baterie zinek-vzduch 15 %. Tím se zamezí

hlubokému vybití článků, které má negativní vliv na jejich životnost. Nejdříve je použita jen prvotní Li-ion baterie a při dosažení SoC 20 % je použita baterie zinek-vzduch, která nabíjí prvotní baterii na SoC 25 %. Tímto je dosaženo menšího zatížení baterie zinek-vzduch a je prodloužena její životnost. Výslednou ekonomiku baterie zinek-vzduch zároveň ovlivňují ztráty v měniči a účinnost využití energie obou baterií. V modelu jsou uvažovány ceny energie a emise, spojené s její výrobou, v Ontariu v Kanadě, kde je většina energie vyráběna obnovitelnými zdroji a jadernými elektrárnami, to přispívá k nižší ceně energie a nižším emisím.[23][24]



Obr. 10 Konstrukce hnacího ústrojí využívající duální systém skladování energie [24]

- **Elektromobil využívající jednu Li-ion baterii**

Model Li-ion článků je založen na prismatických člancích obsahujících grafitovou anodu a LFP katodu od výrobce A123. Hmotnost každého článku je 496 g, kapacita 20 Ah, jmenovité napětí 3,3 V, jmenovitá energie 65 Wh, hustota energie 131 Wh/kg, objemová hustota energie 247 Wh/l a počet cyklů, při nabíjecím a vybíjecím proudu 1 C a 100 % DoD, je 7000.[23] Jeden modul se skládá z 15 sériově spojených článků. Sériovým zapojením 7 kusů modulů vzniká sada modulů. 10 sad modulů vzájemně propojených paralelně dává výslednou baterii o jmenovitém napětí 347 V, kapacitě 196 Ah, jmenovité energii 67,9 kWh, hmotnosti 521 kg a při započítání hmotnosti dalších komponentů potřebných pro propojení a řízení baterie 651 kg. Výsledkem simulace je vozidlo s hmotností 2014 kg, dojezdem ve městě 375 km, na dálnici 437 km a kombinovaný dojezd 403 km. Spotřeba ve městě činí 20,2 kWh/100 km, na dálnici 17,4 kWh/100 km a kombinovaně 18,8 kWh/100 km. Cena baterie je 18070 \$, elektromobil je schopný akcelerace 0-100 km/h za 15,23 s a CO₂ emise spojené s výrobou elektřiny jsou 56 kg/rok. Cena celého vozidla je 31625 \$ a cena paliva 373 \$/rok.[24]

Pro porovnání přesnosti modelu lze uvést parametry jednoho z nejprodávanějších elektromobilů, Tesla model S, v tomto případě verze 85. Články používané automobilkou Tesla jsou od výrobce Panasonic, je to válcový typ článku 18650 obsahující grafitovou anodu a NCA katodu. Baterie má jmenovité napětí 400 V, kapacitu 245 Ah, jmenovitou energii 85 kWh a hmotnost 540 kg. Hmotnost celého vozidla je 2100 kg, dojezd 426 km, maximální rychlost 225 km/h a akcelerace 0-100 km/h za 5,6 s. Spotřeba ve městě 23,8 kWh/100 km, na dálnici 23,2 kWh/100 km a kombinovaně 23,5 kWh/100 km.[25] Z těchto hodnot vyplývá, že jsou výsledné parametry modelu, i přes rozdílný typ katody, srovnatelné s parametry komerčně úspěšného elektromobilu.

- **Elektromobil využívající duální systém skladování energie**

U duálního modelu je zvolena optimální velikost jednotlivých baterií na základě dojezdu vozidla, celkové ceně a životnosti baterie zinek-vzduch. Prvotní Li-ion baterie je složena z 15 článků propojených sériově do modulu, následně 7 těchto modulů spojených sériově vytváří sadu modulů. Dvě sady modulů jsou pak spojeny paralelně. Jmenovité napětí baterie je 347 V, kapacita 39 Ah, jmenovitá energie 23,6 kWh, hmotnost 104 kg a celková hmotnost včetně ostatních komponentů 130 kg. Cena baterie je 3610 \$. Baterie zinek-vzduch je složena ze 4 článků spojených sériově do modulu, 75 modulů spojených sériově do jedné sady a 22 sad modulů propojených paralelně. Hmotnost jednotlivých článků je 55,6 g, jmenovité napětí 1,2 V a počet cyklů při 85 % DoD je 150. Jmenovité napětí na úrovni celé baterie je 360 V, kapacita 147 Ah, jmenovitá energie 52,9 kWh, hmotnost 367 kg a hmotnost celého balení 459 kg. Cena baterie je 9150 \$.[23][24]

Výsledkem je vozidlo o hmotnosti 2005 kg, dojezdem ve městě 383 km, na dálnici 432 km a kombinovaně 405 km. Spotřeba ve městě je 21,7 kWh/100 km, na dálnici 20,1 kWh/100 km a kombinovaně 21,4 kWh/100 km. Odhadovaná životnost baterie zinek-vzduch je i při pouhých 150 cyklech, díky způsobu řízení obou baterií, 13,2 let, což je v poměru s životností současně používaných elektromobilů dostačující. Cena celého systému je 12760 \$, akcelerace 0-100 km/h za 15,06 s a emise CO₂ spojené s výrobou elektřiny 75 kg/rok. Cena celého vozidla je 26321 \$ a cena paliva 416 \$/rok.[24]

- **Porovnání elektromobilu využívajícího jednu Li-ion baterii oproti duálnímu systému skladování energie**

Vozidla mají téměř stejnou hmotnost (2014 kg a 2005 kg) a dojezd (403 km a 405 km). Větší rozdíl se ukázal v jejich spotřebě (18,8 kWh/100 km a 21,4 kWh/100 km), emisích CO₂ (56 kg/rok a 75 kg/rok) a ceně paliva (374 \$/rok a 416 \$/rok). Tento rozdíl je přisuzován nižší energetické účinnosti baterie Zn-vzduch. Na druhou stranu je zde vysoký rozdíl v pořizovací ceně vozidel (31625 \$ a 26321 \$). Navíc je u duálního systému skladování energie, s využitím menší Li-ion baterie, nižší riziko přehřívání díky snadnějšímu chlazení a zároveň je zvýšena bezpečnost. Konstrukci duálního systému skladování energie lze dále modifikovat. S využitím větší Li-ion baterie sice stoupá cena elektromobilu a klesá dojezd, ale dosáhneme tak delší životnosti baterie zinek-vzduch, která by v tomto případě nebyla tolik zatěžována a naopak.

Závěr

Systémy palivových článků kov-vzduch disponují vysokou hustotou energie, objemovou hustotou energie a kapacitou. Dalšími výhodami jsou přijatelná cena, nižší hmotnost a rozměry článků, díky čemuž jsou perspektivní z hlediska využití v elektromobilech s omezenými prostorovými vlastnostmi. Těchto hodnot je docíleno díky konstrukci článků, neboť katoda je ventilovaná vzduchem a má výrazně menší hmotnost i objem oproti kovové anodě.

Z důvodů jako jsou chemické vlastnosti lithia, zásoby lithia, těžba lithných sloučenin a vysoká cena lithia, jsem i přes dobré teoretické parametry systému lithium-vzduch zvolil pro závěrečné porovnání systém zinek-vzduch, který je také technicky vyspělejší než baterie Li-vzduch. Zinek je bezpečný materiál, je recyklovatelný a levný, díky hojnosti sloučenin, ze kterých se získává. Při cyklování článku nedochází k výraznějšímu poklesu hustoty energie díky malému rozdílu mezi molárními hmotnostmi zinku a jeho oxidu, teoretická hustota energie zinku je poté téměř stejná jako hustota energie článku zinek-vzduch. Teoreticky dosažitelné parametry tohoto systému jsou: hustota energie 1218 Wh/kg, objemová hustota energie 6136 Wh/l, kapacita 820 Ah/kg a jmenovité napětí nezatíženého článku 1,66 V. Skutečné hodnoty dosahované v komerčních bateriích jsou však oproti teoretickým hodnotám výrazně nižší. Proto probíhá neustálý výzkum v této oblasti a hledají se neefektivnější způsoby, jak zvýšit účinnost a životnost článků kov-vzduch. U kovové anody je třeba zajistit její dobrou reverzibilitu, to znamená potlačení formace dendritů, tvarových změn, pasivace jejího povrchu a vedlejších reakcí. Mezi možná řešení patří použití 3D strukturované anody s velkým aktivním povrchem a dobrým využitím aktivního materiálu. K lepšímu využití aktivního materiálu přispívá i zmenšování jeho částic do nano velikostí. Dále se anoda dopuje materiály na bázi uhlíku, pro dosažení vyšší vodivosti, dopování těžkými kovy zase zvyšuje přepětí vodíku na elektrodě a potlačuje jeho vývin při nabíjení článku. Povrchově aktivní látky zachycující produkty vybíjení slouží pro omezení koncentrace zinečnanu. Jako separátor se jeví nejúčinnější použití polymerní fólie nebo propylen s dobrými mechanickými vlastnostmi, odolností vůči chemickým reakcím v zásaditém elektrolytu a propustností hydroxylových aniontů. Vodný zásaditý elektrolyt obsahující hydroxid draselný má vysokou iontovou vodivost, stabilitu a díky nehořlavosti je bezpečný.

Ředění elektrolytu vzdušnou vlhkostí zamezíme použitím materiálů s hydrofobní povahou na místě difúzní vrstvy a CO_2 filtrem omezíme tvorbu uhličitánů, které ucpávají póry katody a vznikají reakcí CO_2 s elektrolytem. Kritickým komponentem pro realizaci dobíjecího článku zinek-vzduch je bifunkční vzduchová elektroda, která musí být katalyticky aktivní pro reakce redukce i vývoje kyslíku, probíhajících na třífázovém rozhraní. Jako materiál s dobrými katalytickými vlastnostmi, usnadňující výše zmíněné reakce a omezující jejich přepětí, se používá kombinace oxidů perovskitu, materiálů na bázi uhlíku a přechodných kovů. Opět se využívá 3D struktury elektrody pro větší počet aktivních míst, navíc musí mít katoda z vnitřní strany hydrofilní povahu pro docílení optimální saturace. Difúzní vrstva je složena z materiálu na bázi kovů s dobrou vodivostí a polymerních pojiv s hydrofobní povahou, která brání výše zmíněnému úniku a degradaci elektrolytu.

I když byly palivové články zinek-vzduch úspěšně komercializovány v oblasti stacionárních aplikací v průtočném uspořádání, nenarazil jsem u výrobců, vzhledem k vysoké konkurenci v tomto odvětví, na dostatek informací potřebných k porovnání systému zinek-vzduch s Li-ion baterií používané v elektromobilitě. Za zmínku stojí elektromobil firmy Phinergy, který pro svůj pohon využívá baterie Al-vzduch, tyto baterie ale nedisponují možností dobíjení, a proto jsem tento systém v teoretické části nezmiňoval. Pro porovnání baterie Zn-vzduch jsem použil výsledky simulace, v níž je vzhledem k nízké energetické účinnosti a nízkému počtu cyklů využita baterie zinek-vzduch jako záloha pro prvotní Li-ion baterii. Baterie zinek-vzduch není schopná rychlého vybíjení s dostatečně vysokým výkonem pro akceleraci vozidla, proto je sériově propojena s prvotní Li-ion baterií pomocí výkonového měniče. Při stejné hmotnosti a dojezdu elektromobilů, při použití jedné Li-ion baterie oproti použití duálního systému, vyšla pořizovací cena o 5304 \$ méně u duálního systému skladování energie. U duálního systému však vyšla vyšší spotřeba, cena paliva a emise. To je dáno nízkou energetickou účinností baterie zinek-vzduch. S neustálými pokroky v oblasti článků zinek-vzduch se dá v budoucnu předpokládat, že duální systém předčí systém využívající čistě Li-ion baterie nejen co se týká pořizovací ceny, ale i nižší spotřebou, cenou paliva a emisemi.

Největší potenciál palivových článků kov-vzduch vidím v blízké budoucnosti při jejich použití v duálních systémech, kde přináší výraznou úsporu v ceně zařízení a zároveň se neprojeví omezení nízkým počtem cyklů a nižší energetickou účinností. Při využití menší

Li-ion baterie zároveň dosáhneme vyšší bezpečnosti a snadnějšího chlazení. Vzhledem k omezeným prostorovým možnostem elektromobilů by se měl výzkum zaměřit spíše na konvenční planární strukturu článků s vyšší hustotou energie oproti průtočné konfiguraci článků s vyšším počtem cyklů.

Seznam literatury a informačních zdrojů

- [1] FU, Jing, Zachary Paul CANO, Moon Gyu PARK, Aiping YU, Michael FOWLER a Zhongwei CHEN. Electrically Rechargeable Zinc-Air Batteries: Progress, Challenges, and Perspectives. *Advanced Materials* [online]. 2017, **29**(7) [cit. 2021-02-13]. ISSN 09359648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201604685
- [2] CLARK, Simon, Arnulf LATZ a Birger HORSTMANN. A Review of Model-Based Design Tools for Metal-Air Batteries. *Batteries* [online]. 2018, **4**(1) [cit. 2021-02-13]. ISSN 2313-0105. Dostupné z: doi:10.3390/batteries4010005
- [3] IMANISHI, N. a O. YAMAMOTO. Perspectives and challenges of rechargeable lithium–air batteries. *Materials Today Advances* [online]. 2019, **4** [cit. 2021-02-13]. ISSN 25900498. Dostupné z: doi:10.1016/j.mtadv.2019.100031
- [4] TAN, Peng, Wei KONG, Zongping SHAO, Meilin LIU a Meng NI. Advances in modeling and simulation of Li–air batteries. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. 2017, **62**, 155-189 [cit. 2021-02-13]. ISSN 03601285. Dostupné z: doi:10.1016/j.pecs.2017.06.001
- [5] LAI, Jingning, Yi XING, Nan CHEN, Li LI, Feng WU a Renjie CHEN. Electrolytes for Rechargeable Lithium–Air Batteries. *Angewandte Chemie International Edition* [online]. 2020, **59**(8), 2974-2997 [cit. 2021-02-13]. ISSN 1433-7851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201903459
- [6] FU, Jing, Ruilin LIANG, Guihua LIU, Aiping YU, Zhenyu BAI, Lin YANG a Zhongwei CHEN. Recent Progress in Electrically Rechargeable Zinc–Air Batteries. *Advanced Materials* [online]. 2018, **31**(31) [cit. 2021-03-26]. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201805230
- [7] PEI, Pucheng, Shangwei HUANG, Dongfang CHEN, Yuehua LI, Ziyao WU, Peng REN, Keliang WANG a Xiaoning JIA. A high-energy-density and long-stable-performance zinc-air fuel cell system. *Applied Energy* [online]. 2019, **241**, 124-129 [cit. 2021-03-26]. ISSN 03062619. Dostupné z: doi:10.1016/j.apenergy.2019.03.004
- [8] YU, Jia, Bo-Quan LI, Chang-Xin ZHAO, Jia-Ning LIU a Qiang ZHANG. Asymmetric Air Cathode Design for Enhanced Interfacial Electrocatalytic Reactions in High-Performance Zinc–Air Batteries. *Advanced Materials* [online]. 2020, **32**(12) [cit. 2021-03-26]. ISSN 0935-9648. Dostupné z: doi:10.1002/adma.201908488
- [9] WANG, Hao-Fan a Qiang XU. Materials Design for Rechargeable Metal-Air Batteries. *Matter* [online]. 2019, **1**(3), 565-595 [cit. 2021-03-26]. ISSN 25902385. Dostupné z: doi:10.1016/j.matt.2019.05.008
- [10] HOSSEINI, Soraya, Salman MASOUDI SOLTANI a Yuan-Yao LI. Current status and technical challenges of electrolytes in zinc–air batteries: An in-depth review. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2021, **408** [cit. 2021-03-26]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2020.127241
- [11] WANG, Hao-Fan, Cheng TANG a Qiang ZHANG. A Review of Precious-Metal-Free Bifunctional Oxygen Electrocatalysts: Rational Design and Applications in Zn–Air Batteries. *Advanced Functional Materials* [online]. 2018, **28**(46) [cit. 2021-03-26]. ISSN 1616301X. Dostupné z: doi:10.1002/adfm.201803329
- [12] DAI, Yawen, Jie YU, Chun CHENG, Peng TAN a Meng NI. Mini-review of perovskite oxides as oxygen electrocatalysts for rechargeable zinc–air batteries. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2020, **397** [cit. 2021-03-26]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2020.125516
- [13] MCKERRACHER, R. D., Carlos PONCE DE LEON, R. G. A. WILLS, A. A. SHAH a Frank C. WALSH. A Review of the Iron-Air Secondary Battery for Energy

- Storage. *ChemPlusChem* [online]. 2015, **80**(2), 323-335 [cit. 2021-4-30]. ISSN 21926506. Dostupné z: doi:10.1002/cplu.201402238
- [14] WEINRICH, Henning, Yasin Emre DURMUS, Hermann TEMPEL, Hans KUNGL a Rüdiger-A. EICHEL. Silicon and Iron as Resource-Efficient Anode Materials for Ambient-Temperature Metal-Air Batteries: A Review. *Materials* [online]. 2019, **12**(13) [cit. 2021-4-30]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma12132134
- [15] WENBIN QI a K.W.E. CHENG. Efficient material improvement and passivation research of Fe-air battery that potential for electric vehicles. In: *11th IET International Conference on Advances in Power System Control, Operation and Management (APSCOM 2018)* [online]. Institution of Engineering and Technology, 2018, 2018, 12 (5 pp.)-12 (5 pp.) [cit. 2021-4-30]. ISBN 978-1-83953-004-3. Dostupné z: doi:10.1049/cp.2018.1745
- [16] Lithium. *TRADING ECONOMICS* [online]. New York City: TRADING ECONOMICS, 2021 [cit. 2021-5-22]. Dostupné z: <https://tradingeconomics.com/commodity/lithium>
- [17] Zinc. *TRADING ECONOMICS* [online]. New York City: TRADING ECONOMICS, 2021 [cit. 2021-5-22]. Dostupné z: <https://tradingeconomics.com/commodity/zinc>
- [18] Iron Ore. *TRADING ECONOMICS* [online]. New York City: TRADING ECONOMICS, 2021 [cit. 2021-5-22]. Dostupné z: <https://tradingeconomics.com/commodity/iron-ore>
- [19] DING, Yuanli, Zachary P. CANO, Aiping YU, Jun LU a Zhongwei CHEN. Automotive Li-Ion Batteries: Current Status and Future Perspectives. *Electrochemical Energy Reviews* [online]. 2019, **2**(1), 1-28 [cit. 2021-5-17]. ISSN 2520-8489. Dostupné z: doi:10.1007/s41918-018-0022-z
- [20] KABIR, M. M. a Dervis Emre DEMIROCAK. Degradation mechanisms in Li-ion batteries: a state-of-the-art review. *International Journal of Energy Research* [online]. 2017, **41**(14), 1963-1986 [cit. 2021-5-22]. ISSN 0363907X. Dostupné z: doi:10.1002/er.3762
- [21] LIU, Xuan, Kang LI a Xiang LI. The Electrochemical Performance and Applications of Several Popular Lithium-ion Batteries for Electric Vehicles - A Review. LI, Kang, Jianhua ZHANG, Minyou CHEN, Zhile YANG a Qun NIU, ed. *Advances in Green Energy Systems and Smart Grid* [online]. Singapore: Springer Singapore, 2018, 2018-09-05, s. 201-213 [cit. 2021-5-17]. Communications in Computer and Information Science. ISBN 978-981-13-2380-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-981-13-2381-2_19
- [22] Cobalt. *TRADING ECONOMICS* [online]. New York City: TRADING ECONOMICS, 2021 [cit. 2021-5-22]. Dostupné z: <https://tradingeconomics.com/commodity/cobalt>
- [23] B. SHERMAN, Steven, Zachary P. CANO, Michael FOWLER a Zhongwei CHEN. Range-extending Zinc-air battery for electric vehicle. *AIMS Energy* [online]. 2018, **6**(1), 121-145 [cit. 2021-5-17]. ISSN 2333-8334. Dostupné z: doi:10.3934/energy.2018.1.121
- [24] TRAN, Manh-Kien, Steven SHERMAN, Ehsan SAMADANI, Reid VROLYK, Derek WONG, Mitchell LOWERY a Michael FOWLER. Environmental and Economic Benefits of a Battery Electric Vehicle Powertrain with a Zinc-Air Range Extender in the Transition to Electric Vehicles. *Vehicles* [online]. 2020, **2**(3), 398-412 [cit. 2021-5-17]. ISSN 2624-8921. Dostupné z: doi:10.3390/vehicles2030021
- [25] GRUNDITZ, Emma Arfa a Torbjorn THIRINGER. Performance Analysis of Current BEVs Based on a Comprehensive Review of Specifications. *IEEE*

Transactions on Transportation Electrification [online]. 2016, **2**(3), 270-289 [cit. 2021-5-17]. ISSN 2332-7782. Dostupné z: doi:10.1109/TTE.2016.2571783