VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ
ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION
DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

POKROČILÉ SYSTÉMY LITHNO-IONTOVÝCH A POST-LITHNO IONTOVÝCH AKUMULÁTORŮ

ADVANCED LITHIUM-ION AND POST-LITHIUM ION BATTERY SYSTEMS

HABILITAČNÍ PRÁCE
HABILITATION THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. TOMÁŠ KAZDA, Ph.D.

BRNO, 2019

Abstrakt

Tato habilitační práce se věnuje pokročilým lithno-iontovým akumulátorům a post-lithno iontovým systémům, především pak systému lithium-síra. Teoretická část práce je věnována historii a vývoji lithno-iontových akumulátorů a současným trendům v této oblasti. Následující část teoretické práce pak rozebere jednotlivé post-lithno iontové systémy, jejich vlastnosti, výhody a nevýhody. Zvláště podrobně budou rozebrány problémy týkající se systém lithium-síra, jeho výhody, nevýhody a možnosti, jak problémy s tímto systémem spojené řešit. Druhá část práce je zaměřena na praktické řešení problémů týkajících se především systému lithium-síra pomocí několika rozličných metod a také na možnosti využití materiálu používaného v Li-S akumulátorech, jako anodový materiál pro Na-ion akumulátory.

Klíčová slova

Lithno-iontové akumulátory, post-lithno iontové akumulátory, akumulátory lithium-síra, sodno-iontové akumulátory, katodové materiály, lithium, síra, vysokonapěťové katodové materiály

Abstract

This habilitation thesis deals with advanced lithium-ion batteries and post-lithium ion systems, especially the lithium-sulfur system. The first theoretical part is dedicated to the history and development of lithium-ion batteries and current trends in this field. The following theoretical part of the thesis analyses the individual post-lithium ion systems, their properties, advantages, and disadvantages. Problems related to the lithium-sulfur system, its advantages, disadvantages, and possibilities on how to solve the problems associated with this system are discussed more deeply. The second part of the thesis is focused on practical solutions of the problems connected mainly to the lithium-sulfur system by using several different methods and on the possibility of using the material used in Li-S accumulators as an anode material for Na-ion accumulators.

Key words

Lithium-ion accumulators, Post-lithium ion accumulators, Lithium-sulfur accumulators, Sodium-ion accumulators, cathode materials, lithium, sulfur, high voltage cathode materials

Bibliografická citace

KAZDA, T. *Pokročilé systémy Lithno-iontových a Post-lithno iontových akumulátorů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2019. 88 s.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem habilitační práci na téma „Pokročilé systémy Lithno-iontových a Post-lithno iontových akumulátorů“ vypracoval samostatně a s použitím literatury, kterou jsem uvedl v seznamu literatury.

V Brně, dne 18. 09. 2019

……

Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

Poděkování

Děkuji doc. Ing. Marii Sedlaříkové, CSc. a prof. Ing. Jiřímu Kazellemu, CSc. za cenné rady a podporu. Stejně tak bych chtěl poděkovat všem kolegům, kteří se podíleli na přípravě citovaných publikací, zvláště pak Mgr. Davidu Škodovi, Ph.D. Dále bych chtěl poděkovat své rodině a mé přítelkyni Radce, za jejich podporu při zpracování této práce.

Obsah

1 ÚVOD 1

2 LI-ION AKUMULÁTORY 4

2.1 Základní princip funkce Li-ion akumulátorů a jejich konstrukce ... 5

2.2 Základní konstrukce Li-ion akumulátorů ... 7

2.3 Katodové materiály pro Li-ion akumulátory ... 8

2.3.1 Katodový materiál $LiCoO_2$ ... 8

2.3.2 Katodový materiál $LiMn_2O_4$ ... 9

2.3.3 Katodový materiál $LiFePO_4$ ... 10

2.3.4 Katodový materiál $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ ... 11

2.3.5 Katodový materiál $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ ... 12

2.3.6 Katodový materiál Li-rich NMC ... 13

3 POST-LITHNO IONTOVÉ SYSTÉMY 16

3.1 Lithium-síra ... 16

3.2 Lithium-kyslík/vzduch ... 20

3.3 Sodno-iontové systémy ... 24

3.4 Další systémy (K, Mg, Ca) ... 27

4 CÍLE HABILITAČNÍ PRÁCE 30

5 PRAKTICKÁ ČÁST 31

5.1 Studie vlivu použitého uhlíkového aditiva na elektrochemické vlastnosti Li-S akumulátoru ... 31

5.2 Modifikace elektrod pomocí kryogenního mletí síry ... 37

5.3 3D strukturované elektrody pro Li-S akumulátory ... 44

5.4 Protektivní vrstvy zabraňující migraci polysulfidů v Li-S akumulátoru ... 51

5.5 Uhlíko-kovový kompozit jako anodový materiál Na-ion akumulátorů ... 60

6 ZÁVĚR 65

7 BIBLIOGRAFIE 66

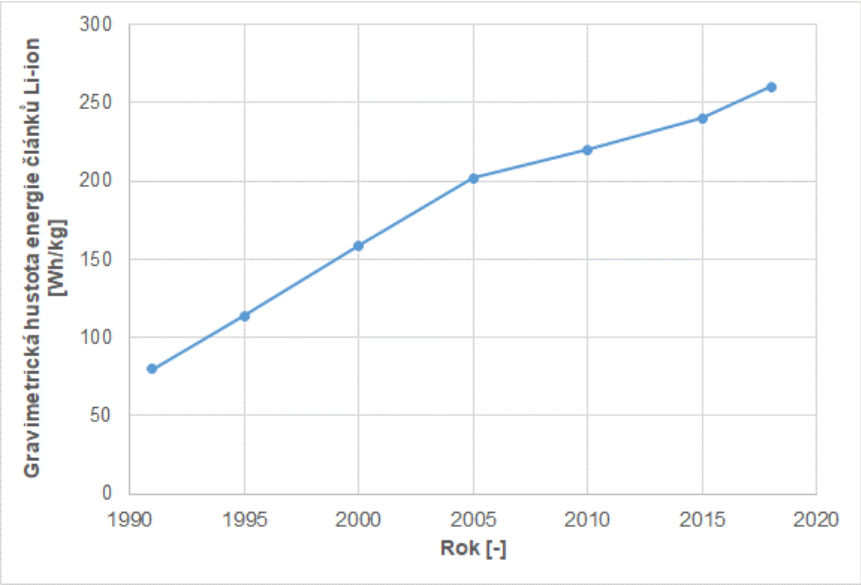
8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ 82

9 SEZNAM OBRÁZKŮ 84

10 SEZNAM TABULEK 88

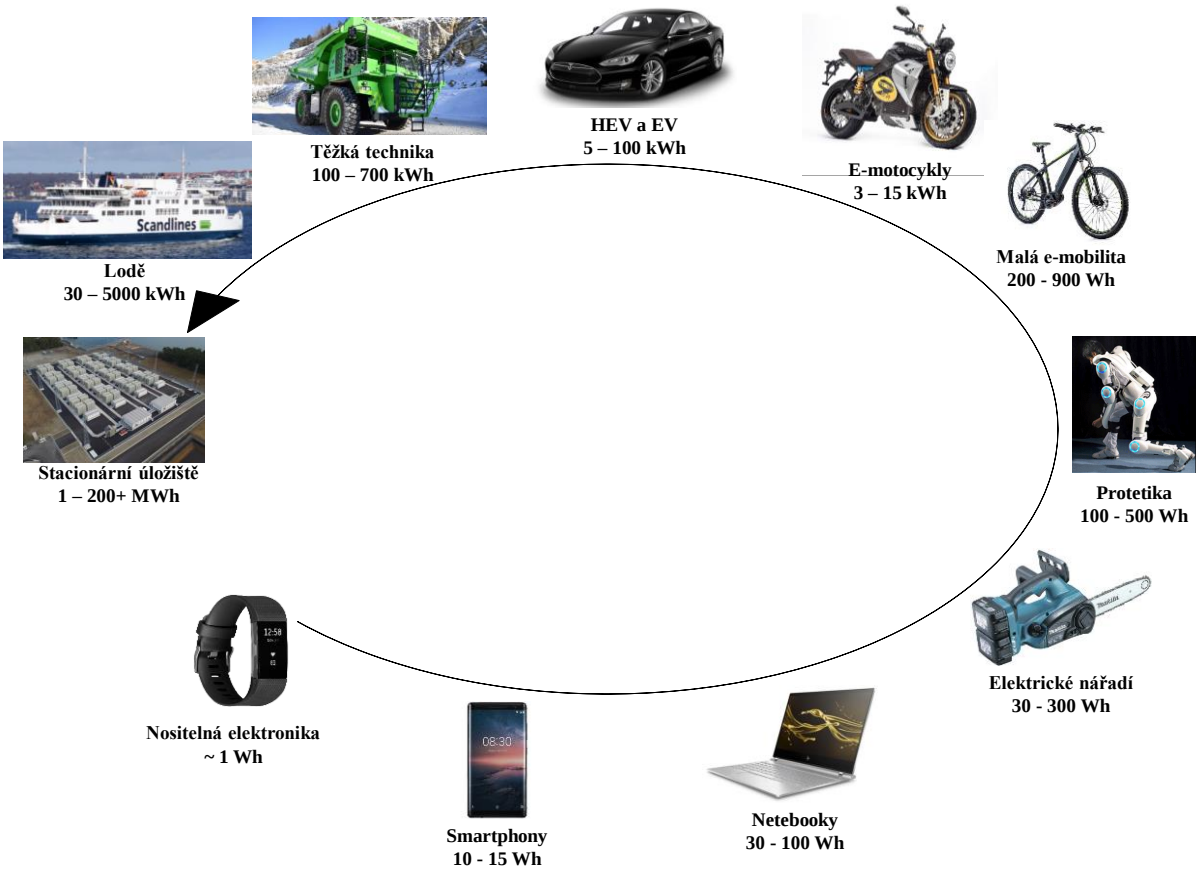
1 Úvod

V současné společnosti je jedním ze stěžejních témat oblast čisté mobility a obnovitelných zdrojů energie. Tato témata se celkově dají shrnout pod termín udržitelnost, jelikož bez čisté mobility budeme dále zvyšovat množství zplodin (CO_x, NO_x, SO_x, pevných částic či polyaromatických uhlovodíků) v ovzduší, což má neblahý vliv na naše zdraví, ale především podporuje problémy spojené s klimatickou změnou, které jasně pociťujeme již dnes [1]. V případě obnovitelných zdrojů energie je nezbytné snižovat množství emisí vypouštěných do ovzduší a současně snížit závislost na využití neobnovitelných zdrojů energie, jako jsou uhlí či ropa. Jak pro čistou mobilitu, tak pro obnovitelné zdroje energie je stěžejní využití akumulace energie. Čisté mobility nelze dosáhnout za použití konvenčních spalovacích motorů, ale je nutné přejít na elektropohon a energii potřebnou pro tento typ pohonu je nezbytné uchovat buď v akumulátoru anebo ve vodíku, který je následně využit v palivovém článku opětovně v kombinaci s akumulátorem. Pro elektrickou energii z obnovitelných zdrojů energie, jako je sluneční světlo na nebo vítr je nezbytné energii skladovat pro případ, kdy je požadována vyšší dodávka energie a slunce nesvítí nebo vítr nefouká, jelikož tyto obnovitelné zdroje energie se nedají výkonově řídit jako klasické zdroje elektrické energie [2]. Tyto současné požadavky na kapacitu akumulátorů nebylo možné uspokojit pomocí starších typů technologií akumulátorů, jako byly akumulátory olověné, nikl-kadmiové (Ni-Cd) nebo nikl-metal hydridové (Ni-MH) akumulátory. V automobilovém průmyslu byly sice na počátku jeho vývoje co do parametrů lepší elektromobily, ale s rozvojem spalovacích motorů a díky nedostatečné kapacitě tehdejších akumulátorů upadly elektromobily v zapomnění. S příchodem nových Li-ion akumulátorů v roce 1991 došlo k dalšímu nárůstu teoreticky dosažitelných hodnot gravimetrické hustoty energie, čímž se otevřely dveře pro další rozvoj moderních zařízení a cesta k novým aplikacím [3]. Zprvu byly tyto akumulátory používány pouze jako zdroj energie pro přenosná zařízení, jako jsou kamery, fotoaparáty, později mobilní telefony a notebooky. S jejich postupným vývojem a růstem gravimetrické hustoty energie (viz Obr. 1) a současným poklesem jejich ceny, docházelo k rozšiřování do dalších nových aplikací, až na konci prvního desetiletí 21. století našli své uplatnění také v elektromobilech a s rozvojem obnovitelných zdrojů energie i v úložištích energie [4].



Obr. 1: Vývoj gravimetrické hustoty energie Li-ion akumulátorů.

U současné generace Li-ion akumulátorů se dosahuje gravimetrické hustoty energie až 260 Wh/kg, což je v porovnání s 80 Wh/kg prvních Li-ion akumulátorů firmy Sony více než třikrát vyšší hodnota. K podobnému nárůstu došlo i v případě volumetrické hustoty energie, kdy se v současnosti pohybujeme okolo 700 Wh/l a u prvních Li-ion akumulátorů tato hodnota činila přibližně 200 Wh/l [5] [6] [7]. Tyto akumulátory však stále nedosahují kapacity potřebné k dorovnání možnosti dojezdu automobilů se spalovacím motorem. To stejné platí i pro využití akumulátorů ve stacionárních úložištích, kde není sice stěžejní snížení hmotnosti akumulátoru, ale spíše snížení jeho objemu při zachování kapacity tak, aby úložiště energie zabralo co nejméně prostoru. Se současnými Li-ion akumulátory došlo sice k značnému zlepšení jejich parametrů, ale stále je potřeba pro uložení elektrické energie poměrně velkého množství akumulátorů uložených ve velkých kontejnerech zabírajících poměrně dost místa. Tyto nedostatky mohou být odstraněny pomocí dalších generací aktivních materiálů pro současné Li-ion akumulátory, které nabízí vyšší teoretickou kapacitu a gravimetrickou hustotu energie, případně pomocí nových post-lithno iontových systémů, jejichž kapacita může být oproti současným Li-ion akumulátorům až řádově vyšší a současně používají poměrně dobře dostupné a levné materiály šetrné k životnímu prostředí jako je sodík nebo síra. V dalších letech se počítá také s rozšířením do dalších oblastí mobility či protetiky nebo robotiky viz Obr. 2.



Obr. 2: Příklady možného použití Li-ion akumulátorů.

2 Li-ion akumulátory

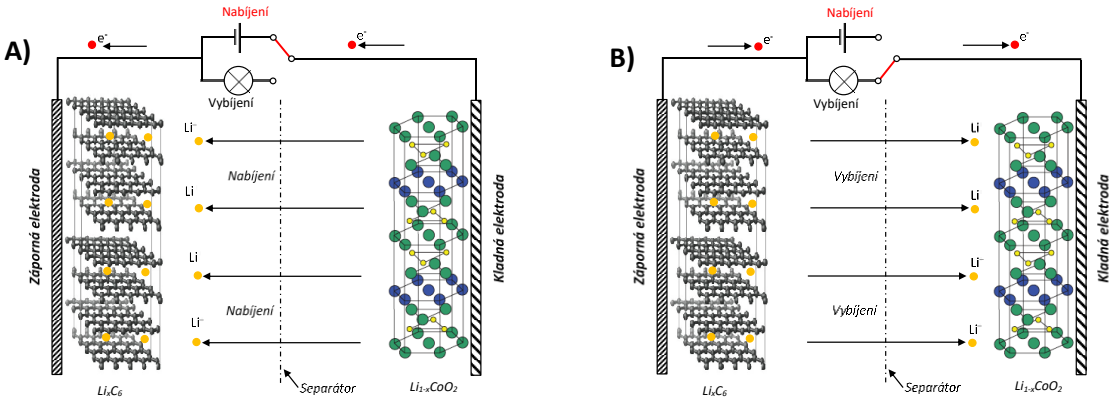
V dnešní době velmi rozšířený typ akumulátorů Li-ion, který je zcela dominantním typem akumulátorů ve všech moderních odvětvích techniky, prošel za poslední desetiletí značným vývojem. Vývoj těchto akumulátorů započal na základě předchozího výzkumu primárních lithiových článků v 60. a 70. letech 20. století. Tyto baterie díky využití lithia s teoretickou kapacitou 3860 mAh/g a nejzápornějším potenciálem -3,04 V v Beketovově řadě kovů nabízely velmi vysokou kapacitu [8]. Vývoj Li-ion akumulátorů byl zpočátku zaměřen především na hledání vhodného katodového materiálu. V průběhu 70. let 20. století byly poprvé popsány takzvané interkalační materiály, přičemž nejperspektivněji se zpočátku jevil TiS_2 (sulfid titaničitý) v kombinaci s anodou z čistého lithia [9] [10]. Tento elektrodový materiál se vyznačoval pracovním napětím proti lithiu 2,2 V a teoretickou kapacitou 239 mAh/g [11] [12]. Po prvním nasazení firmou Exxon a řadě nehod způsobených použitím kovového lithia na straně anody bylo od tohoto konceptu upuštěno a akumulátory využívající lithium byly staženy z trhu s potřebou dalšího vývoje. Při cyklování akumulátoru s kovovým lithiem totiž docházelo k růstu dendritů a následně ke zkratu obou elektrod. Bylo tedy zapotřebí dalšího vývoje především na straně anodových materiálů [13]. K významnému pokroku ve vývoji jak katody, tak anody došlo následně na začátku 80. let 20. století, kdy byl poprvé v roce 1979 popsán proces interkalace Li^+ iontů do struktury grafitu a s ním spojená tvorba takzvané SEI (Solid electrolyte interface) vrstvy [14]. SEI vrstva zabraňuje přímému kontaktu elektrody s elektrolytem a jejich následné reakci přičemž je iontově vodivá a umožňuje prostup Li^+ iontů [3] [14]. Grafit se tak stal díky malému potenciálu proti lithiu na úrovni 0,1 V a vysoké teoretické kapacitě (372 mAh/g) plynoucí ze schopnosti interagovat jeden atom lithia na šest atomů uhlíku (LiC_6) vhodným kandidátem pro aplikaci v praxi [3]. Prakticky souběžně byl v roce 1980 popsán výzkumnou skupinou prof. Goodenougha katodový materiál $LiCoO_2$ s vrstvenou strukturou a schopností reverzibilně interkalovat a deinterkalovat Li^+ ionty do své struktury [15]. Tento materiál se vyznačuje vysokým potenciálem proti lithiu na úrovni 3,88 V a vysokou teoretickou kapacitou 274 mAh/g [11]. Díky těmto dvěma stěžejním objevům bylo možno Li-ion akumulátory, tak jak je nazvali ve společnosti Sony v roce 1991, uvést do praxe. Tyto akumulátory využívají interkalační schopnosti materiálů využitých na obou elektrodách, tedy schopnost reverzibilního včleňování a vyjímaní iontů lithia z materiálu anody a katody, přičemž elektrolyt, který je napuštěn ve velmi tenkém separátoru (~ 25 μm) slouží pouze k přenosu iontů. Nabíjení a vybíjení baterie je tedy zajištěno pouze přechodem iontů z jedné elektrody do druhé z tohoto důvodu jsou v anglické literatuře tyto akumulátory označovány jako „rocking chair battery“ [3] [13]. Tento typ akumulátorů ve všech zásadních parametrech předčil starší typy akumulátorů, jako jsou Ni-Cd nebo Ni-MH akumulátory a postupně je vytlačil z trhu. Porovnání vlastností těchto akumulátorů je uvedeno v Tab. 1.

Tab. 1: Porovnání vlastností vybraných typů akumulátorů [3] [16]

Typ akumulátoru	Olověný	Ni-Cd	Ni-MH	Li-ion
Nominální napětí článku [V]	2 V	1.2 V	1.2 V	3.2-3.8 V
Gravimetrická hustota energie [Wh/kg]	40	50	100	260
Volumetrická hustota energie [Wh/l]	80	100	240	680
Maximální počet cyklů	do 800	do 1000	do 1400	do 2000
Pracovní teplota [°C]	-40°C až 50°C	-30°C až 60°C	-20°C až 60°C	-20°C až 60°C

2.1 Základní princip funkce Li-ion akumulátorů a jejich konstrukce

Základní princip funkce Li-ion akumulátoru je zobrazen na Obr. 3. Z tohoto obrázku je patrné, že v okamžiku kdy je akumulátor nabíjen dochází k deinterkalaci iontu lithia a elektrony prochází vnějším obvodem do anody, do níž se interkalují ionty lithia po průchodu elektrolytem. V případě vybíjení akumulátoru dochází k přesně opačnému procesu. Jako materiál katody se nejčastěji využívají různé oxidy kovů a v případě anody se jedná o přírodní anebo syntetický grafit [3].



Obr. 3: Princip funkce Li-ion akumulátoru: A) proces nabíjení; B) proces vybíjení [17].

Proudová reakce probíhající na kladné elektrodě Li-Ion baterie:

$$LiMO_2 \Leftrightarrow Li_{1-x}MO_2 + xLi^+ + xe^- \quad (1)$$

Proudová reakce probíhající na záporné elektrodě Li-Ion baterie:

$$C + xLi^+ + xe^- \Leftrightarrow Li_xC \quad (2)$$

Souhrnná reakce:

$$LiMO_2 + C \Leftrightarrow Li_xC + Li_{1-x}MO_2 \quad (3)$$

V těchto rovnicích $LiMO_2$ představuje oxidy kovů používané jako katodový materiál, jako například $LiCoO_2$. Li_xC představuje grafit používaný jako anodový materiál, přičemž z rovnic také vyplývá, že elektrolyt použitý v akumulátoru se nikterak nezúčastňuje reakce a slouží pouze k přenosu iontů. Jako proudový kolektor na straně katody slouží hliníková folie a na straně anody měděná folie.

Jako elektrolyty jsou v Li-ion akumulátorech používány směsi aprotických rozpouštědel, v nichž je rozpuštěna lithná sůl. Nejčastějším typem rozpouštědla jsou karbonáty například ethylen-karbonát (EC), propylen-karbonát (PC), dimethyl-karbonát (DMC) nebo diethyl-karbonát (DEC). Do těchto rozpouštědel se přidávají lithné soli jako $LiPF_6$ (lithium hexafluorofosfát), $LiClO_4$ (chloristan lithný), $LiNO_3$ (dusičnan lithný) nebo $LiBF_4$ (lithium tetrafluoroborát), přičemž nejčastěji používanou lithnou solí je $LiPF_6$ [7] [18]. Hlavním účelem elektrolytu je umožnění volného transportu iontů, což vyžaduje vysokou relativní permitivitu a nízkou viskozitu. Z tohoto důvodu se používají směsi rozpouštědel složené nejméně ze dvou rozpouštědel, kdy kupříkladu EC a PC mají vysokou relativní permitivitu a DMC nebo DEC zase nízkou viskozitu. Elektrolyty na bázi karbonátů jsou pak omezeny potenciálovým oknem do 4,5 V. Dalšími důležitými parametry jsou také iontová vodivost elektrolytů, která by se měla pohybovat okolo 10 mS/cm a neměnné vlastnosti v rozmezí teplot od -30 do 60°C. Do elektrolytů se také přidávají různá aditiva, které slouží ať už jako materiály zlepšující vlastnosti rozhraní elektroda/elektrolyt a tím prodlužují stabilitu při cyklování nebo rozšiřují pracovní potenciál či okno pracovních teplot elektrolytu, případně fungují jako retardéry hoření [3] [18].

Poslední nedílnou součástí Li-ion akumulátorů jsou separátory, jejichž hlavní funkcí je elektrické oddělení elektrod a projmutí elektrolytu potřebného k transportu iontů mezi elektrodami. Separátory pro Li-ion akumulátory jsou tvořeny tenkou polymerní folií s vysokou porozitou typicky přes 40%. Tloušťka komerčních separátorů se pohybuje mezi 15 a 25 μm. Tyto tenké polymerní folie jsou většinou tvořeny z polyetylenu (PE) nebo polypropylenu (PP) nebo kombinací těchto polymerů jako je například třívrstvý separátor PP-PE-PP. Některé nové separátory mají na svém povrchu tenkou keramickou vrstvu (Al_2O_3) která zvyšuje pevnost separátoru a snižuje šanci vzniku interního zkratu v akumulátoru. Separátory mají také jednu důležitou bezpečností funkci označovanou battery shutdown, tedy jakési pomyslné vypnutí akumulátoru. Tato schopnost je založena na vlastnostech polymerů při teplotách přesahujících 100°C. Při těchto vyšších teplotách se začnou polymery rozpouštět a uzavírat svou porézní strukturu, což přeruší transport iontů a tím zamezí průchodu proudu v akumulátoru. V případě PE je teplota tohoto přechodu okolo 135°C a u PP pak okolo 165°C. Tato funkce je samozřejmě omezena a při dalším nárůstu teploty dojde k rozpadu separátoru [19].

2.2 Základní konstrukce Li-ion akumulátorů

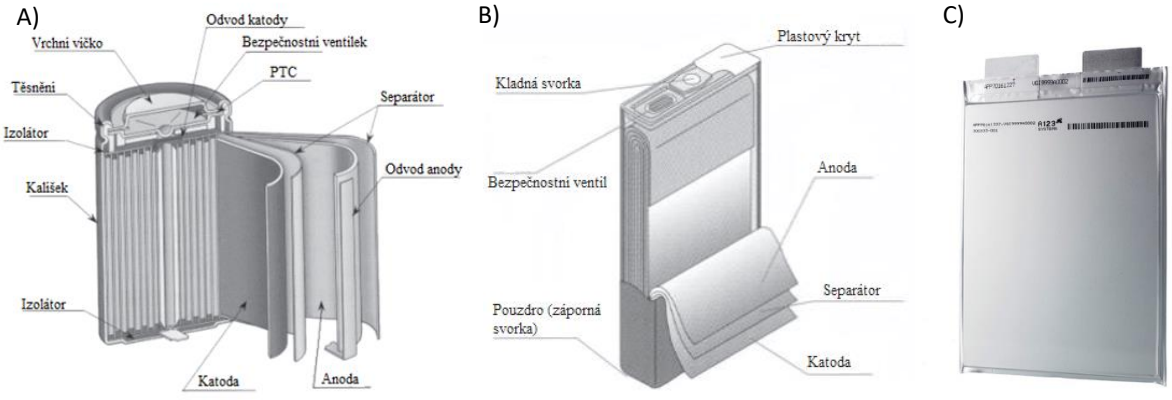
Existují tři hlavní typy designu Li-ion akumulátorů:

1. Cylindrická konstrukce
2. Prismatická konstrukce
3. Pouch konstrukce

Cylindrická konstrukce (Obr. 4-A) je nejvíce rozšířeným typem konstrukce Li-ion akumulátorů, avšak do budoucna se počítá s vyšším rozšířením konstrukce pouch. Typickým představitelem tohoto typu konstrukce jsou akumulátory označené 18650 (18 mm průměr, 65 mm délka). Tato velikost je postupně nahrazována větším typem článku 21700. Výhodou této konstrukce je, že průměr válcového článku je během cyklování stabilní, výrobní cena je nízká a nabízí vyšší vybíjecí proud a lepší teplotní stabilitu než články prismatické. Nevýhodou je horší využití místa při vytváření větších celků, kdy vzniká prázdné místo mezi články [20] [21].

Prismatická konstrukce (Obr. 4-B) Tyto články lze vyrobit v široké škále velikostí od několika mAh do desítek Ah. Vysokokapacitní články se používají například v elektromobilech nebo hybridních automobilech. Tyto články byly nejprve používány v přenosných zařízeních, jako jsou mobilní telefony, tablety nebo fotoaparáty. Jejich výroba je dražší, maximální vybíjecí proud je menší a teplotní chování horší než v případě válcových článků, avšak při vytváření větších akumulátorových celků lépe využijí prostor [20] [21].

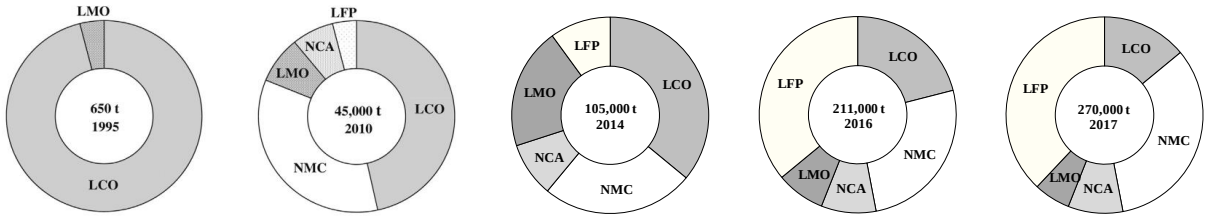
Pouch konstrukce (Obr. 4-B) Jedná se o nejnovější typ konstrukce Li-ion akumulátorů. Jejich výrobní cena je nejvyšší, ale s postupným růstem výroby klesá na úroveň cylindrické konstrukce. Konstrukce je odlišná v porovnání s cylindrickým článkem. Nedochází ke smotávání jednotlivých elektrodových folií, ale jedná se o řadu kladných a záporných elektrod oddělených separátorem, který je propleten mezi těmito elektrodami. Na ně je navařen vodivý praporec, který spojuje jednotlivé kladné nebo záporné elektrody. Tento typ konstrukce pouzdra má velmi vysoké využití prostoru a to až k 95%. Akumulátory této konstrukce jsou vyráběny v různých velikostech od několika mAh po stovky Ah. Odvod tepla z těchto článků je velmi dobrý a jsou schopné zajistit vysoké vybíjecí proudy. Nevýhodou této konstrukce je objemová expanze během cyklování [20] [21].



Obr. 4: Typy konstrukcí Li-ion akumulátorů: A) cylindrická, B) prismatická, C) pouch [3].

2.3 Katodové materiály pro Li-ion akumulátory

Od roku 1980, kdy byl poprvé popsán katodový materiál $LiCoO_2$, bylo objeveno velké množství dalších typů katodových materiálů, přičemž k použití v praxi došlo u pěti skupin těchto materiálů a to LCO, $LiMn_2O_4$ (LMO), $LiFePO_4$ (LFP), $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ (NMC) a $LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$ (NCA) [22]. Každý z těchto materiálů má odlišné vlastnosti z hlediska pracovního potenciálu, kapacity, cyklovatelnosti, strukturální stability a teplotní stability. Díky tomu jsou Li-ion baterie složitější než jiné typy akumulátorů. Tato rozdílnost vlastností je velkou výhodou, díky které jsou Li-ion akumulátory schopny pokrýt celou škálu různých aplikací jen díky volbě adekvátního aktivního materiálu. Vývoj podílů jednotlivých katodových materiálů na trhu do roku 2017 je zobrazen na Obr. 5. Tyto katodové materiály jsou podle členění, které využívá Stanly Whittingham ve své publikaci Lithium Batteries and Cathode Materials [11] materiály první a druhé generace akumulátorů. Obdobné dělení je využíváno i v rámci členění generací Li-ion akumulátorů Evropskou bateriovou aliancí [23] a v této části práce budu z tohoto rozdělení také vycházet.

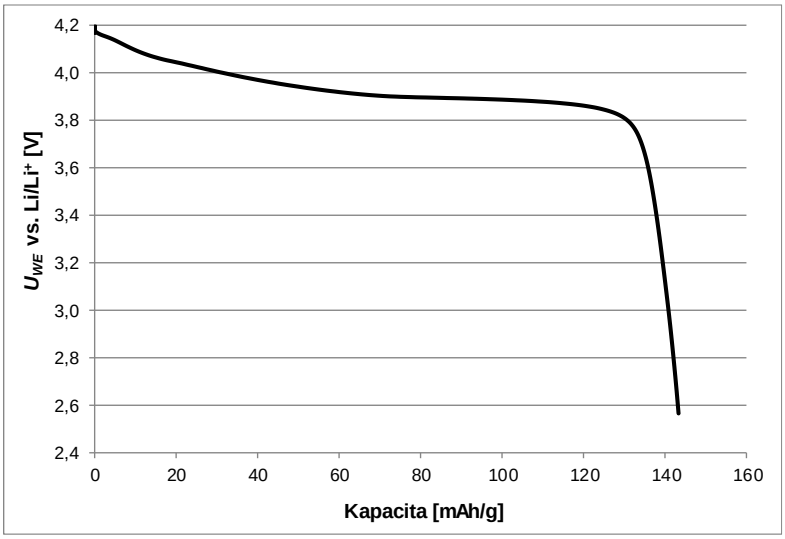


Obr. 5: Typy katodových materiálů dostupných na trhu a jejich zastoupení v roce 1995, 2010, 2014, 2016 a 2017; LCO: $LiCoO_2$, NMC: $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$, LMO: $LiMn_2O_4$, NCA: $LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$, LFP: $LiFePO_4$ [7] [24]

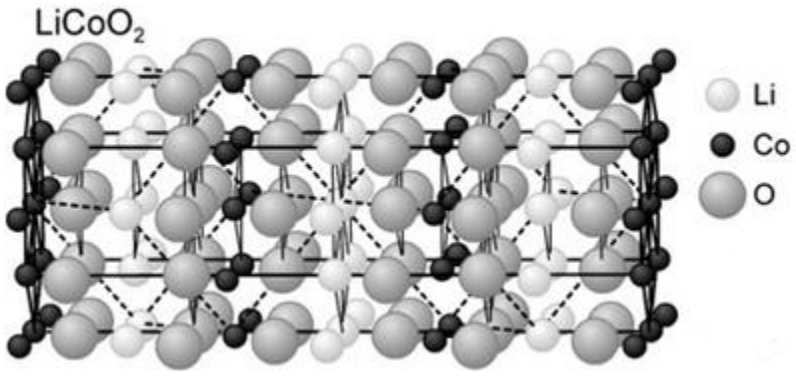
2.3.1 Katodový materiál $LiCoO_2$

Tento materiál byl prvním komerčně uplatněným a současně po mnoho let nejpoužívanějším katodovým materiálem pro Li-ion akumulátory. Do budoucna se počítá, že bude nejvíce rozšířeným materiálem vyskytujícím se ve vyřazených Li-ion akumulátorech. Tento materiál se vyznačuje svojí vrstevnatou strukturou, díky které je možné uvolňování lithných iontů během cyklování. Při nabíjení a vybíjení dochází k oxidačně/redukční reakci Co^{3+} na Co^{4+} a zpět. Teoretická kapacita tohoto materiálu je 274 mAh/g, avšak díky vrstvené struktuře, kdy jedna vrstva atomů je tvořena právě atomy lithia v prostoru mezi vrstvami kyslíku a kobalt je pak obsažen v kyslíkových mezirovinách viz Obr. 7, není tedy možné využít celkovou kapacitu, ale asi jen 150 mAh/g, pomocí omezení nabíjecího okna na 4,2 V, čímž se zabraňuje zhroucení této struktury. Potenciál vybíjecího plata u tohoto materiálu se nachází na úrovni 3,88 V vs. Li/Li^+. Typická vybíjecí křivka je pak zobrazena na Obr. 6. Gravimetrická hustota energie tohoto katodového materiálu se pohybuje okolo 550 Wh/kg [3] [11] [22]. Z vrstvené struktury tohoto materiálu plyne i jeho další nevýhoda a tou je jeho menší teplotní stabilita. Při vyšších teplotách přesahujících 180°C dochází k uvolňování kyslíku ze struktury. Toto uvolňování v reakci s organickými rozpouštědly obsaženými

v elektrolytu vede k vytváření tepla, které následně urychluje rozklad elektrolytu a poškozuje SEI vrstvu. Takto následně vzniklá řeťězová reakce označovaná jako thermal runaway může vést až k vzplanutí akumulátoru [25]. Poslední nevýhodou tohoto materiálu je využití kobaltu, který je poměrně drahý a hůře dostupný [23]. Stabilitu tohoto materiálu lze zvýšit pomocí dopování dalšími prvky, případně pomocí potahování jeho povrchu protektivní vrstvou, kupříkladu z oxidů různých kovů (Al_2O_3, ZrO_2) [26] [27] [28].



Obr. 6: Průběh vybíjecí charakteristiky katodového materiálu $LiCoO_2$

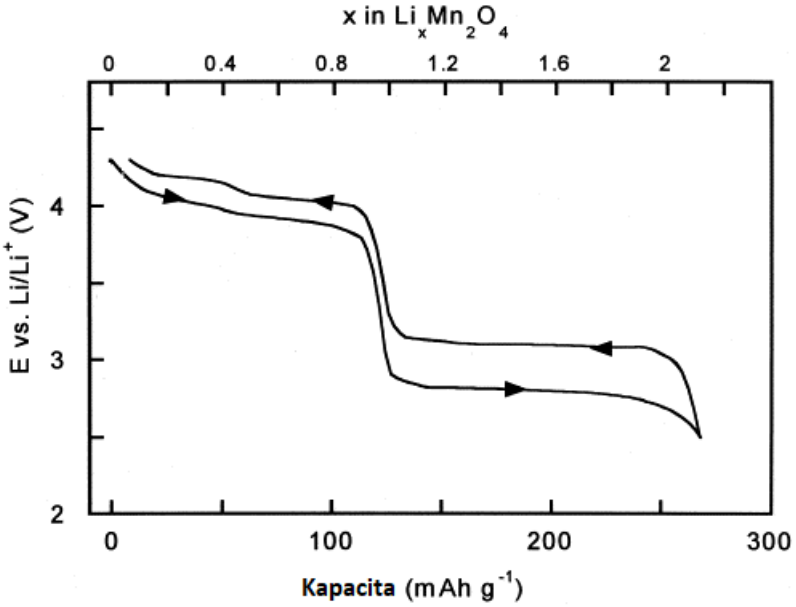


Obr. 7: Vrstvená struktura materiálu $LiCoO_2$ [29]

2.3.2 Katodový materiál $LiMn_2O_4$

$LiMn_2O_4$ je katodovým materiálem se strukturou stechiometrického spinelu ($MgAl_2O_4$), s kubickou krystalografickou soustavou (krystalový tvar Fd-3m), přičemž v obecném vzorci AB_2O_4 pozici A zaujímá lithium, jehož ionty jsou umístěny v tetraedrických uzlech 8a mřížky a pozici B zaujímá mangan obsazující oktaedrické uzly 16d mřížky [30]. Interkalace lithných iontů do tohoto materiálu byla poprvé prokázána Thackerayem v roce 1983 [31]. Tento katodový materiál se vyznačuje vysokým potenciálem proti lithiu na úrovni 4 V, při kterém dochází k oxidačně/redukční reakci Mn^{3+} na Mn^{4+} s teoretickou kapacitou 148 mAh/g, přičemž prakticky dosažitelná kapacita se pohybuje okolo 110 mAh/g. Teoreticky lze u tohoto materiálu využít i změnu oxidačního stavu z Mn^{2+} na Mn^{3+}, která probíhá při 3 V proti lithiu.

To je umožněno díky vkládání lithia do vakancí ve struktuře tohoto materiálu, čímž vzniká $Li_2Mn_2O_4$. V tomto případě je pak teoretická kapacita rovna 285 mAh/g viz Obr. 8. Při využití tohoto plného rozsahu však dochází k 16% změně objemu, což vede k rychlému poklesu kapacity během cyklování díky rozpadu částic aktivního materiálu a ztrátě soudržnosti elektrody. V praxi se tak využívá pouze pracovní oblast okolo 4 V. $LiMn_2O_4$ má proti $LiCoO_2$ výhodu ve využití snadno dostupného a ekologicky nezávadného manganu, současně je tento materiál díky spinelové struktuře teplotně mnohem stabilnější. Nevýhodou je pak menší gravimetrická hustota energie pohybující se okolo 480 Wh/kg [22]. Další nevýhodou je pak rozpustnost manganu v elektrolytu při vyšších teplotách, což je zapříčiněno disproporcí Mn^{3+} v přítomnosti elektrolytů používaných v lithno-iontových akumulátorech. Tato rozpustnost manganu vede ke vzniku defektů ve struktuře a poklesu kapacity. Stejně tak dochází k pozvolnému usazování rozpuštěného manganu na povrchu anody, což opětovně snižuje kapacitu díky snížení rychlosti přenosu náboje. Dále dochází k separaci fází a vzniku sloučenin jako je MnO nebo MnF_2, což vede k růstu impedance během cyklování a dalšímu poklesu kapacity [32] [33] [34].



Obr. 8: Vybíjecí a nabíjecí charakteristika katodového materiálu $LiMn_2O_4$ v plném rozsahu [35]

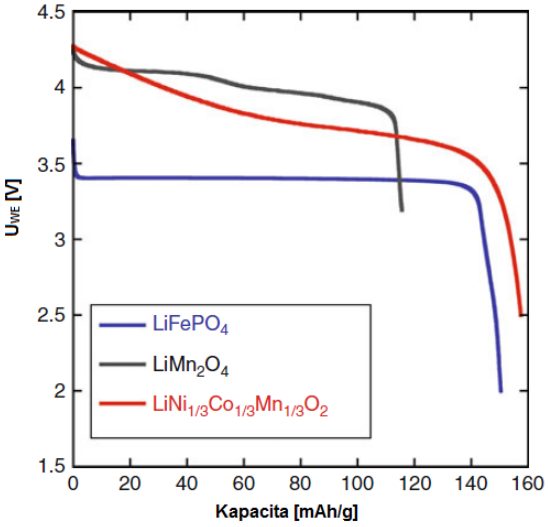
2.3.3 Katodový materiál $LiFePO_4$

Jedná se o katodový materiál s olivínovou strukturou, který byl poprvé popsán Goodenoughem v roce 1997 [36]. Hlavní výhodou tohoto materiálu je jeho velká strukturální a teplotní stabilita a to, že je složen z levných a snadno dostupných prvků. Teoretická kapacita tohoto materiálu je 170 mAh/g, přičemž dosažitelná kapacita je přibližně 160 mAh/g. Potenciál vybíjecího plata proti lithiu se pohybuje na úrovni 3,4 V. Je tedy menší než v případě ostatních výše jmenovaných katodových materiálu, což je příčinou jeho menší gravimetrické hustoty energie okolo 550 Wh/kg. Další nevýhodou tohoto materiálu je jeho poměrně nízká vodivost pohybující se kolem 10^{-9} S/cm, díky čemuž je nutné tento materiál

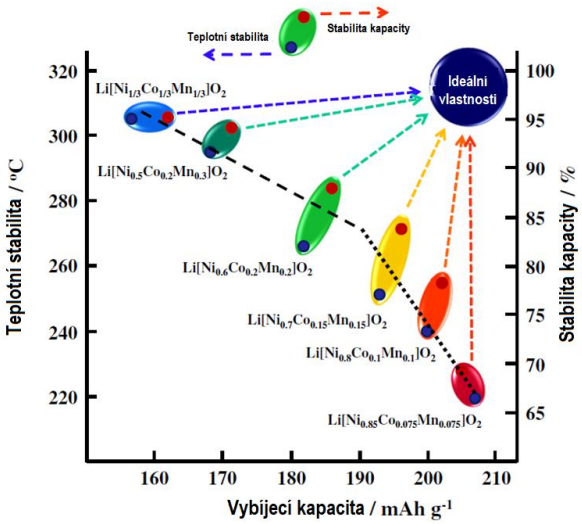
upravovat za účelem jejího zvýšení, například pomocí zmenšení velikosti částic či potahování povrchu částic vodivým materiálem, jako je uhlík, či vodivými polymery, případně dopováním jeho struktury dalšími prvky [11] [22]. Takto upravené LFP pak dokáže pracovat i při velmi vysokých proudových zatíženích [37].

2.3.4 Katodový materiál $LiNi_xMn_yCo_zO_2$

Tento katodový materiál, označovaný jako NMC, v sobě zahrnuje celou skupinu katodových materiálů, které se od sebe liší zastoupením jednotlivých prvků, tedy kobaltu, niklu a manganu ve své struktuře. V současnosti je tento typ katodového materiál nejčastěji používaným katodovým materiálem na trhu s Li-ion akumulátory a do budoucna se počítá s jeho ještě dominantnějším postavením. Tento katodový materiál je považovaný za zástupce katodových materiálů druhé generace, avšak v případě struktury s velmi vysokým obsahem niklu se tento materiál považuje již za reprezentanta generace třetí. Nejstarším představitelem této rodiny je $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (NMC111). Stejně jako LCO má tento materiál vrstvenou strukturu. Dosažitelná kapacita se pohybuje na úrovni 155 mAh/g, je tedy o něco vyšší v porovnání s LCO a současně má tento materiál mnohem lepší strukturální stabilitu. Potenciál vybíjecího plata tohoto materiálu proti lithiu se pohybuje v rozmezí 4,2 až 3,5 V, v závislosti na limitu nabíjecího napětí. To se nejčastěji pohybuje okolo 4,2 V, jelikož stejně jako v případě LCO, u tohoto materiálu při vyšších potenciálech dochází k jeho rozpadu. Vybíjecí plato tedy není stabilní jako u předchozích elektrodových materiálů, přičemž střední hodnota potenciálu vybíjecího plata je přibližně na úrovni 3,7 V proti lithiu viz Obr. 9. Tento pozvolný pokles je dán postupnou oxidačně/redukční reakcí Mn^{3+} na Mn^{4+}, Ni^{2+} na Ni^{3+} a následně Ni^{4+} a Co^{3+} na Co^{4+} a zase zpět [38]. Současným trendem je postupné zvyšování množství Ni a snížení množství Co, což zvyšuje dosažitelnou kapacitu nad 200 mAh/g v případě $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ NMC 811, nebo dokonce i na vyšší hodnoty s dalším zvýšením obsahu Ni. Zvýšení obsahu Ni však současně snižuje tepelnou stabilitu a stabilitu materiálu při cyklování viz Obr. 10 [39].



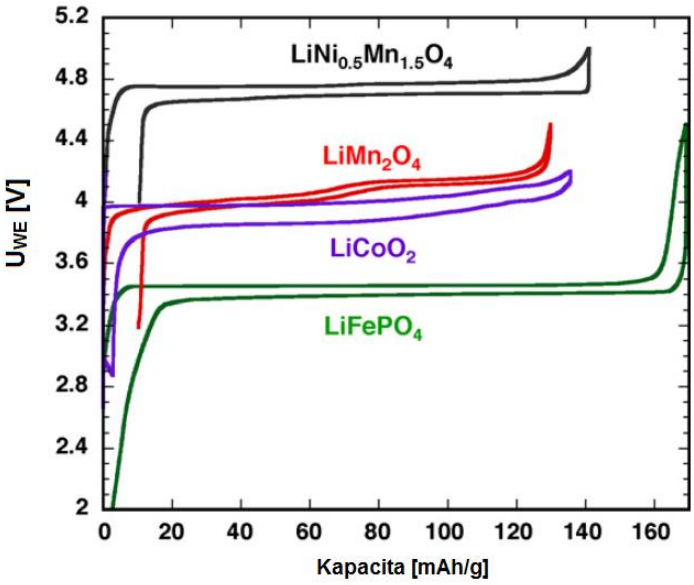
Obr. 9: Vybíjecí charakteristika materiálu $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ v porovnání s $LiFePO_4$ a $LiMn_2O_4$ [22]



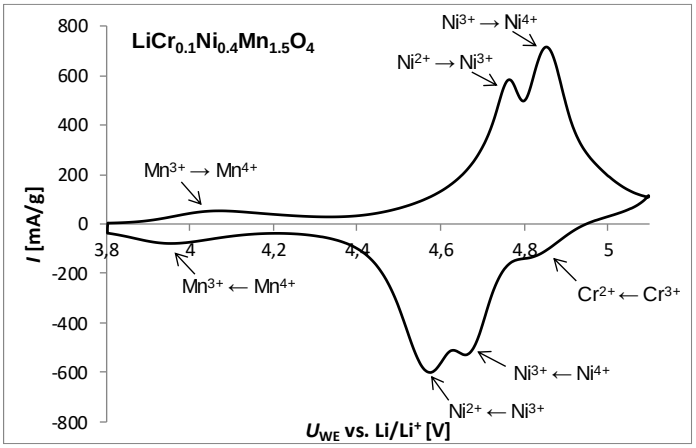
Obr. 10: Vztahy mezi teplotní stabilitou, vybíjecí kapacitou a stabilitou kapacity u NMC katodových materiálů [39]

2.3.5 Katodový materiál $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$

Tento katodový materiál, který bývá označovaný jako vysokonapěťový spinel, patří do skupiny materiálů třetí generace. Poprvé byl popsán v roce 1997 a jedná se o katodový materiál patřící do skupiny takzvaných vysokonapěťových katodových materiálů, tedy materiálů, které pracují při napětí blížící se 5 V [40]. Tento katodový materiál vychází z katodového materiálu $LiMn_2O_4$ a v závislosti na postupu syntézy se vyskytuje ve dvou typech krystalických struktur, kubické plošně centrované (Fd3m) označovaná v literatuře jako neuspořádaná a kubické prosté ($P4_332$) v literatuře označované jako uspořádaná [41] [42]. Teoretická kapacita tohoto materiálu je 148 mAh/g, přičemž prakticky dosažitelná kapacita se v případě tohoto katodového materiálu blíží kapacitě teoretické. Potenciál vůči lithiu se pohybuje na úrovni 4,7 V. Je tedy o 1 – 1,5 V vyšší než v případě klasických katodových materiálů první a druhé generace jako jsou LFP nebo LCO viz porovnání na Obr. 11 [43]. Takto vysokého potenciálu je dosaženo díky několikastupňové oxidaci kdy při 4 V vs. Li/Li^+ oxiduje Mn^{3+} na Mn^{4+} a následně při napětí v rozmezí 4,7-4,8 V vs. Li/Li^+ dochází k oxidaci Ni^{2+} na Ni^{3+} a následně Ni^{4+} [44]. Díky vysokému pracovnímu potenciálu a kapacitě srovnatelné s ostatními katodovými materiály první generace se teoretické gravimetrická hustota energie blíží 700 Wh/kg [43]. Stejně jako v případě katodového materiálu $LiMn_2O_4$ i katodový materiál $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ provází problém spojený s rozpouštěním manganu do elektrolytu během cyklování při vyšších teplotách. Dalším problémem je vznik nečistot během syntézy tohoto materiálu. Jedním z možných řešení je dopování tohoto katodového materiálu dalšími prvky, které zlepší strukturální stabilitu, jako jsou Al, Ru, Cu nebo Cr. V případě použití mědi či chromu dochází ještě k dalšímu zlepšení a to je zapojení dopovaného prvku do elektrochemické reakce, což vede k zvýšení kapacity a v případě využití chromu i k nárůstu pracovního napětí, což je zobrazeno na Obr. 12 [45].



Obr. 11: Porovnání vybíjecích/nabíjecích charakteristik vysokonapěťového katodového materiálu $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ s $LiCoO_2$, $LiFePO_4$ a $LiMn_2O_4$ [43]

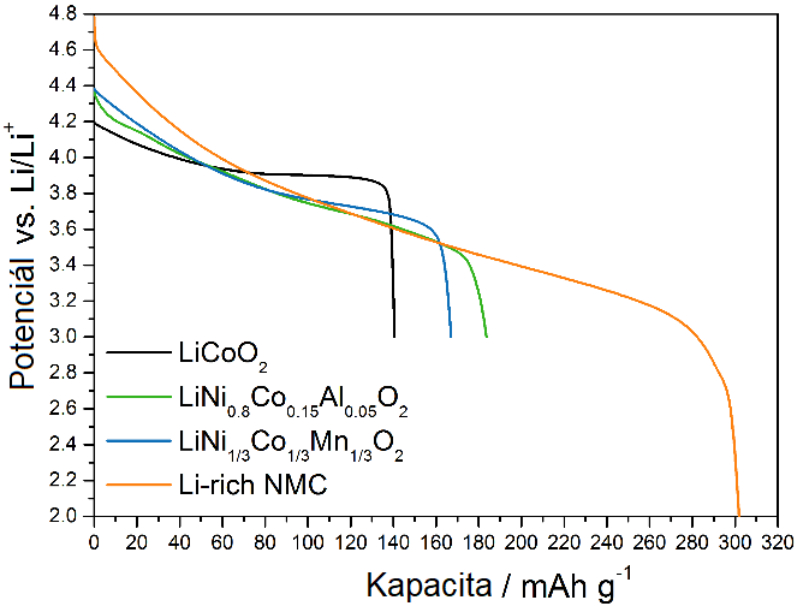


Obr. 12: CV katodového materiálu $LiCr_{0,1}Ni_{0,4}Mn_{1,5}O_4$ a změny valence probíhající během jeho cyklování při scan rate 0,5 mV/s. Zobrazená oblast 3,8 až 5,1 V [45]

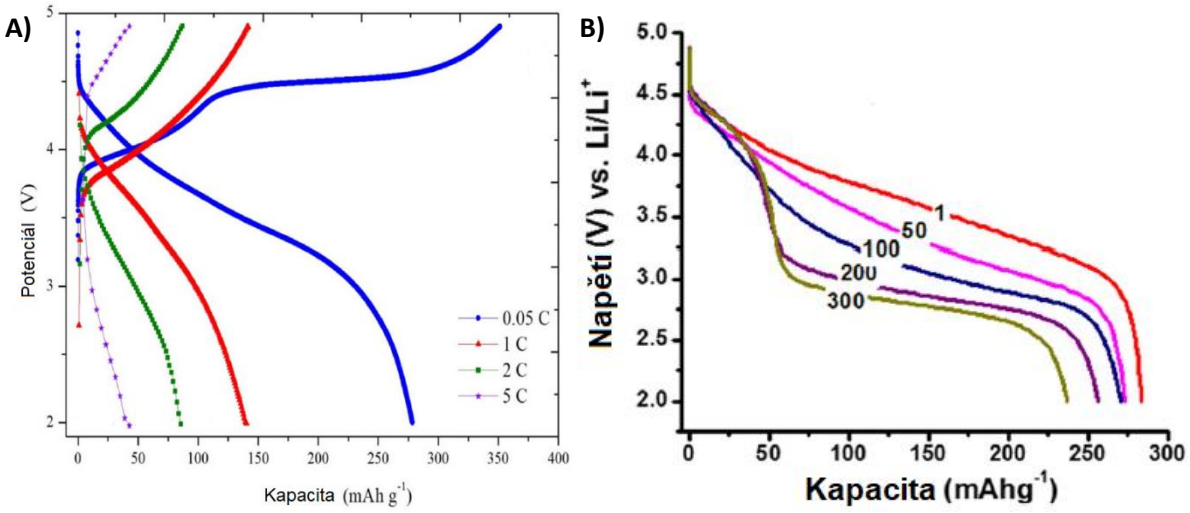
2.3.6 Katodový materiál Li-rich NMC

Jedná se vlastně o skupinu materiálů označovaných jako multistrukturální NMC, Li-rich NMC či Mn-rich NMC. Tento typ katodových materiálů, patřící do třetí generace katodových materiálů, byl popsán poměrně nedávno v roce 2005, přičemž se jedná o materiály, ve kterých je využito Li_2MnO_3 jako částečné substituce za lithiovaný oxid kovu. Všeobecná formulace pak vypadá $xLi_2MnO_3{\cdot}(1\text{-}x)LiMeO_2$, přičemž Me může být Ni, Co, Mn či jejich kombinace. Nejčastěji se pak jedná o kombinaci $xLi_2MnO_3{\cdot}(1\text{-}x)\ LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ [46] [47]. Li_2MnO_3 je považován za nejlepší stabilizovanou komponentu, kterou lze vložit do struktury NMC katodového materiálu, přičemž by měla sloužit ke stabilizaci struktury. Výsledné materiály jsou na lithium bohaté, na manganu založené pevné roztoky, které se skládají ze dvou

materiálů s vrstvenou strukturou [48]. Li_2MnO_3 je v potenciálovém okně od 2,0 do 4,4 V elektrochemicky neaktivní a od 4,5 V elektrochemicky aktivní. Tento elektrodový materiál se tedy cykluje ve velmi širokém rozsahu potenciálů, od 2,0 do 4,8 V [49]. Díky vysokému nabíjecímu potenciálu se tyto katodové materiály řadí mezi vysokonapěťové katodové materiály, byť vybíjecí plato je poměrně široké a jeho střední hodnota je přibližně na úrovni 3,7 V viz Obr. 13. Teoretická kapacita těchto katodových materiálů přesahuje 300 mAh/g. Díky vysoké kapacitě a vysokému potenciálu disponují tyto katodové materiály velmi vysokou teoretickou gravimetrickou hustotu energie přesahující 1000 Wh/kg. Další výhodou je dobrá teplotní stabilita a využití snadno dostupných prvků jako je mangan nebo nikl. Tyto katodové materiály, ale také trpí řadou nevýhod, které bude nezbytné vyřešit před jejich aplikací v praxi. Mezi tyto nedostatky, které je nezbytné odstranit, patří vysoká nevratná kapacita v prvním cyklu, dosahující 20 až 30%, což je dáno nezbytností elektrochemické aktivace materiálu v prvním cyklu. Dále dochází k poklesu potenciálu vybíjecího plata, který je způsoben postupnou transformací vrstvené struktury na strukturu spinelu, což vede také ke snížení cyklovatelnosti. V poslední řadě tyto materiály velmi špatně pracují při vyšším zatížení a dochází u nich k parazitním reakcím mezi jejich povrchem a elektrolytem [46]. Projev některých z těchto problémů jsou zobrazeny na Obr. 14.



Obr. 13: Porovnání vybíjecích charakteristik klasických katodových materiálů s Li-rich NMC katodou [50]



Obr. 14: A) Prudký pokles kapacity při změně zatížení Li-rich NMC katody; B) Pokles kapacity a potenciálu vybíjecího plata během 300 cyklů proudem 0,1C [51]

3 Post-lithno iontové systémy

Post-lithno iontové systémy jsou takové systémy, u kterých se nevyužívají materiály elektrod do kterých se interkalují Li^+ ionty, ale dochází ke konverzi materiálu. Příkladem jsou akumulátory lithium-síra (Li-S) nebo lithium-kyslík (Li-O_2). Do této kategorie patří také materiály, jež nevyužívají jako aktivní prvek lithium, ale další alkalické kovy či kovy alkalických zemin. Všeobecně se tyto systémy řadí do akumulátorů čtvrté a páté generace a oproti Li-ion akumulátorů sebou přináší řadu rozličných výhod, avšak velké množství, v dnešní době do značné míry stále neřešitelných, problémů [52]. Vlastnosti jednotlivých zástupců post-lithno iontových systémů budou podrobněji rozebrány v této kapitole.

3.1 Lithium-síra

Akumulátory Li-S jsou v současnosti jednou z nejvíce perspektivních technologických větví vývoje akumulátorů. Tento typ akumulátorů využívá jako aktivní materiál katody síru a jako anoda se využívá kovové lithium. V případě síry nedochází při nabíjení a vybíjení akumulátoru k interkalaci Li^+ iontů do struktury katody, ale konverzní reakci. Síry totiž společně například s křemíkem nebo cínem patří mezi konverzní elektrodové materiály. Konverzní elektrody během procesu nabíjení či vybíjení procházejí redoxní reakcí v pevném stavu lithiace/delithiace, při které dochází ke změně krystalické struktury, doprovázené štěpením a rekombinací vazby chemické látky [53] [54]. Porovnání procesu konverze a interkalace je zobrazeno na Obr. 15. Existují dva typy procesů konverze označované jako typ A a typ B, přičemž tyto reakce jsou doprovázeny všeobecně většími objemovými změnami než v případě interkalace:

Proces konverze typ A:

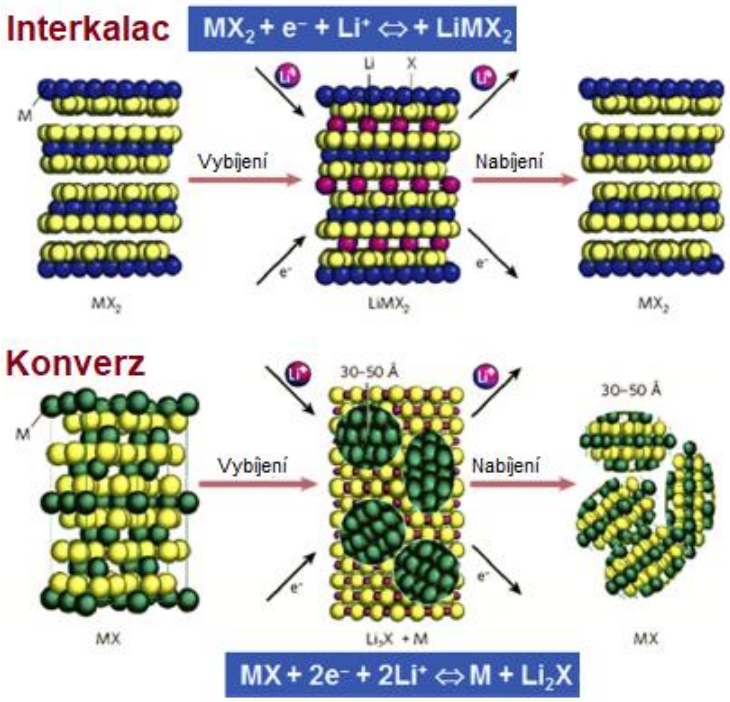
$$MX_z + yLi \Leftrightarrow M + zLi_{(y/x)}X \quad (4)$$

Proces konverze typ B:

$$yLi + X \Leftrightarrow Li_yX \quad (5)$$

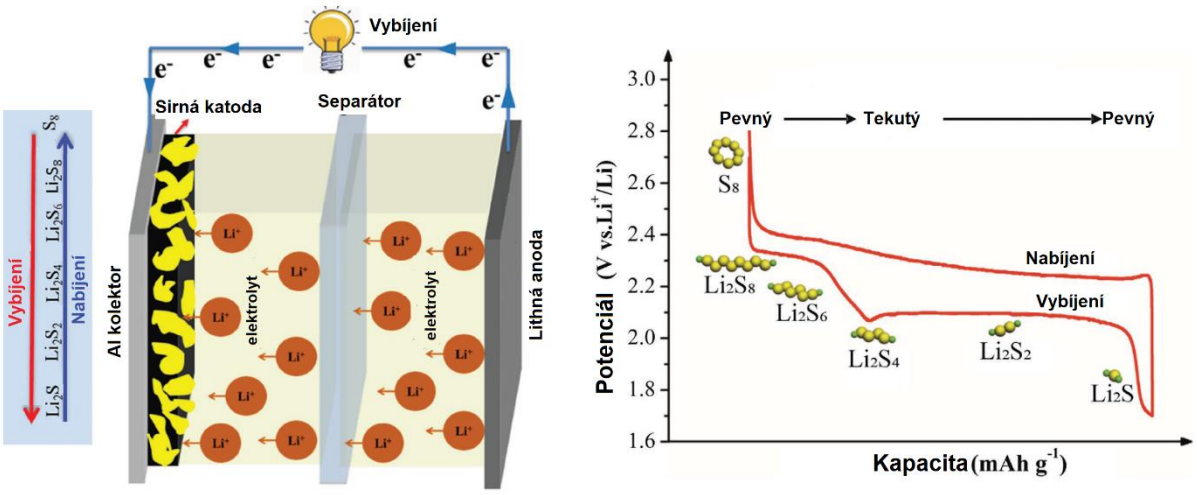
V případě síry dochází ke konverzní reakci typu B, takže celková reakce může být zapsána jako:

$$16Li^+ + S_8^{2-} \Leftrightarrow 8Li_2S \quad (6)$$



Obr. 15: Porovnání interkalační reakce a konverzní [53]

Jak bylo popsáno výše v případě akumulátorů Li-S dochází ke konverzi síry ve formě struktury cyklo-S_8 (nejčastěji se vyskytující z více než 30 alotrop síry) na Li_2S [55]. Tento proces prochází přes několik mezifází, kdy se řetězec čisté cyklo-S_8 síry rozdělí a dochází ke vzniku celé řady polysulfidů. Síra ve formě S_8 tak pozvolna přechází na Li_2S_8, Li_2S_6, Li_2S_4 až po Li_2S_2 a nakonec Li_2S [53] [54]. Tento proces společně s typickou vybíjecí charakteristikou je zobrazen na Obr. 16. Z popisu vyplývá, že síry je schopná na jeden atom navázat až dva atomy lithia, díky čemuž dochází k výměně až dvou elektronů oproti klasickým Li-ion akumulátorům. Dochází tak k multielektronové výměně, z čehož vyplývá vysoká teoretická kapacita síry 1675 mAh/g, což je více než pětinásobně vyšší hodnota v porovnání s teoretickou kapacitou katodových materiálů jako je LCO nebo NMC [55] [56]. Průměrný potenciál vybíjecího plata, které má stejně jako proces probíhající při vybíjení několik fází, se pohybuje okolo 2,2 V vs. Li/Li^+. Tento, v porovnání s Li-ion akumulátory, poměrně nízký pracovní potenciál je však velmi dobře kompenzován již zmíněnou enormní kapacitou katodového materiálu. Z těchto hodnot tak plyne, že teoretická gravimetrická hustota energie síry přesahuje 3200 Wh/kg, tato hodnota, gravimetrická hustota energie, tak opětovně několikanásobně přesahuje teoretické hodnoty klasických katodových materiálů pro Li-ion akumulátory jako jsou LCO nebo NMC [53]. Využití síry sebou přináší i několik dalších výhod jako je její netoxicita, poměrně snadná dostupnost, což plyne z faktu, že se jedná o jeden z dvaceti nejčastěji vyskytujících se prvků v zemské kůře a v neposlední řadě je levná [57]. Díky vysoké kapacitě katodového materiálu je nezbytné použít na anodě také materiál s vysokou kapacitou, v tomto případě lithium, které kromě vysoké teoretické kapacity, má nízkou hustotou (0,53 g/cm^3) s nízkým standardním potenciálem [56]. Tyto vlastnosti tak dále umocňují klady akumulátorů Li-S.

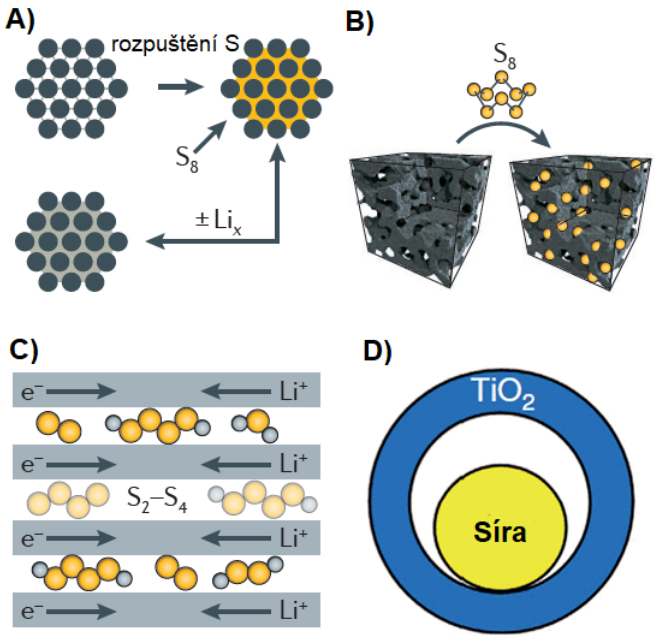


Obr. 16: Konverzní proces probíhající v Li-S akumulátoru společně s nabíjecí/vybíjecí charakteristikou [55] [58]

Všechny tyto výše zmíněné vlastnosti vzbudili zájem výzkumníků již v 60. letech 20.století, přičemž první koncept byl patentován v roce 1962 a poprvé demonstrován v roce 1976 [59] [60]. Již během prvních testů bylo zjištěno, že akumulátory Li-S, krom řady výhod, trpí řadou klíčových problémů, které brání aplikaci v praxi. S rostoucí potřebou akumulace velkého množství elektrické energie pro aplikace jako je elektromobilita či stacionární úložiště v posledních letech znovu vrostl zájem o výzkum akumulátorů Li-S, díky jejich vysoké gravimetrické hustotě energie. Prvním z řady problémů, které komplikují nasazení tohoto typu akumulátorů v praxi je takzvaný shuttle efekt. K tomuto jevu dochází díky rozpustnosti části polysulfidů vznikajících během cyklování článku v běžně používaných elektrolytech, přičemž se takto vzniklé rozpustné polysulfidy vyplavují z elektrody a migrují elektrolytem k anodě, na které se usazují ve formě nerozpustného Li_2S a Li_2S_2. Tento děj probíhá v několika krocích, přičemž v první fázi dochází k přeměně pevné látky na kapalinu kdy S8 je redukován na Li_2S_8 který je díky vysoké polaritě vysoce rozpustný v organických elektrolytech, přičemž tento kapalný roztok funguje jako katolyt pro další redukci. V dalším kroku dochází k jednofázové reakci kdy, Li_2S_8 se redukuje na Li_2S_6 a Li_2S_4. Na tuto reakci navazuje další krok, kdy dochází k fázové přeměně z kapaliny na pevnou látku, kdy jsou polysulfidy Li_2S_6 a Li_2S_4 dále redukovány na nerozpustný Li_2S_2. Poslední krok je pak opět jednofázová reakce, kdy nerozpustný Li_2S_2 je dále redukován na Li_2S [55] [58]. Shuttle efekt tak v konečném důsledku vede k rychlému poklesu kapacity nízké Coulombické účinnosti a velkému samovybíjení. Tento děj je naznačen na Obr. 16. Dalším zásadním problémem je objemová expanze síry během změny z S_8 na Li_2S při cyklování a to zhruba o 80% [58]. Tyto objemové změny vedou k rozpadu struktury elektrody a ztráty kontaktu jednotlivých částic. Problémem spojeným s využitím síry je také její nízká vodivost (~ 10^{-30} S cm^{-1}), což vyžaduje přidávání velkého množství aditiv pro její zvýšení [52] [61]. Posledním problémem spojeným s Li-S akumulátory je využití kovového lithia na straně anody, u kterého během cyklování dochází k růstu dendritů, které mohou časem způsobit vnitřní zkrat akumulátoru. Stejně tak je problémem vysoká reaktivita lithia a tvorba SEI vrstvy na jeho povrchu, která

je však neustále rozrušována odtrháváním a opětovnou depozicí lithia při cyklování, což vede k neustálé nevratné spotřebě lithia na tvorbu stále nové a nové SEI vrstvy [8] [55].

V současnosti se většina výzkumníků snaží odstínit tyto negativní vlastnosti pomocí rozličných metod. Dva hlavní směry jsou vytváření kompozitů na bázi síry a uhlíku a enkapsulace síry pomocí polymerů [56]. Pro vytváření kompozitů uhlíku a síry se využívají mikro, mezo a makroporézní uhlíky. U mikro a mezoporézních uhlíkových materiálů dochází k enkapsulaci síry v jejich pórech a tím zamezení vyplavování polysulfidů během cyklování. U Makroporézních materiálů dochází k obalení částic síry a vytvoření souvislého vodivého povlaku na jejím povrchu, což opětovně zvyšuje vodivost a zamezuje migraci polysulfidů [62] [63] [64]. V posledních letech je také velmi časté využívání grafenu nebo grafen oxidu, který funguje i jako funkční materiál, který na sebe váže vznikající polysulfidy [65] [66]. K vytváření těchto kompozitů se nejčastěji používá mletí uhlíku a síry, kondenzace síry do porézní struktury uhlíku anebo nasáknutí roztavené síry do struktury uhlíku [56]. Druhou, v předchozím textu zmiňovanou cestou, jak odstranit problémy vážící se na akumulátory Li-S, je využití vodivých polymerních materiálů, které obalí částice síry. Tím je zapouzdří a zabrání průchodu polysulfidů, zvýší vodivost a díky své pružnosti kompenzují objemové změny, ke kterým při cyklování síry také dochází. Nejčastěji využívanými polymery jsou PANI, PPy a PAN [56] [67]. Poslední široce používanou metodou je použití porézního 3D proudového kolektoru. Tyto 3D struktury jsou vyrobeny z uhlíku, grafenu, kovu nebo jsou založeny na biologických 3D strukturách [55]. Příklady jednotlivých elektrodových struktur využívaných v akumulátorech Li-S jsou zobrazeny na Obr. 17.



Obr. 17: Příklady různých struktur katody Li-S akumulátorů: A) Vodivé porézní materiály s hierarchickou strukturou s infiltrovanou sírou; B) Síra zapouzdřená ve vodivé 3D elektrodě; C) Uhlíkové nanovlákno se sírou; D) Core shell struktura chránící síru a poskytující prostor pro expanzi [52] [68]

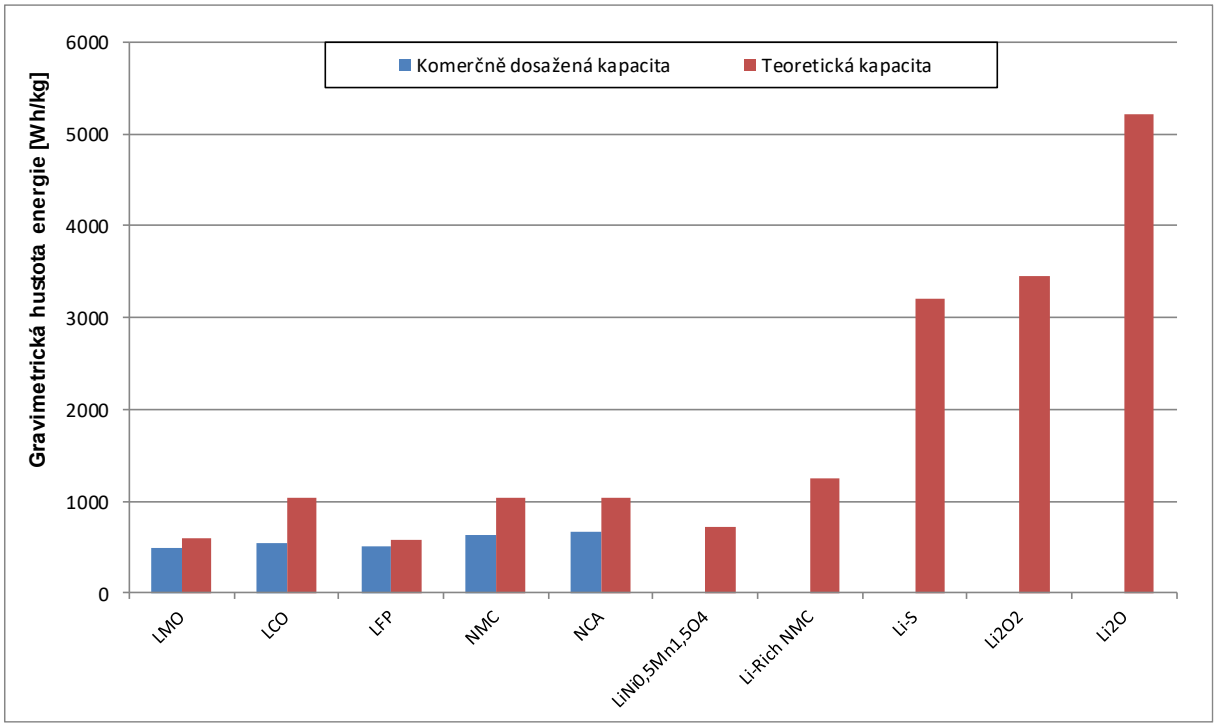
3.2 Lithium-kyslík/vzduch

Akumulátor Li-O_2 byl poprvé představen Abrahamem v roce 1996. Jednalo se o systém využívající aprotického polymerního elektrolytu lithia jako materiálu záporné elektrody a vysoce porézního uhlíku jako kladné elektrody [69]. Z tohoto základního konceptu vychází všechna současná řešení. V současnosti existují dva typy systémů těchto akumulátorů a to s organickým elektrolytem, vodným elektrolytem, přičemž tyto systémy se dále dělí na systémy s tekutým a pevným elektrolytem a vodné systémy na alkalické a kyselé [52] [70]. Podle typu využitého elektrolytu se mění i typ reakce, ke které v akumulátoru dochází. V případě bezvodých systémů s organickým elektrolytem může docházet ke dvěma typům reakcí:

$$2Li + 1/2O_2 \Leftrightarrow Li_2O \quad (7)$$

$$2Li + O_2 \Leftrightarrow Li_2O_2 \quad (8)$$

Přičemž k těmto reakcím dochází při 2,96 V v prvním případě a při 2,91 V proti lithiu ve druhém případě [71] [72]. Teoretická gravimetrická hustota energie se v obou případech pohybuje přes 11 kWh/kg, za předpokladu, že se nepočítá s kyslíkem, což je mnohanásobně více než v případě klasických katodových materiálů a je srovnatelné s gravimetrickou hustotou energie benzínu 13,2 kWh/kg [73]. V případě započítání kyslíku je gravimetrická hustota energie pro Li_2O rovna 5,22 kWh/kg a pro Li_2O_2 3,46 kWh/kg, je to stále až desetkrát více než v případě klasických katodových materiálů [72] [74] viz Obr. 18.



Obr. 18: Porovnání jednotlivých typů katodových materiálů v závislosti na jejich gravimetrické hustotě energie

U vodných systémů pak dochází k odlišným reakcím v závislosti na tom, zda se jedná o alkalický nebo kyselý elektrolyt. V případě alkalických vodných elektrolytů dochází k reakci:

$$2\mathrm{Li} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} + \mathrm{H_2O} \Leftrightarrow 2\mathrm{LiOH} \tag{9}$$

U alkalického systému je teoretická gravimetrická hustota energie rovna 1,3 kWh/kg a potenciál proti lithiu je na úrovni 3,9 V [70] [71]. V případě kyselého elektrolytu pak v akumulátoru dochází k reakci:

$$2\mathrm{Li} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2} + 2\mathrm{H^+} \Leftrightarrow 2\mathrm{Li^+} + \mathrm{H_2O} \tag{10}$$

Tento systém dosahuje teoretické hustoty energie na úrovni 1,4 Wh/kg.

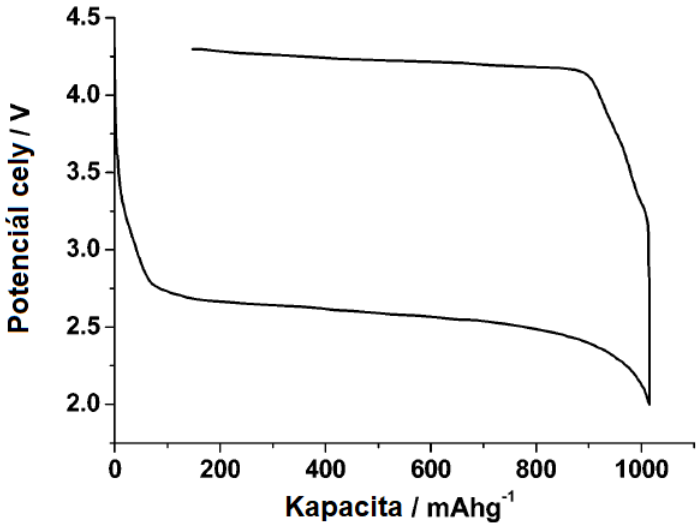
Všechny tyto systémy jsou stiženy řadou problémů, jež souvisí s katodou, anodou i elektrolytem, přičemž tyto problémy v současné době brání jejich praktické aplikaci. Následující text je pak zaměřen především na systém s bezvodým elektrolytem.

U bezvodých systémů dochází k uzavírání pórů katody reakčními produkty vzniklými během cyklování, k rozpadu uhlíkových materiálů při vyšším potenciálu než 3,5 V. Stejně tak je u katody nezbytné využít separačních membrán, které oddělují kyslík z atmosféry od ostatních plynů a v neposlední řadě je nebytné, aby docházelo k efektivní redukci a vývinu kyslíku (při vybíjení a nabíjení) a zabránilo se situaci, kdy nedochází ke kompletní přeměně na Li_2O_2, ale ke vzniku LiO_2 označovaného jako lithium superoxid, což vede ke vzniku velkého rozdílu potenciálů při nabíjení a vybíjení a poklesu celkové účinnosti systému viz Obr. 19 [52] [70]. Vznik LiO_2 je dán faktem, že při vybíjení a nabíjení nedochází k přímé přeměně, ale dochází k třístupňové reakci:

$$\mathrm{O_2} + \mathrm{e^+} \Leftrightarrow \mathrm{O_2^-} \tag{11}$$

$$\mathrm{O_2^-} + \mathrm{Li^+} \Leftrightarrow \mathrm{LiO_2} \tag{12}$$

$$2\mathrm{LiO_2} \Leftrightarrow \mathrm{Li_2O_2} + \mathrm{O_2} \tag{13}$$

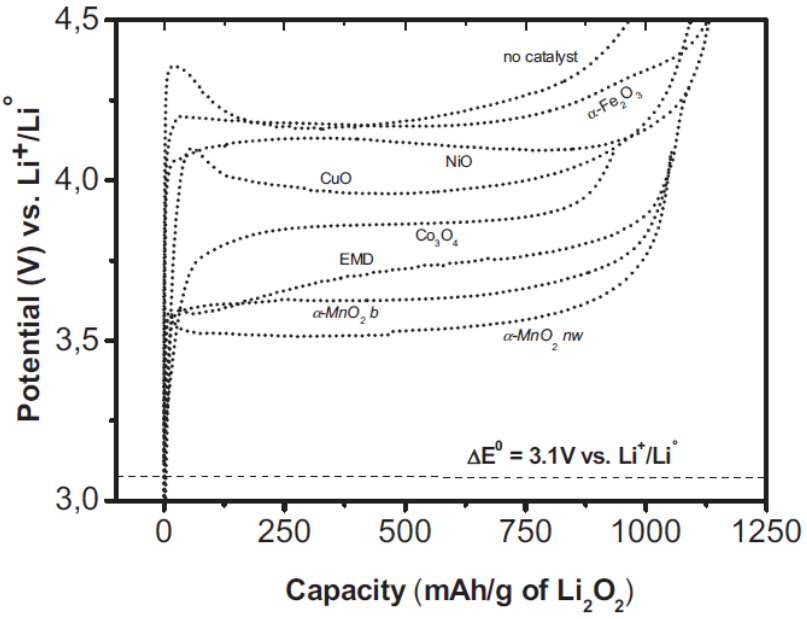


Obr. 19: Rozdíl potenciálu při nabíjení a vybíjení u článku Li-O_2 [75]

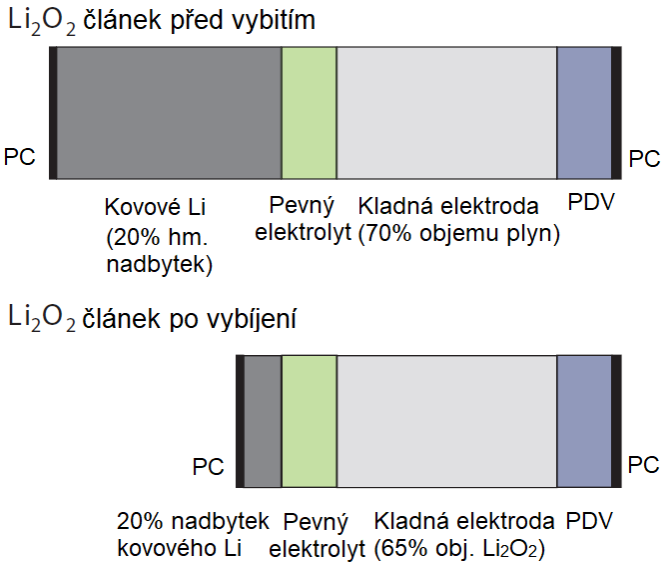
U anody pak dochází k růstu lithných dendritů a korozi způsobené zbytkovou vodou. Dalším problémem je také migrace O_2 k anodě a jeho reakce s povrchem lithné anody. Jelikož se jedná o otevřený systém, dochází pak u elektrolytů k jejich odpařování. Dalším problémem je oxidace elektrolytů při vysokém napětí a v neposlední řadě také reakce, především elektrolytů na bázi karbonátů s meziprodukty při nabíjení a vybíjení jako je Li_2O [52] [76].

Ve snaze odstranit nastíněné problémy se na straně uhlíkové vysoce porézní katody používají ke zvýšení efektivity procesu vývinu a redukce kyslíku oxidy různých kovů přidané do porézní uhlíkové struktury [70]. To vede ke zlepšení kinetiky reakcí a ke snížení potenciálu nabíjecího plata viz Obr. 20. Tyto katody jsou pak za účelem dosažení co nejlepší porozity tvořeny celou řadou uhlíkových 1D, 2D a 3D struktur [77]. Bohužel bylo zjištěno, že při cyklování dochází k vývinu CO_2 (oxid uhličitý), který pochází částečně z elektrolytu a částečně z rozkladu uhlíkové katody, přičemž CO_2 následně reaguje s lithiem za vzniku Li_2CO_3. K tomuto ději dochází jak při využití elektrolytů na bázi karbonátů, tak u elektrolytů na bázi DMSO (dimethylsulfoxid) nebo TEGDME (tetraethylenglykoldimethylether) [70] [78]. Tento problém je tedy možné vyřešit pomocí správné volby elektrolytu. Na elektrolyty je tak kladena celá řada požadavků, jako je stabilita s kovovým lithiem, velké pracovní potenciálové okno, nízké hodnoty tenze par a vysoký bod varu a v neposlední řadě vysoká rozpustnost lithných solí a dobrá chemická stabilita. Elektrolyty na bázi karbonátů, často používané v klasických Li-ion článcích, nejsou pro systém Li-O_2 vhodné, jelikož dochází k jejich rozkladu za vzniku celé řady rozkladných produktů. Z tohoto důvodu je testována celá řada dalších potenciálně vhodných rozpouštědel pro elektrolyty, jako jsou glykol ethery (1,2-dimethoxyethane (DME), diethylene glycol dimethyl ether (DEGDME) nebo TEGDME), DMSO, nitrily (acetonitril), iontové kapaliny nebo pevné elektrolyty na bázi gelu či keramiky LiSICON ($Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$), pro lithium vodivá pevná elektrolytická membrána. Jak již bylo uvedeno v předchozím textu i v případě glykol etherů a DMSO dochází k rozkladu elektrolytu. Iontové kapaliny a pevné elektrolyty sice perfektně splňují požadavky na vysokou teplotní stabilitu, vysokou elektrochemickou stabilitu a široké pracovní potenciálové okno

a zlepšují reverzibilitu procesu vývinu a redukce kyslíku, což vede k zmenšení rozdílu mezi nabíjecím a vybíjecím potenciálem. Iontové kapaliny a pevné elektrolyty však mají poměrně nízkou iontovou vodivost a pro jejich využití je nezbytná vysoká teplota mezi 45 a 60°C [18] [70] [77]. V případě anody se problémy spojené s použitím kovového lithia eliminují za použití alternativních anodových systémů, jako jsou slitiny lithia a cínu, křemíku, hliníku a uhlíku. V případě využití slitiny Li_xSi-C se napětí proti lithiu pohybuje na úrovni 0,3 V a u slitiny Li_xSn-C je to pak 0,5 V proti lithiu. Posledním, těžko řešitelným, problémem tohoto systému je velká objemová změna během nabíjení a vybíjení daná přesunem Li^+ iontů do porézní struktury katody viz Obr. 21.



Obr. 20: Vliv použití aditiv na bázi oxidů kovů na potenciálu při nabíjení článku Li-O_2 [79]

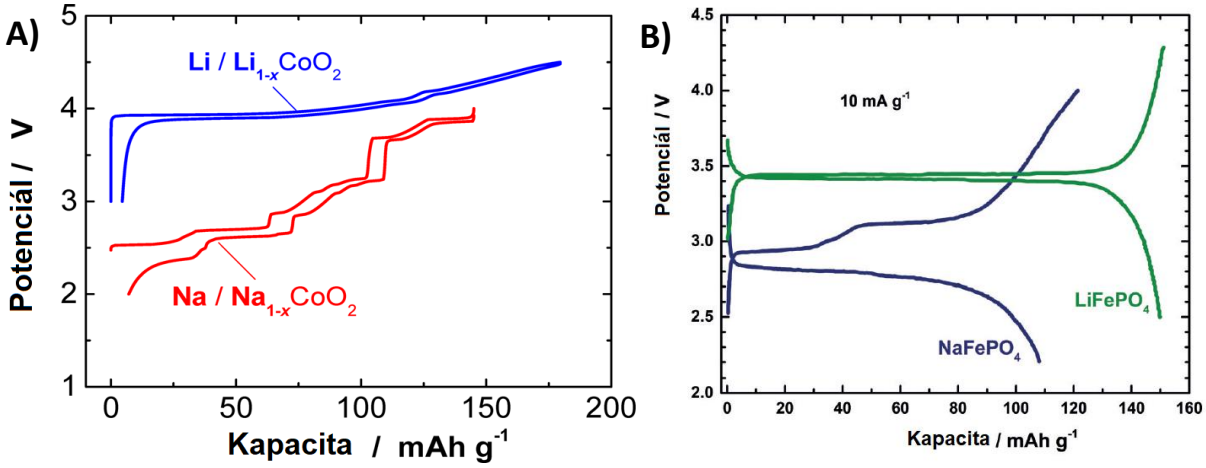


Obr. 21: Změna objemu článku Li-O_2 během cyklování; PC- proudový kolektor, PDV – pro kyslík difuzní vrstva [72]

3.3 Sodno-iontové systémy

Vývoj sodno-iontových akumulátorů započal přibližně ve stejnou dobu jako vývoj lithno-iontových akumulátorů, tedy v 60. letech 20. století. I když první zmínka o bateriích na bázi sodíku je shodou okolností podstatně starší a to z roku 1869, kdy je ve své knize Dvacet tisíc mil pod mořem popisuje vizionář Jules Verne, přičemž baterie slouží k pohonu ponorky Nautilus kapitána Nema. Tato románová zmínka má však daleko do aplikace a první reálný výzkum započal, jak již bylo zmíněno v 60. letech [80]. V té době byly úspěšně vyvinuty vysokoteplotní akumulátory sodík-síra (Na-S) a sodík-chlorid nikelnatý (Na-$NiCl_2$) označované jako ZEBRA [81] [82]. V případě akumulátorů Na-S je katoda tvořena roztavenou sírou a anoda roztaveným sodíkem. Tyto elektrody odděluje beta alumina (β-Al_2O_3). Pracovní teplota tohoto typu akumulátoru se pohybuje v rozmezí 300-350°C. Takto roztavené elektrodové materiály jsou z důvodu bezpečnosti uzavřeny v masivním kovovém pouzdře. V případě akumulátorů Na-$NiCl_2$ není jako katoda použita tekutá síra, ale chlorid nikelnatý. Chlorid nikelnatý se při vybíjení mění na chlorid sodný ($NaCl_2$) a nikl, při nabíjení se sodík opět přesunuje přes pevný elektrolyt z beta aluminy (β-Al_2O_3) a vzniká chlorid nikelnatý. Mezi chloridem sodným a chloridem nikelnatým se vyskytuje také tekutý elektrolyt $NaNiCl_4$. Pracovní teplota tohoto typu akumulátorů je menší než v případě akumulátorů Na-S a pohybuje se v rozmezí 250-350°C. Oba dva tyto systémy se používají v praxi pro stacionární úložiště energie, především pak systém Na-S [83] [84] [85]. Sodno-iontové akumulátory, pracující za pokojových teplot na rozdíl od vysokoteplotních systémů, však díky řadě problémů s nimi spojenými, na rozdíl od Li-ion akumulátorů nedosáhli praktické aplikace. Avšak s rostoucími požadavky na zdroje energie došlo v posledních letech k obnovení zájmu výzkumných týmů o tento elektrochemický systém [52]. Na-ion akumulátory mají řádu výhod plynoucích z použití sodíku jako je jeho vysoká koncentrace v zemské kůře (2,36%), což je v porovnání s lithiem, jehož koncentrace je jen 20 ppm, mnohonásobně více [81]. Další výhodou je ekologická nezávadnost sodíku a nízká cena v porovnání s lithiem, což je dáno jeho snadnou dostupností. To že Na-ion akumulátory jsou stejně jako Li-ion monovalentní systém, sebou přináší další výhodu a tou je možnost transferu velké části znalostí získaných z výzkumu Li-ion akumulátorů [52]. Tyto systémy však nejsou totožné, což je dáno tím, že sodík má větší iontový poloměr 1,02 Å, přičemž lithium má 0,76 Å. Dalším rozdílem je pak menší potenciál proti standardní vodíkové elektrodě -2,71 V, oproti -3,04 V u lithia. Teoretická kapacita sodíku je také menší, 1166 mAh/g [81]. Rozdílné vlastnosti Li^+ a Na^+ iontů tak vedou k rozdílům v interkalačním chování, dochází k odlišným reakcím na rozhraní elektroda/elektrolyt, desolvatační energie v organických elektrolytech je v případě sodných iontů asi o 30% menší než u lithných, což by mělo zlepšit kinetiku reakcí [86]. Tyto rozdíly se pak v praxi projevují například ve faktu, že standardně používaný anodový materiál pro Li-ion akumulátory jakým je grafit se v případě sodíku nedá použít, jelikož dochází k rozpadu jeho vrstvené struktury. Stejně tak nedochází ke tvorbě slitin s hliníkem, které vznikají v případě využití lithia, díky čemuž je možné u Na-ion akumulátorů využít jako proudový kolektor hliník na obou elektrodách, což bude pravděpodobně nejzásadnější pro finanční úspory v praktickém nasazení Na-ion

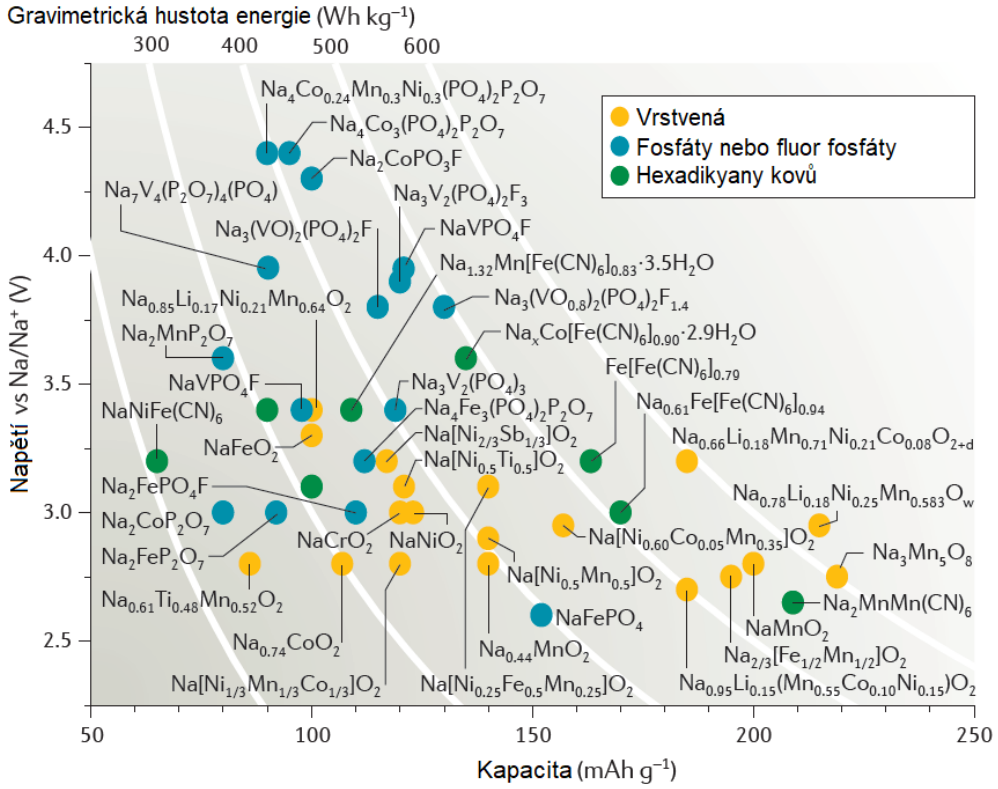
akumulátorů. Dalším z příkladů různého chování těchto systémů můžou být $LiCrO_2$ a $NaCrO_2$, jejichž struktura je velmi podobná, ale v případě lithného systému je tento materiál neaktivní, ale verze sodíková je elektrochemicky aktivní [52] [86]. První zmínka o katodovém materiálu využívajícím interkalaci Na^+ iontů do $NaCoO_2$ pochází z 80. let 20. století, tento materiál má oproti jeho lithnému ekvivalentu $LiCoO_2$ nižší napětí, což souvisí s nižším záporným potenciálem sodíku proti vodíkové elektrodě [81]. Profily vybíjecích a nabíjecích křivek jsou u těchto materiálů také odlišné, což je dáno odlišnou interakcí iontů s materiálem viz Obr. 22. Teoretická kapacita těchto materiálů je také odlišná, v případě $LiCoO_2$ je to 274 mAh/g a v případě $NaCoO_2$ má teoretická kapacita hodnotu 235 mAh/g [81]. Obdobným ekvivalentním katodovým materiálem je pak $NaFePO_4$, jehož napětí proti sodíku je 3,0 V a dosažitelná kapacita přibližně 110 mAh/g, je tedy o 0,4 V a o 50 mAh/g menší než v případě ekvivalentního materiálu na bázi lithia ($LiFePO_4$) [86]. Porovnání vybíjecích charakteristik $NaFePO_4$ a $LiFePO_4$ je zobrazeno na Obr. 22. Krom těchto dvou materiálů byla objevena celá řada dalších materiálů s rozličnou strukturou (vrstvenou, na bázi fosfátů nebo fluor fosfátů či hexadikyanů kovů) viz Obr. 23 [52].



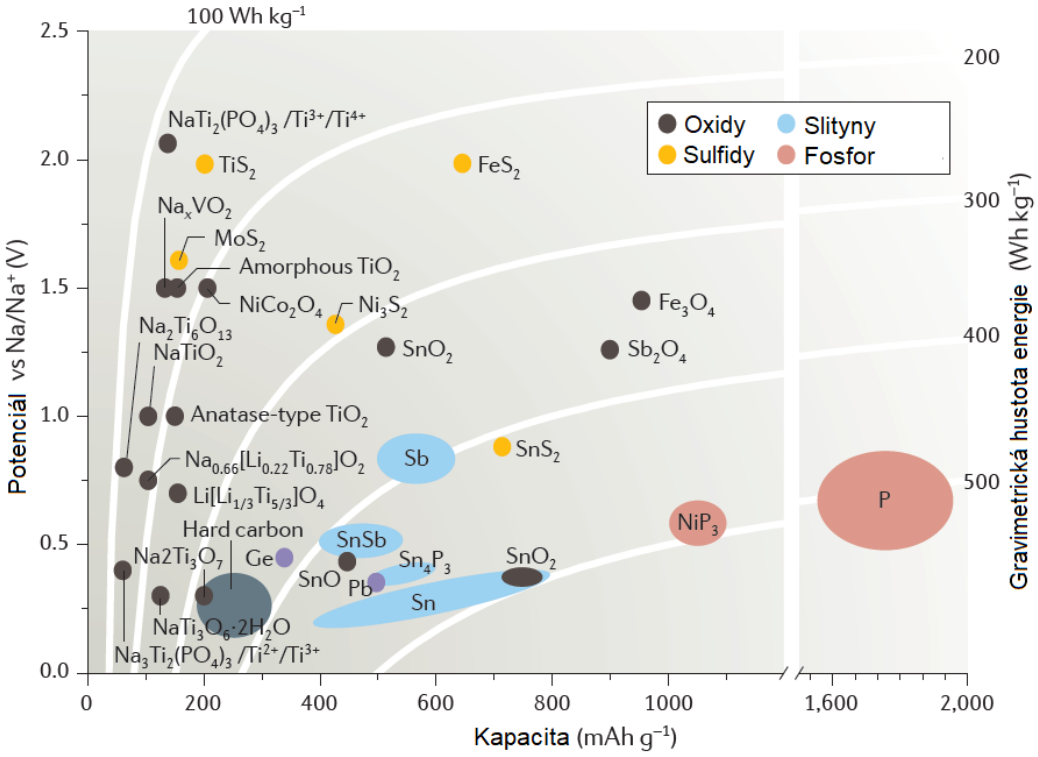
Obr. 22: Porovnání nabíjecích a vybíjecích charakteristik **A)** $NaCoO_2$ a $LiCoO_2$; **B)** $NaFePO_4$ a $LiFePO_4$ [81] [86]

V případě anodových materiálů je počet použitelných struktur menší a hlavním problémem je pak nemožnost využití grafitu jako anodového materiálu na rozdíl od Li-ion akumulátorů. Jako náhrada za grafit se tak používá hard karbon, který má na rozdíl od grafitu neuspořádanou strukturu a vetší vzdálenost mezivrstev mezi 3,8 Å a 4,3 Å, v případě grafitu je tato vzdálenost 3,3 Å. Díky této větší vzdálenosti je pak možné do struktury reverzibilně interagovat Na^+ ionty. Kapacita těchto materiálů se pohybuje okolo 300 mAh/g a pracovní okno mezi 1,2 až 0,1 V [52] [87]. Dalšími materiály, které je možné použít jako anodu Na-ion akumulátorů jsou titanáty, jejichž kapacita se pohybuje okolo 150 mAh/g. Dalšími perspektivními materiály jsou pak konverzní materiály, jako je cín, fosfor, nebo germanium. Tyto konverzní materiál však trpí stejně jako v případě Li-ion akumulátorů řadou problémů jako je malá stabilita při dlouhodobém cyklování, objemová roztažnost a nestabilita SEI vrstvy [52]. Stejně jako v případě Li-ion akumulátorů, se v případě Na-ion akumulátorů jako elektrolyty nejčastěji používají karbonáty v kombinaci se sodnými solemi jako $NaClO_4$,

$NaPF_6$ nebo NaTFSI. Díky tomu, že se nepoužívá jako anodový materiál grafit, je pak možné použít jako rozpouštědlo v elektrolytu i PC (propylen karbonát).



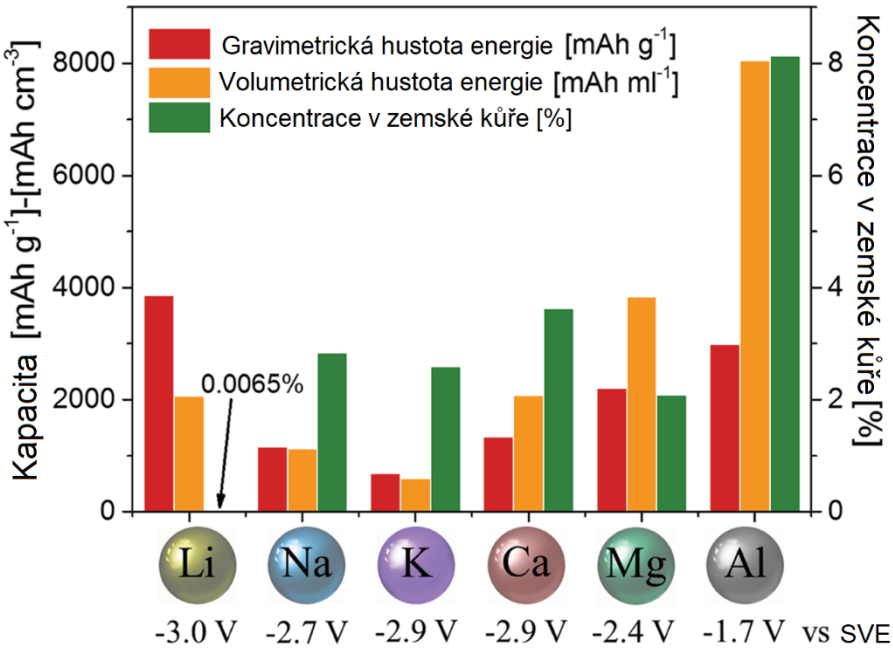
Obr. 23:Přehled katodových materiálů pro Na-ion akumulátory [52]



Obr. 24: Přehled anodových materiálů pro Na-ion akumulátory [52]

3.4 Další systémy (K, Mg, Ca)

Dalšími zajímavými post-lithno iontovými systémy jsou drasliko-iontové (K-ion), hořčíko-iontové (Mg-ion) a vápníko-iontové (Ca-ion) akumulátory. Praktická aplikace těchto systémů je však ještě více vzdálená než v případě Na-ion akumulátorů. Hlavní výhodou spojující všechny tyto systémy je snadná dostupnost použitých prvků a v případě hořčíku vyšší teoretická volumetrická hustota energie než v případě lithia viz Obr. 25 [88]. Jak můžeme vidět, koncentrace draslíku, hořčíku a vápníku v zemské kůře je mnohonásobně větší než v případě lithia.



Obr. 25: Porovnání jednotlivých technologií, jejich teoretických hodnot, volumetrické a gravimetrické hustoty energie společně s koncentrací v zemské kůře [88].

Draslíko-iontové akumulátory mohou stejně jako akumulátory Na-ion najít největší uplatnění ve stacionárních aplikacích, za předpokladu, že budou mít dostatečnou životnost a jejich cena bude nízká. Draslíko-iontové akumulátory mají, z pohledu potenciální aplikace, řadu zajímavých vlastností, jako je snadná dostupnost draslíku, který je šestým nejčastěji se v zemské kůře vyskytujícím prvkem, potenciál proti standardní vodíkové elektrodě na úrovni -2,93 V, což je srovnatelné s lithiem a nízkou cenu sloučenin obsahujících draslík plynoucí ze snadné dostupnosti tohoto prvku. Dalšími výhodami je pak skutečnost, že byť má K^+ větší atomový poloměr 1,38 Å v porovnání s Li^+ (0,76 Å), tak jeho efektivní hydratovaný poloměr v propylen karbonátu je 3,6 Å, tedy menší než v případě Li^+ (4,8 Å) a Na^+ (4,8 Å) [89]. K-ion akumulátory jsou však zatíženy řadou problémů, které omezují jejich praktickou aplikaci, jako je špatná iontová difuzivita v pevné fázi, takže byť díky malému efektivnímu hydratovanému poloměru je rychlost difúze v elektrolytu velká, tak celková kinetika reakcí je zpomalena pomalou difuzí v pevné fázi. Další nevýhodou plynoucí z velké velikosti K^+ iontů je velká objemová změna při jejich interkalaci a deinterkalaci. V případě interkalace K^+ do grafitu dochází ke změně objemu až o 61%, což je asi šestinásobně více než v případě lithia.

V případě konverzních materiálů, u kterých dochází i v lithném systému k velkým objemovým změnám, jsou v systému K-ion tyto změny ještě větší a v případě Sn_4P_3 dochází ke změně objemu přibližně o 681%. Dalšími problémy jsou spotřeba elektrolytu při cyklování a růst dendritů v případě použití kovového draslíku jako anody. Poslední problém vážícím se na K-ion akumulátory, je spojen s vyšší reaktivností draslíku v porovnání s lithiem a s jeho nižším bodem tání, díky čemuž může docházet ke vzniku samovznícení akumulátoru při nižších teplotách než v případě Li-ion akumulátorů [90].

Do ostatních systémů post-lithno iontových akumulátorů patří také Mg-ion akumulátory. V případě hořčíku dochází k výměně dvou elektronů během oxidačně redukčního procesu. Společně s poměrně nízkým redoxním potenciálem proti standardní vodíkové elektrodě -2,37 V, tak hořčík dosahuje poměrně vysoké teoretické kapacity 2206 mAh/g a 3833 mAh/cm^3, což je více než v případě lithia 2046 mAh/cm^3 [18]. Další výhodou Mg-ion akumulátorů je pak snadná dostupnost hořčíku a jeho vyšší bezpečnost v porovnání s lithiem. První zmínka o tomto systému pochází z roku 1990, přičemž dalšího rozvoje zaznamenal tento systém až po roce 2000. V současnosti se Mg-ion akumulátory stále nachází v prvotních fázích vývoje daleko za Li-ion a také Na-ion systémy [52]. Na straně katodových materiálů pro Mg-ion akumulátory v současnosti existuje několik vhodných kandidátů jako je Mo_6S_8, V_2O_5 nebo MnO_2. Jedná se tedy částečně o materiály, které lze použít i v lithném systému, avšak difuze Mg^{2+} iontů v pevné fázi je na rozdíl od monovalentních iontů Li^+ nebo Na^+ pomalejší, což zpomaluje celkovou kinetiku systému. Dalším použitelným aktivním materiálem je pak síra, která se dá použít jak v Li-S, tak v Na-ion systémech. Hlavním nedostatkem Mg-ion akumulátorů je pak to, že nedochází k tvorbě SEI vrstvy s obdobnými vlastnostmi jako v případě Li-ion akumulátorů, u nichž je vrstva vytvořena pomocí rozkladných produktů z elektrolytu během prvního cyklu akumulátoru. Vzniklá SEI je pak vodivá pro Li^+ ionty a současně zabraňuje dalším reakcím s elektrolytem. V případě Mg-ion akumulátorů může být také generována SEI při rozkladu rozpouštědla na hořčíkové anodě, avšak tato vrstva je pasivační a nevede Mg^{2+} ionty. Problémem tohoto systému je tedy nalezení vhodného elektrolytu, který by umožnil vratné cyklování Mg iontů. Jako vhodný elektrolyt se v současnosti jeví takzvaný Hořčíkovo-hliníkový-chlóro komplex, což je elektrolyt složený ze dvou solí a to $MgCl_2$ (chlorid hořečnatý) a $AlCl_3$ (chlorid hlinitý) v rozpouštědle na bázi etheru (DME). Tento elektrolyt má poměrně široké potenciálové okno do 3,1 V proti hořčíku a umožnuje reverzibilní cyklování hořčíku. Zásadní nevýhodou tohoto elektrolytu je pak vysoce korozivní působení tohoto elektrolytu na proudové kolektory a jiné kovové části akumulátoru [91].

Posledním z této skupiny alternativních post-lithno iontových akumulátorů jsou akumulátory Ca-ion. Vápník je stejně jako hořčík bivalentní, takže během oxidačně/redukční reakce dochází k výměně dvou elektronů. Oproti hořčíku má vápník zápornější potenciál proti standardní vodíkové elektrodě -2,87 V, tedy velmi blízko potenciálu lithia [92]. Díky tomu mohou články založené na vápníku dosahovat vyššího svorkového napětí než Mg-ion akumulátory. Hodnota teoretické kapacity vápníku je o něco menší než v případě hořčíku 1337 mAh/g a 2072 mAh/cm^3, přičemž kapacita vztažená na objem je srovnatelná s lithiem.

Velikost iontového poloměru Ca^{2+} iontu je 1,0Å, tedy srovnatelná s velikostí iontu sodíku. Poslední výhodou využití vápníku je jeho snadná dostupnost, jelikož se jedná o pátý nejčastěji se vyskytující prvek v zemské kůře, tedy častěji než sodík, draslík i hořčík [93]. Stejně jako v případě Mg-ion akumulátorů jsou i Ca-ion akumulátory zatíženy řadou problémů a v tomto případě je jejich řešení ještě více na začátku, o čemž svědčí i fakt, že první reverzibilní depozici vápníku na anodě publikovala skupina vedená Rosou Palacin v časopise Nature v roce 2016, tedy poměrně nedávno [92]. V současnosti probíhá výzkum v několika oblastech. První z nich jsou oblasti hledání elektrolytů, které by umožňovaly reverzibilní depozici vápníku a současně poskytovaly dostatečně široké pracovní potenciálové okno. Další oblastí je hledání náhrady za čistý sodík na straně anody a také vhodných materiálů na straně katody s vysokým pracovním napětím, velkou kapacitou a dobrou stabilitou [93].

4 Cíle habilitační práce

Cíle habilitační práce jsou zaměřeny na dvě oblasti týkající se elektrodových materiálů pro post-lithno iontové akumulátory. První větší oblastí je studium možností zlepšení elektrochemických vlastností Li-S akumulátorů pomocí několika různých metod, jako je změna struktury samotné síry, využití organických materiálů jako vodivé matrice pro elektrodový materiál, či použití uhlíkového materiálu s rozlišnou velikostí částic a porozitou.

Druhou oblastí, na níž je tato habilitační práce zaměřena, je studium možností přenosu získaných znalostí z oblasti Li-S akumulátorů do jiného elektrochemického post-lithno iontového systému jako jsou například Na-ion akumulátory.

Cíle týkající se oblasti úpravy struktury katody pro Li-S akumulátory, na něž se habilitační práce zaměřuje:

- Zjištění vhodného uhlíkového materiálu pro zvodivění elektrody a současně zajištění její dlouhodobé stability při cyklování.
- Ověření možnosti zlepšení elektrochemických vlastností Li-S katody pomocí změny krystalické struktury síry.
- Ověření možnosti využití levného organického materiál jako matrice pro Li-S katodu, která bude sloužit k stabilizaci elektrody a dosažení vysoké kapacity vztažené k ploše elektrody.
- Zjištění vlivu aktivní vrstvy zabraňující migraci polysulfidů z elektrody do elektrolytu během cyklování článku na elektrochemické vlastnosti Li-S katody.

Cíle týkající se oblasti Na-ion akumulátorů, na něž se habilitační práce také zaměřuje:

- Ověření možností použití technologií a znalostí získaných při vývoji materiálů pro Li-S akumulátory v oblasti elektrodových materiálů pro Na-ion akumulátory s cílem zlepšení jejich elektrochemických vlastností, jako je nevratná kapacita při prvním cyklu či cyklovatelnost.

5 Praktická část

Praktická část této práce je zaměřena na studium vlastností post-lithno iontových systémů, především pak na systém Li-S a různé metody jeho optimalizace. Jak již bylo zmíněno v teoretické části, akumulátory Li-S trpí celou řadou problémů, které brání jejich nasazení do praxe. Existuje řada postupů jak tyto problémy omezit, jako je kupříkladu využití kompozitu na bázi uhlíku a síry, grafenu a síry, polymerních materiálů a síry, síry a různých oxidů kovů, dále pak porézních 3D kolektorů, optimalizace použitých pojiv či modifikace separátorů blokujících průchod polysulfidů či využití speciálních mezivrstev [94]. Vybraným metodám optimalizace vlastností tohoto elektrochemického systému, které byly použity v našem výzkumu, se bude věnovat podrobněji tato část práce. Součástí praktické části bude pak také část o možnostech využití znalostí získaných při studiu akumulátorů Li-S v dalším z post-lithno iontových systémů a to v akumulátorech Na-ion.

5.1 Studie vlivu použitého uhlíkového aditiva na elektrochemické vlastnosti Li-S akumulátoru

Katoda akumulátorů Li-S je složena vždy ze samotného aktivního materiálu, kterým je v případě Li-S akumulátorů síra, přísady zvyšující vodivost elektrody, kterou je nejčastěji uhlík a pojiva, které zaručuje stabilitu elektrody, jak z pohledu jednotlivých částic mezi sebou, tak z pohledu dobré soudržnosti aktivní hmoty s proudovým kolektorem. Tato část práce je tak zaměřena na zjištění vlivu vybraného uhlíkového materiálu na výsledné elektrochemické vlastnosti vytvořeného článku Li-S.

Pro tuto studii byly vybrány různé typy uhlíkových materiálů s rozdílnou velikostí částic, různým měrným povrchem a velikostí pórů (tato data byla převzata z technických listů výrobců těchto materiálů). Jednalo se uhlík Super P, Black pearl 2000 (BP2000), Heraeus HG3, Heraeus LD2N a Heraeus HD3. Popis jednotlivých materiálů a jejich vlastností je uveden v Tab. 2. Hodnoty uvedené v závorce odpovídají nejčastěji se vyskytující velikosti pórů.

Byla vytvořena série elektrod, přičemž jejich složení bylo 60% síry, 30% uhlíkového materiálu a 10% pojiva PVDF (Polyvinylidenfluorid). Jako základní elektroda byla zvolena elektroda obsahující síru 60%, Super P 30% a pojivo PVDF 10%. Další elektrody obsahovaly krom uhlíku Super P také přídavný uhlík, přičemž poměr jednotlivých materiálů v elektrodě byl síra 60%, Super P 10%, přídavný uhlík 20% a pojivo PVDF 10%. V prvním kroku bylo rozpuštěno PVDF v NMP (N-Methyl-2-pyrrolidon) a následovně byla přidána směs síry a zvoleného uhlíkového materiálu, předem společně rozemletá v planetovém mlýnu. Výsledná pasta byla pomocí magnetické míchačky míchána po dobu 24 hodin a následně nanesena na hliníkovou folii pomocí nanášecí tyče. Výsledná tloušťka vrstvy po nanesení byla 200 μm, přičemž byla takto nanesená vrstva následně vysušena při teplotě 60°C. Z takto nanesené vrstvy byly následně vyseknuty elektrody o průměru 18 mm a následně zalisovány tlakem 300 kg/cm^2. Elektrody byly následně dosušeny ve vakuu a vloženy do rukavicového boxu

Jacomex s argonovou atmosférou. Elektrody byly následně vloženy do elektrochemické testovací cely El-Cell© ECC-STD. Jako separátor bylo využito skelné vlákno a jako proti elektroda kovové lithium. Jako elektrolyt byla použita směs DME:DOL (1,2-Dimethoxyethane:1,3-dioxolane) v objemovém poměru 2:1, v níž byly rozpuštěny lithné soli dusičnan lithný ($LiNO_3$) a LiTFSI (lithium bistrifluoromethylsulfonyl imide) v koncentraci 0,25 mol/l $LiNO_3$ a 0,75 mol/l LiTFSI.

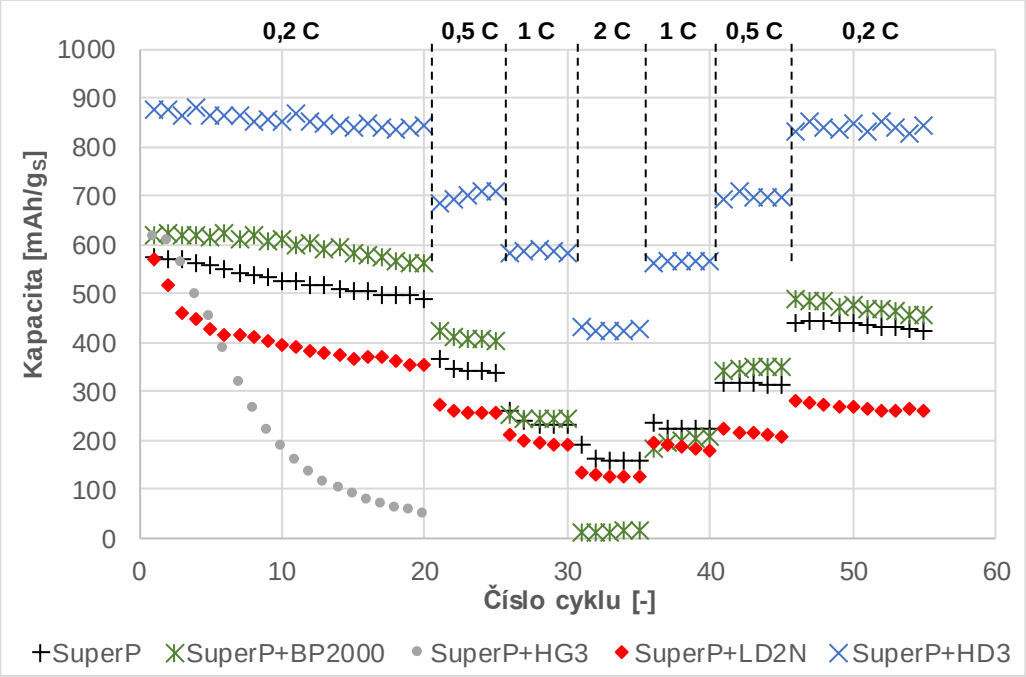
Tab. 2: Popis pro přípravu elektrod použitých uhlíkových materiálů

Název	Super P	BP2000	HG3	LD2N	HD3
Velikost částic [µm]	0,04	1000	4	0,2-10	0,5-4
Měrný povrch (BET) [m^2/g]	62	1500	57	55-60	529
Velikost pórů [µm]		0.0086	0.05-1	0.005-1 (0,02 – 0,7)	0.06-1 (0,1 – 0,4)

Vytvořené testovací elektrochemické cely byly připojeny k potenciostatu Biologic VMP3 a následně bylo zahájeno elektrochemické měření. V prvním kroku byly provedeny první dva cykly pro určení kapacity v potenciálovém okně od 1,6 V do 2,8 V. Toto potenciálové okno bylo zvoleno pro vytvoření kvalitní SEI na lithiové anodě při rozkladu lithné soli $LiNO_3$ při nízkém potenciálu [95]. Po těchto dvou cyklech následovalo dlouhodobé cyklování v potenciálovém okně od 1,8 V do 2,8 V při různém zatížení od 0,2 C po dobu prvních dvaceti cyklů přes 0,5 C, 1 C a 2 C. Použitá zátěž byla následně snižována se stejným krokem, až po 0,2 C. Menší rozsah potenciálového okna byl zvolen za účelem zvýšení stability elektrod při dlouhodobém cyklování. Jako označení elektrod v následujícím textu budou použity názvy jednotlivých uhlíkových materiálů v elektrodách použitých, tedy Super P pro referenční vzorek elektrody, Super P+LD2N, Super P+HD3, Super P+HG3 a Super P+BP2000 pro další testované vzorky.

Výsledné kapacity dosažené u všech testovaných elektrod vztažené na hmotnost aktivního materiálu, tedy síry při jednotlivých zatíženích, je zobrazeno na Obr. 26. Jak je z grafu patrné, nejmenší stability během cyklování dosahovala elektroda využívající kombinaci uhlíků Super P+HG3, která byla následně po dvaceti cyklech odpojena. Tato elektroda během prvních dvaceti cyklů ztratila 91,9% své původní kapacity. Další elektrodou, u které byl zaznamenaný výrazný pokles kapacity, byla elektroda s kombinací uhlíků Super P+LD2N, přičemž k největšímu poklesu došlo během prvních šesti cyklů a následně se rychlost poklesu kapacity snížila. Během prvních dvaceti cyklů proudem 0,2 C tak poklesla kapacity u elektrody Super P+LD2N o 38% a pokles kapacity během celého cyklování činil 54,4%. Referenční elektroda, využívající jako zvodivující uhlík jen Super P, dosahovala v prvním cyklu dlouhodobého cyklování při různém zatížení obdobných kapacit, jako dosahovaly elektrody Super P+LD2N nebo Super P+HD2. Pokles kapacity u této elektrody byl však znatelně menší, kdy během prvních dvaceti cyklů proudem 0,2 C poklesla kapacita o 15,1% a během celého cyklování pak o 26,3%. Elektroda obsahující kombinaci uhlíků Super P+BP2000 dosahovala asi o 50 mAh/g_S (jednotka mAh/g_S znamená kapacitu vztaženou

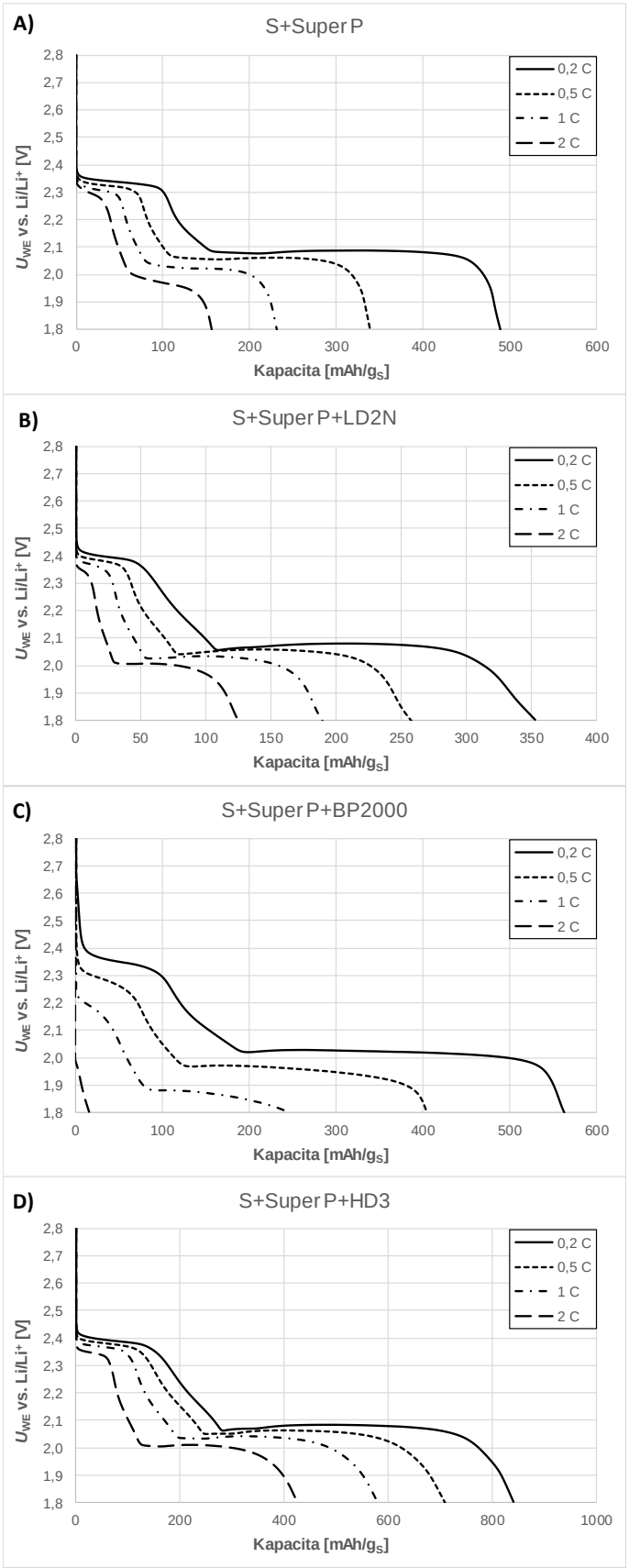
na gram síry v elektrodě) vyšších kapacit v prvních cyklech než elektroda referenční (elektroda se Super P). Tato kombinace uhlíkových materiálů se také chovala stabilněji při cyklování proudem 0,2 C, kdy během prvních dvaceti cyklů došlo k poklesu kapacity o 8,7%. V případě poklesu kapacity během celého cyklování byl výsledný pokles o 26,4% u elektrody Super P+BP2000 takřka totožný s výsledkem standardní elektrody se Super P. Elektroda Super P+PB2000 byla taky poměrně nestabilní při vysokém zatížení, kdy při cyklování proudem 2 C poklesla její kapacita takřka k nule. Nejvyšších kapacit při jakémkoli zatížení a nejvyšší stabilitu vykazovala elektroda Super P+HD3. Kapacita této elektrody se při cyklování proudem 0,2 C pohybovala okolo 870 mAh/gS a během prvních dvaceti cyklů došlo k poklesu pouze o 3,8%. Na konci celého cyklování této elektrody činil pokles kapacity 4%.



Obr. 26: Porovnání všech typů testovaných elektrod s různými typy uhlíků během dlouhodobého cyklování při různém zatížení [96]

Na Obr. 27 jsou zobrazeny vybíjecí charakteristiky elektrod Super P, Super P+LD2N, Super P+HD3 a Super P+BP2000 při posledním cyklu na jednotlivých zátěžích. V případě elektrody s uhlíkem Super P (Obr. 27-A) jsou jasně patrná pro síru typická dvě vybíjecí plata, přičemž horní je při potenciálu přibližně 2,34 V a druhé těsně pod úrovní 2,1 V proti lithiu. S rostoucím zatížením je vidět kromě poklesu kapacity také pokles potenciálu obou těchto vybíjecích plat. Můžeme pak vidět, že při zatížení 2 C poklesl potenciál horního vybíjecího plata zhruba na 2,3 V a potenciál spodního vybíjecího plata na 1,97 V. V případě elektrody Super P+LD2N (Obr. 27-B) vidíme, že kapacita i při malé zátěži je velmi malá, což koresponduje s daty z dlouhodobého cyklování a také můžeme vidět, že potenciál horního vybíjecího plata je na úrovni 2,4 V a potenciál spodního plata těsně pod úrovní 2,1 V. Při nejvyšší zátěži 2 C pak můžeme vidět, že potenciál horního vybíjecího plata poklesl na úroveň 2,34 V proti lithiu, tedy stejnou hodnotu jako v případě elektrody se Super P při

zatížení 0,2 C. Kapacita na tomto potenciálu byla však velice malá. Potenciál dolního vybíjecího plata pak zůstal těsně nad hranicí 2 V proti lithiu. Z uvedených výsledků je patrné, že elektroda během prvních několika cyklů ztratí velkou část síry, kterou obsahuje a tak poklesne její kapacita, ale zbylá síra, pravděpodobně vázaná v pórech, je poměrně stabilní a dobře zvodivěná, takže nedochází k tak velkému poklesu potenciálu. Naproti tomu u elektrody obsahující kombinaci Super P+BP2000 došlo k rapidnímu poklesu kapacity i potenciálu. Při nejmenším zatížení byl potenciál horního vybíjecího plata na úrovni 2,35 V a dolního na úrovni 2,03 V proti lithiu. Při nejvyšším zatížení pak došlo k absolutnímu zániku obou vybíjecích plat. Poslední a nejstabilnější elektrodou je elektroda obsahující Super P+HD3 u níž při nejmenším zatížení horní vybíjecí plato dosahovalo potenciálu 2,39 V a dolní pak potenciál těsně pod 2,1 V. Při nejvyšším zatíží, byla hodnota horního vybíjecího plata na úrovni 2,35 V a dolního vybíjecího plata pak těsně nad úrovní 2 V.



Obr. 27: Porovnání Vybíjecích charakteristik při posledním cyklu na jednotlivých zatíženích: A) Super P, B) Super P+LD2N, C) Super P+BP2000, D) Super P+HD3

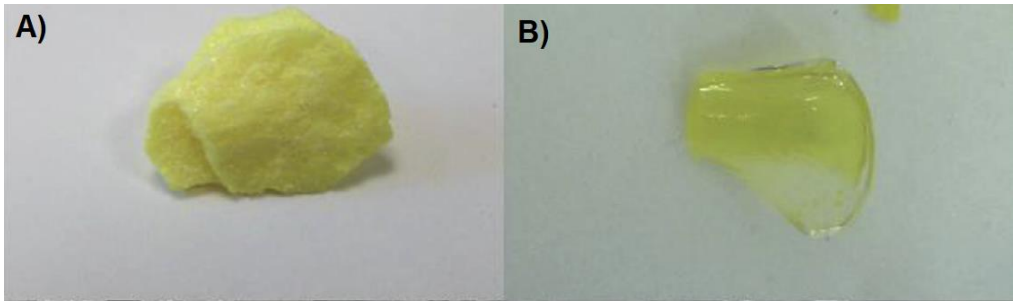
Zhodnocení kapitoly

Z výsledných dat vyplývá, že vliv použitého uhlíku na elektrochemické vlastnosti Li-S akumulátoru je značný a správná volba použitého uhlíkového materiálu je pro budoucí aplikaci zcela stěžejní. Z výsledků lze vyvodit, že elektroda s obsahem uhlíku HG3 s poměrně velkou velikostí částic a velkými póry nedokázala v sobě obsaženou síru udržet a tak došlo k jejímu velmi rychlému vyplavení do elektrolytu a k rapidnímu poklesu kapacity článku. To mohlo být způsobeno tím, že velké částice nedokázaly částice síry dostatečně obalit, a současně velikost pórů byla tak vysoká, že se síra, která v nich ulpěla, velmi rychle také vyplavila do elektrolytu během cyklování. U elektrody obsahující uhlík LD2N jsme mohli vidět obdobné chování a také velmi podobnou velikost částic, či takřka totožný měrný povrch, ale o něco menší velikost pórů. Z výsledku měření vyplývá, že během prvních cyklů došlo k vyplavení velkého množství síry obsažené v elektrodě a tím k rapidnímu poklesu kapacity, tento pokles se, ale na rozdíl od cely s uhlíkem HG3, po několika cyklech zpomalil. Toto zpomalení mohlo být způsobeno zachycením síry v menších pórech uhlíku HG3 a tím zamezením jejího dalšího vyplavování ze struktury elektrody. Elektroda využívající uhlík BP2000 se během cyklování chovala velmi stabilně, až na vybíjení proudem 2 C. Z porovnání vybíjecích charakteristik vyplývá, že při vyšším zatížením nebyla elektroda s uhlíkem BP2000 schopná vydat náboj v sobě obsažený, což souvisí s nedostatečným zvodivujícím účinkem. V případě elektrody, která obsahovala uhlík HD3, byly dosaženy poměrně stabilní a vysoké hodnoty kapacity, což bylo nejspíše způsobeno lepším obalením částic síry tímto uhlíkem, který měl menší velikost částic a větší měrný povrch než uhlíky LD2N a HG3 a současně nejčastější velikost pórů se pohybovala mezi 0,1 – 0,4 μm (viz Tab. 2). Tím bylo dosaženo dobrého obalení částic síry a nejspíše jejího stabilního zachycení v pórech uhlíkového materiálu, což vedlo k dobrému zvodivění a současně dobrému uzavření v elektrolytu rozpuštěné síry ve struktuře elektrody.

5.2 Modifikace elektrod pomocí kryogenního mletí síry

Jednou ze zajímavých vlastností síry je to, že se jedná o prvek, který se hned po uhlíku vyskytuje v největším počtu alotrop, kterých je více než 30 [55]. Nejčastěji se vyskytující formou, a také v článcích o Li-S akumulátorech nejvíce zmiňovanou, je takzvaná cyklo-S_8 síra. Toto velké množství forem síry otvírá další možnosti výzkumu, byť je většina z těchto forem nestabilní. Tato část práce je tak zaměřena na změnu vlastností samotné síry a pozorování vlivu této změny na elektrochemické vlastnosti výsledné elektrody s takto modifikovanou sírou.

Cílem prvního kroku přípravy elektrochemického článku byla samotná příprava upravené síry, v tomto případě sirného skla. V prvním kroku tak byla čistá síra umístěna do ampulky z křemenného skla a následně vakuována na 10^{-3} Pa a zatěsněna. Takto v ampulce uzavřená síra byla ohřáta na teplotu 800°C po dobu 24 hodin a následně ponořena do studené vody. Takto vzniklá amorfní síra byla následně kryogenně rozmílána v kryogenním mlýnu 6750EFM Freezer/Mill v polykarbonátové misce naplněné tekutým dusíkem. Díky kryogennímu mletí nedochází k vytváření shluků síry, což je způsobeno lepením jednotlivých částic síry k sobě a současně nízká teplota zabraňuje změně struktury síry z amorfní zpět na cyklo-S_8 síru. Na Obr. 28 pak je pak zobrazena částice čisté síry a síry po roztavení a prudkém zchlazení. Jak je z obrázku patrné po úpravě, je síra amorfní a má formu skla [97].

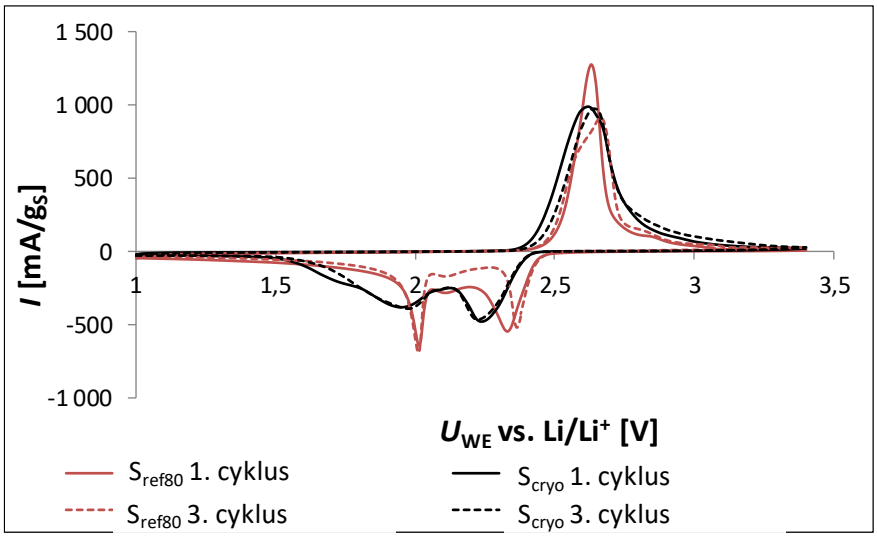


Obr. 28: Porovnání fotografií A) Čisté síry, B) amorfní Síry po roztavení a rychlém ochlazení

Potom, co byla tímto způsobem připravena amorfní síra, bylo přistoupeno k přípravě elektrod. Přičemž byla vytvořena sada dvou referenčních elektrod, které byly tvořeny standardní směsí síry, uhlíku Super P a pojiva PVDF. První z těchto směsí obsahovala 60% síry, 30% uhlíku Super P a 10% pojiva PVDF. Tato směs byla označena zkratkou S_{ref60}. Druhá z referenčních směsí byla tvořena 80% síry, 10% uhlíku Super P a 10% pojiva PVDF. Tato směs byla označena zkratkou S_{ref80}. Jako rozpouštědlo u obou směsí bylo použito NMP a k promíchání docházelo pomocí míchání na magnetických míchačkách po dobu 24 hodin. Výsledné pasty byly následně naneseny za pomocí nanášecí tyče na Al folii. Tloušťka nanesené vrstvy byla 200 μm. Vytvořené vrstvy byly následně vysoušeny při teplotě 60°C po dobu 24 hodin. Po vysoušení byly z obou vrstev vyseknuty elektrody a následně zalisovány tlakem 500 kg/cm^2 . Takto vytvořené elektrody označené dle vzorků S_{ref60} a S_{ref80} byly následně vloženy do rukavicového boxu s argonovou atmosférou a tam opětovně přesušeny ve vakuu a následně při 60°C v sušárně boxu. Následně byla vytvořena sada elektrod

obsahujících kryogenně rozemletou síru. Elektrody s touto sírou budou dále v textu označovány jako S_{cryo}. Prášek vzniklý rozemletím amorfní síry v tekutém dusíku byl skladován při -18°C a byl smíchán s uhlíkem super P a pojivem PVDF. Poměr jednotlivých materiálů byl u těchto elektrod 80% kryogenně mleté síry, 10% Super P a 10% PVDF. Jako rozpouštědlo bylo opětovně použito NMP. K míchání pasty docházelo na magnetické míchačce za teploty blízké 0°C po dobu 24 hodin. Výsledná pasta byla také nanesena na Al folii pomocí nanášecí tyče, přičemž tloušťka vrstvy před vysušením byla 200 µm. Sušení nanesené pasty probíhalo ve vakuu po dobu 24 hodin. Následně byly z takto vytvořené vrstvy vyseknuty elektrody s průměrem 18 mm a zalisovány tlakem 500 kg/cm^2. Pak byly takto vytvořené elektrody vloženy do rukavicového boxu a skladovány v lednici při teplotě 5°C.

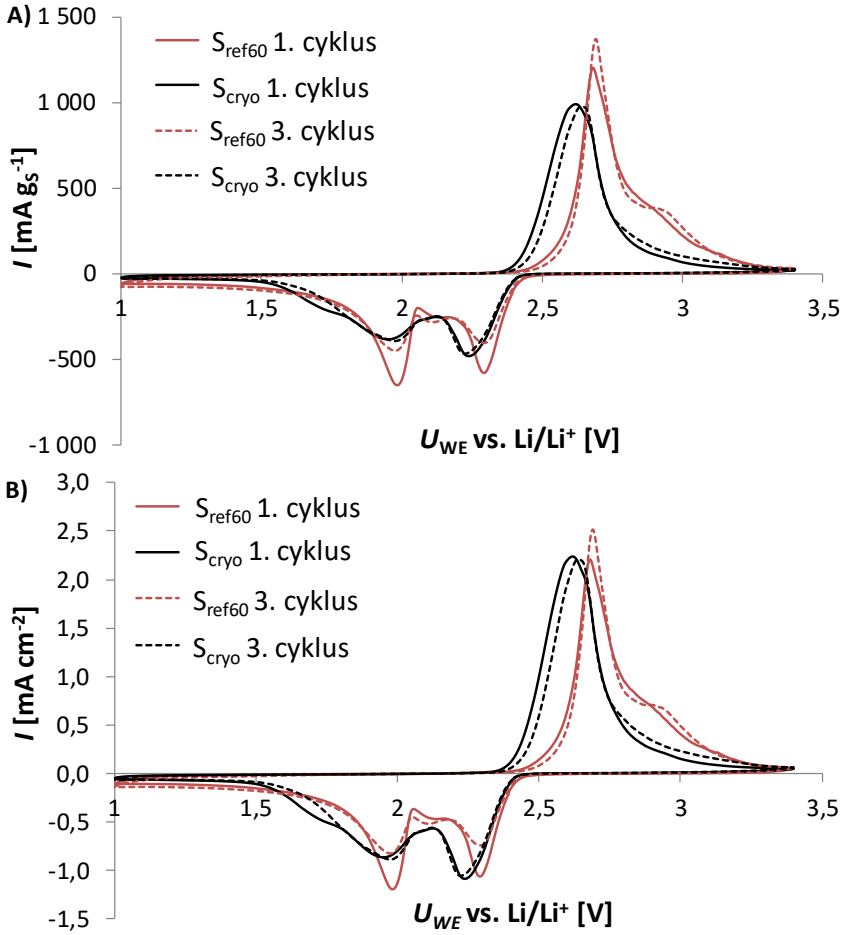
Dalším krokem byla samotná elektrochemická charakterizace vytvořených katodových materiálů. Vytvořené elektrody byly vloženy do elektrochemických testovacích cell El-Cell© ECC-STD. Jako separátor bylo použito skelné vlákno, které bylo napuštěno elektrolytem DME:DOL (2:1 obj.) - 0,25 mol/l $LiNO_3$ + 0,7 mol/l LiTFSI. Jako protielektroda bylo použito kovové lithium. V prvním kroku byly elektrody testovány pomocí cyklické voltametrie v potenciálovém okně od 1,0 do 3,4 V proti lithiu, při rychlosti skenu 0,1 mV/s. Porovnání cyklických voltametrií elektrody S_{cryo} a referenční elektrody s 80% síry S_{ref80} je zobrazeno na Obr. 29. Obě elektrody vykazovali podobné chování, kdy byl jednoznačně patrný jeden velký anodický pík na úrovni 2,6 V proti lithiu a pak dva katodické píky na úrovni 2,0 V a 2,4 V proti lithiu, které odpovídají redukci vyšších (Li_2S_8, Li_2S_6) a nižších polysulfidů (Li_2S_4, Li_2S_2). Jak je z porovnání dále patrné, v prvním cyklu dosahovala elektroda S_{ref80} vyšší aktivity, avšak ve třetím cyklu byla tato aktivita značně menší a to především u anodického písku a vyššího katodického píku, přičemž aktivita elektrody S_{cryo}, zůstala takřka nezměněná.



Obr. 29: Porovnání prvního a třetího cyklu cyklické voltametrie u elektrod S_{cryo} a S_{ref80}, použitá rychlostí skenu 0,1 mV/s [97]

Na Obr. 30 můžeme vidět porovnání průběhů cyklické voltametrie u vzorku S_{cryo} a S_{ref60}, přičemž na Obr. 30-A je proud vztažen na hmotnost síry v elektrodě a na Obr. 30-B je proud vztažen na cm^2 plochy elektrody. Průběh cyklické voltametrie u elektrody S_{ref60}

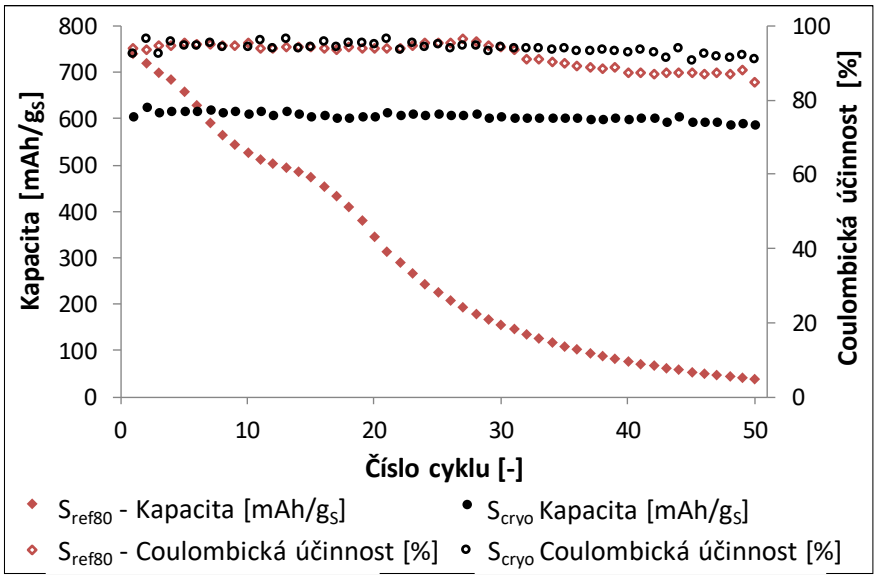
je velmi podobný průběhu u elektrody S_{ref80}, přičemž proudová odezva v prvním cyklu je větší než u elektrody S_{cryo}, avšak při třetím cyklu jsou především katodické píky na 2 a 2,4 V proti lithiu menší a srovnatelné s velikostí píků elektrody S_{cryo}, u které mezi prvním a třetím cyklem nedošlo k žádné větší změně ve velikosti a tvaru píků. Když pak porovnáme průběhy získaných voltamogramů elektrod S_{cryo} a S_{ref60}, u kterých byl proud vztažen na cm^2 plochy elektrody, vidíme, že velikost píků v prvním cyklu je pro obě elektrody prakticky totožná a díky vyšší stabilitě elektrody S_{cryo} jsou píky oproti elektrodě S_{ref60} větší. Z výsledku lze odvodit, že elektroda se chová stabilněji a byť využití elektrochemické aktivity síry je horší, tak díky vyššímu obsahu síry v elektrodě (80% místo 60%) je proudová odezva vztažená na plochu elektrody větší.



Obr. 30: Porovnání prvního a třetího cyklu cyklické voltametrie u elektrod S_{cryo} a S_{ref60}; A) proud vztažený k hmotnosti S, B) proud na cm^2 elektrody, použitá rychlostí skenu 0,1 mV/s [97]

Po cyklické voltametrii následovalo cyklování po dobu 50 cyklů proudem 0,2 C, který byl určen pomocí prvních dvou cyklů pro určení kapacity proudem 0,1 C (za předpokladu, že kapacita elektrody bude 1200 mAh/g_S). Cyklování probíhalo v potenciálovém okně od 1,5 V do 3,0 V proti lithiu. Jak je z Obr. 31 patrné, během 50. cyklů proudem 0,2 C byla elektroda S_{cryo} mnohonásobně stabilnější než elektroda S_{ref80}. Na začátku cyklování sice dosahovala elektroda S_{cryo} nižší kapacity než elektroda S_{ref80} (606,1 mAh/g_S proti

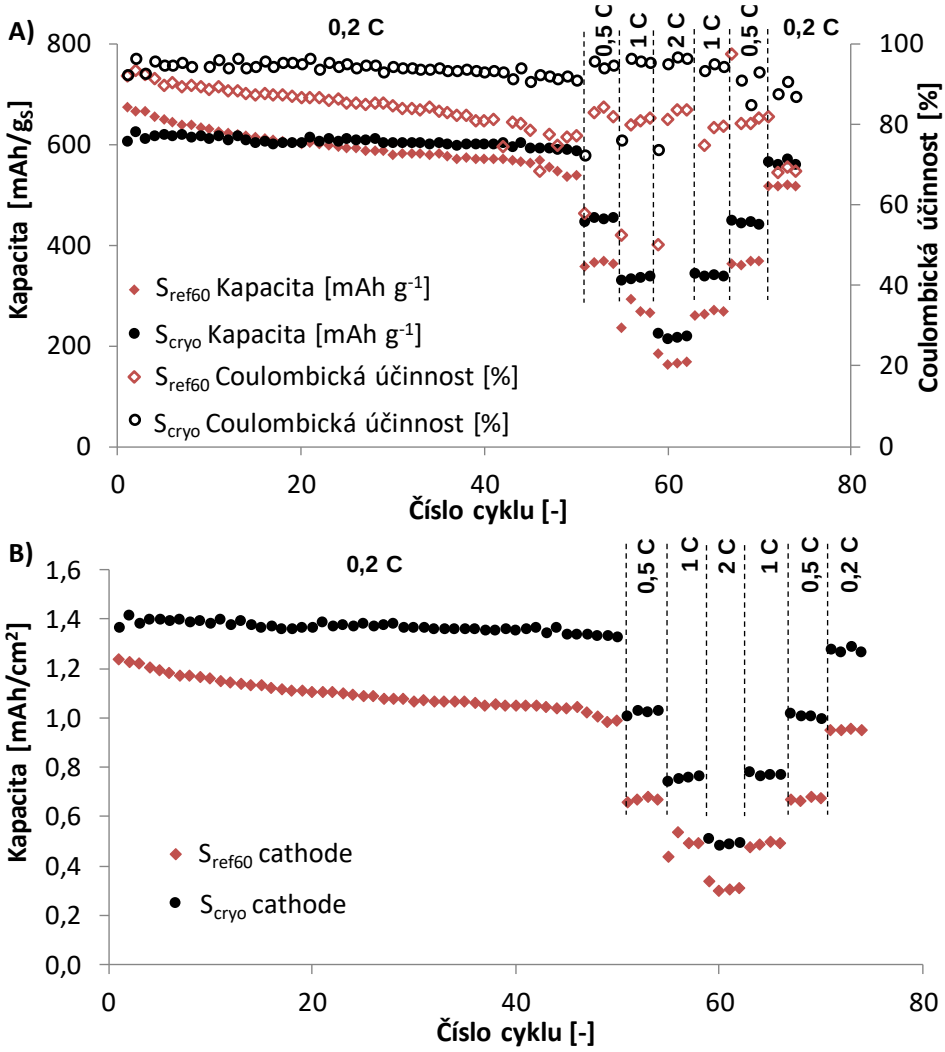
741,7 mAh/g_S), avšak díky rapidnímu poklesu kapacity elektrody S_{ref80} byla po sedmi cyklech kapacita elektrody S_{cryo} již po zbytek cyklování vyšší. Celkový pokles kapacity během těchto 50. cyklů byl pro elektrodu S_{cryo} roven 3% a v případě elektrody S_{ref80} to bylo celých 95%. Tento nízký pokles kapacity u elektrody S_{cryo}, vezmeme-li v potaz skutečnost, že obsahuje 80% síry, je velmi dobrý a předčí i výsledky publikované s 70% síry v elektrodě [98] [99].



Obr. 31: Porovnání kapacity a coulombické účinnosti elektrod S_{cryo} a S_{ref80} během 50 cyklů proudem 0,2 C [97]

Na Obr. 32-A je pak zobrazeno porovnání kompletního cyklování, včetně cyklování při vyšších zátěžích do 2 C u elektrod S_{cryo} a S_{ref60}. Přičemž Obr. 32–B zobrazuje kapacitu vztaženou na cm^2 elektrody. Z průběhu kapacity elektrody S_{ref60} během první části cyklování proudem 0,2 C je patrné, že při snížení obsahu síry z 80% na 60% došlo k zlepšení stability elektrody při cyklování. Elektroda S_{ref60} se během prvních 50 cyklů proudem 0,2 C chovala podstatně stabilněji než elektroda S_{ref80}. V porovnání s elektrodou S_{cryo} byla však elektroda S_{ref60} méně stabilní a dosahovala menších kapacit při vyšším zatížení. Při zatížení proudem 0,5 C byla kapacita elektrody S_{cryo} v posledním cyklu tohoto zatížení rovna 454,8 mAh/g_S a v případě elektrody S_{ref60} byla dosažena kapacita 363,7 mAh/g_S. Při zatížení proudem 1 C pak byla u elektrody S_{cryo} dosažena kapacita 337,6 mAh/g_S a u elektrody S_{ref60} pak 266,5 mAh/g_S. Při nejvyšším testovaném zatížení 2 C došlo k poklesu kapacity elektrody S_{cryo} na 218,8 mAh/g_S v posledním cyklu a u elektrody S_{ref60} na 167,8 mAh/g_S. Celkový pokles kapacity během kompletního cyklování byl v případě elektrody S_{cryo} 7,6% a v případě elektrody S_{ref60} byl celkový pokles kapacity během cyklování 23,2%. Dalším rozdílem mezi elektrodou S_{cryo} a S_{ref60} byla vyšší dosažená Coulombická účinnost u elektrody. Jak již bylo zmíněno v předchozím textu, na Obr. 32–B je zobrazena kapacita během cyklování pro elektrody S_{cryo} a S_{ref60}. Z prezentovaných dat je jasně patrný vliv vyššího obsahu síry v elektrodě S_{cryo}, kdy ma tato elektroda v prvním cyklu kapacitu 606,1 mAh/g_S a v případě elektrody S_{ref60} bylo dosaženo v prvním cyklu kapacity 674,6 mAh/g_S. Avšak při porovnání kapacity vztažené na cm^2 elektrody je patrné, že elektroda S_{cryo} dosahuje vyšší kapacity 1,369 mAh/cm^2 v porovnání s klasickou elektrodou S_{ref60}, která v prvním cyklu dosáhla

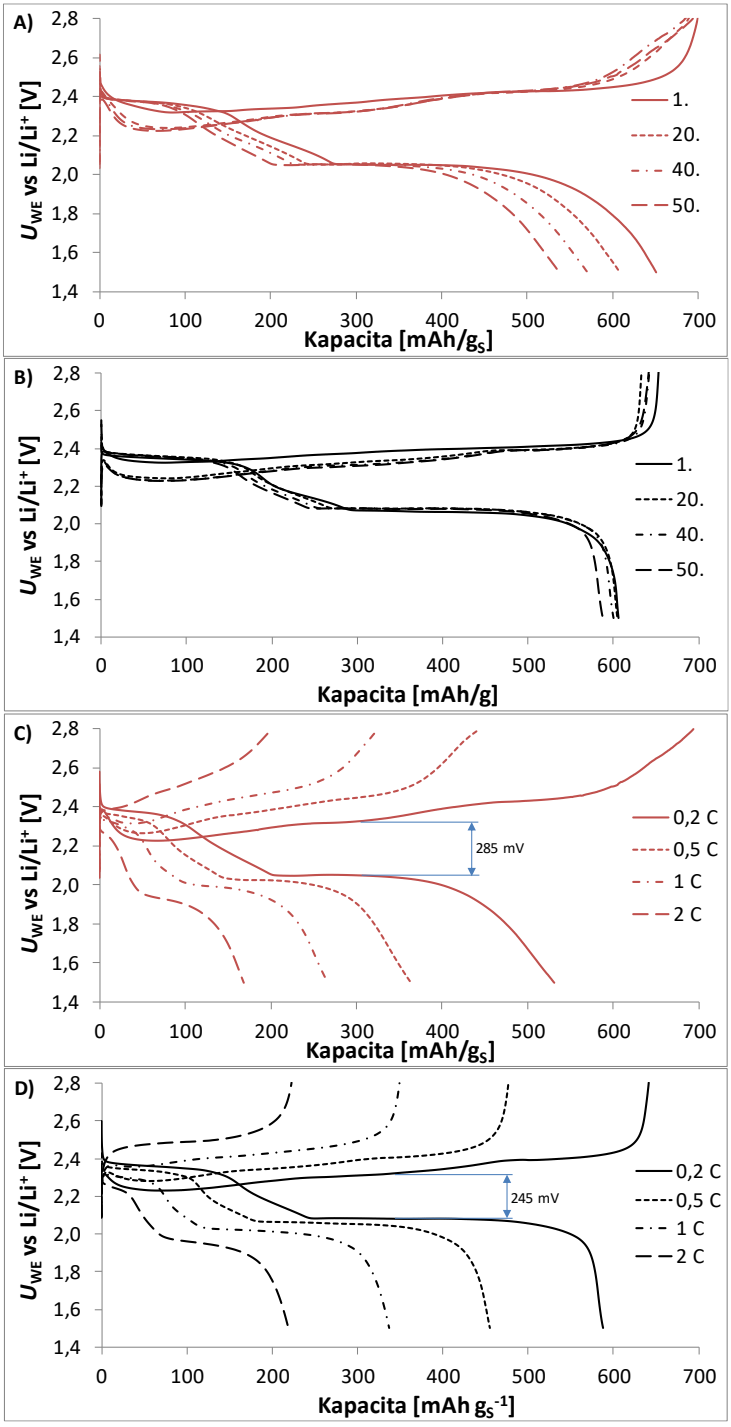
kapacity 1,238 mAh/cm^2. Díky vyššímu obsahu síry v elektrodě Obr. 32–B je tak možné dosáhnout vyšší kapacity vztažené na cm^2 elektrody. S rostoucím počtem cyklů pak u elektrody S_{ref60} dochází k poklesu kapacity a rozdíl dosažených kapacit se dále prohlubuje.



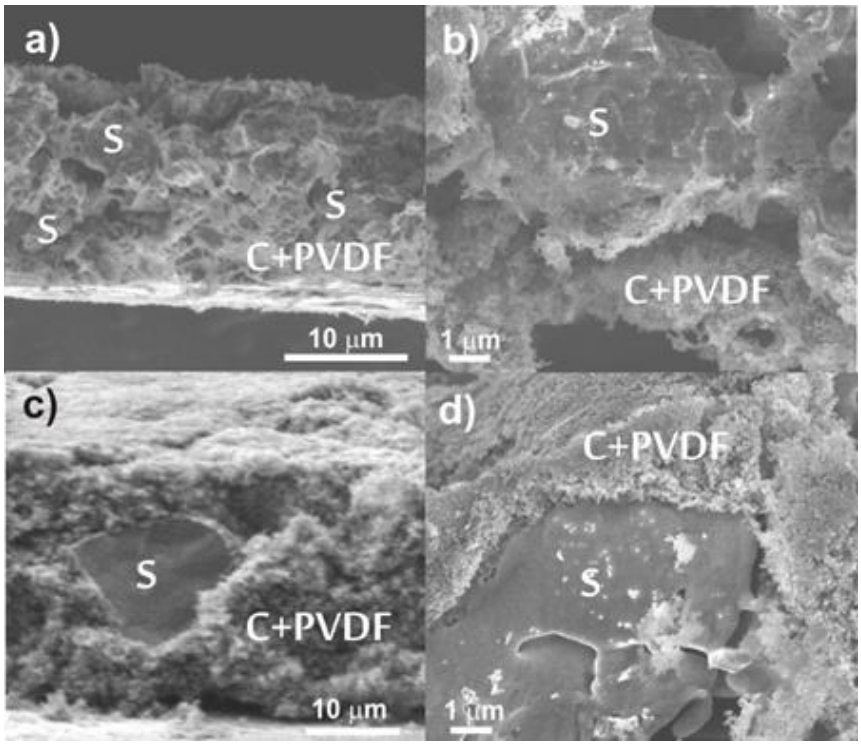
Obr. 32: Porovnání kapacity a coulombické účinnosti elektrod S_{cryo} a S_{ref60} během dlouhodobého cyklování při různém zatížení; A) kapacita vztažená na hmotnost síry, B) Kapacita vztažená na cm^2 elektrody [97]

Na Obr. 33 pak můžeme vidět porovnání vybíjecích a nabíjecích charakteristik během 50. cyklů proudem 0,2 C elektrod S_{ref60} (Obr. 33-A) a S_{cryo} (Obr. 33-B) a také vybíjecí a nabíjecí charakteristiky elektrod S_{ref60} (Obr. 33-C) a S_{cryo} (Obr. 33-D) při různém zatížení. Pakliže porovnáme vybíjecí charakteristiky mezi prvním a 50. cyklem u elektrody S_{ref60} (Obr. 33-A) a S_{cryo} (Obr. 33-B) vidíme, že u elektrody S_{cryo} je druhé vybíjecí plato na úrovni 2 V poměrně stabilní a pak dochází k rychlému poklesu, avšak v případě elektrody je pokles pozvolnější, takže prodleva na vyšším potenciálu je kratší. Dále je jasně patrný malý pokles kapacity v případě elektrody S_{cryo} a především malý posun přechodu mezi horním a dolním vybíjecím platem, který souvisí s vyplavováním rozpustných polysulfidů z elektrody. Z výsledku je pak patrné, že u elektrody S_{cryo} nedochází k rychlému vyplavování polysulfidů ze struktury elektrody. Porovnáme-li blíže nabíjecí a vybíjecí charakteristiky elektrod S_{ref60}

(Obr. 33-C) a S_{cryo} (Obr. 33-D) při různém zatížení od 0,2 C do 2 C, vidíme, že při nejmenším zatížení 0,2 C je rozdíl potenciálu mezi nabíjecím a vybíjecím platem v 60% celkové vybíjecí kapacity roven 245 mV u elektrody S_{cryo}, avšak u elektrody S_{ref60} je tento rozdíl 285 mV, což snižuje celkovou účinnost. Elektroda S_{cryo} si s rostoucím zatížením drží stále poměrně stabilní potenciál na dolním vybíjecím platě a v případě horního vybíjecího plata na úrovni 2,4 V proti lithiu, pak při zatížení 2 V u elektrody S_{ref60} došlo takřka k jeho zániku, kdežto u elektrody S_{cryo} je stále dobře patrné.



Obr. 33: Porovnání vybíjecích a nabíjecích charakteristik elektrod S_{cryo} a S_{ref60}; A, B) během prvních 50 cyklů proudem 0,2 C, C, D) při jednotlivých zatíženích [97]



Obr. 34: Průřez skrz aktivní hmotu elektrody pořízený pomocí SEM elektroda S_{cryo} (a, b) a elektrody R_{ef60} (c, d)

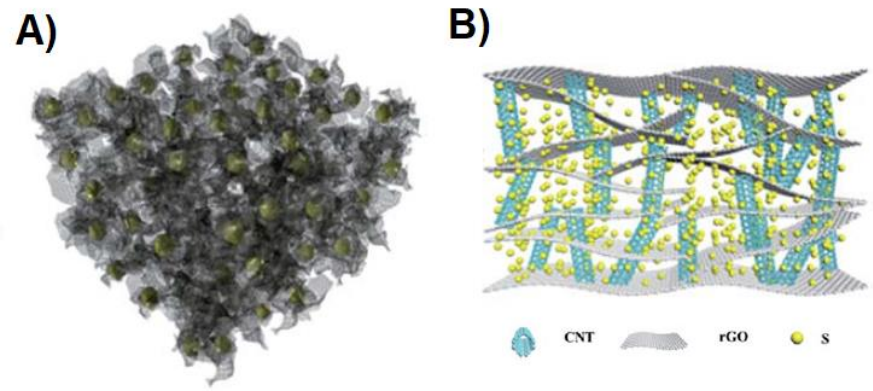
Na závěr byly nasnímány průřezy elektrodou S_{cryo} a S_{ref60} pomocí elektronového mikroskopu viz Obr. 34. Tloušťka elektrod je téměř totožná 17±2 μm u elektrody S_{cryo} a 21±2 μm u elektrody S_{ref60}. Drobný rozdíl v tloušťce může být způsoben snížením množství vysoce porézního uhlíku z 30% u elektrody S_{ref60} na 10% u elektrody S_{cryo}. Elektroda S_{cryo} v zobrazované oblasti obsahovala několik menších částic síry o velikosti 2-3 μm, které byly poměrně dobře obaleny uhlíkem (Obr. 34.-a, b). Elektroda S_{ref60} pak obsahuje poměrně masivní kousek síry, což v kombinaci se špatnou vodivostí síry může vést k horšímu využití celého objemu částice.

Zhodnocení kapitoly

Z dosažených výsledků je jasně patrné, že změna struktury síry na amorfní během přípravy elektrod jednoznačně zlepšuje elektrochemické charakteristiky výsledné elektrody S_{cryo}. Díky skelné struktuře síry bylo možné dosáhnout menší velikost částic síry, které se k sobě vzájemně nelepí při zpracování a lepší distribuce těchto částic v elektrodě. Současně bylo dosaženo vyššího procentuálního zastoupení síry v elektrodě na úkor množství uhlíku, což je jednou z podmínek budoucí aplikace akumulátorů Li-S v praxi. Díky tomuto snížení množství uhlíku došlo ke snížení objemu elektrody a zvýšení množství síry na cm^2 elektrody, což vedlo, díky dobrému zvodivění jednotlivých menších částic síry, k nárůstu kapacity na cm^2 elektrody, což je opět jeden ze zásadních parametrů pro budoucí aplikaci Li-S akumulátorů v praxi. Dobré rozprostření menších částic síry v elektrodě lépe obklopených uhlíkem pak zlepšilo stabilitu elektrody z pohledu vyplavování rozpustných polysulfidů z elektrody během cyklování.

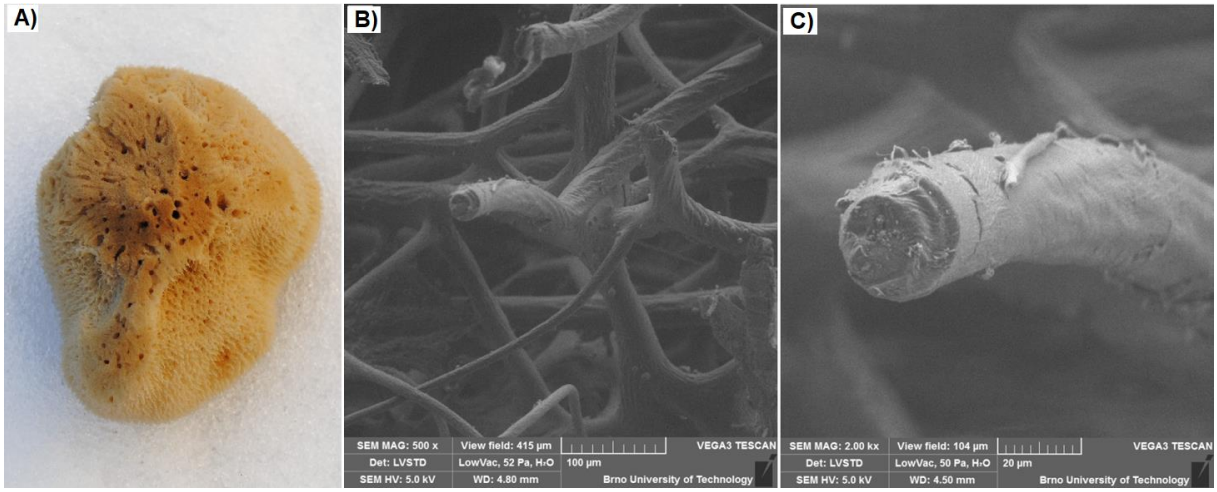
5.3 3D strukturované elektrody pro Li-S akumulátory

Jednou z možností, kterou se v současné době výzkum ubírá, je využití takzvaných 3D strukturovaných elektrod. Jedná se většinou o elektrody založené na materiálech jako je grafen, grafen oxid, redukovaný grafen oxid, uhlíkové nanotrubice či různé polymerní struktury viz Obr. 35. Díky využití těchto struktur lze dosáhnout u elektrody poměrně vysokého obsahu síry na cm^2 plochy elektrody, která díky vysoké porozitě elektrody, případně využití materiálů schopných zachycovat polysulfidy síry, dosahuje také poměrně vysoké stability při cyklování. Tato část práce je tedy zaměřená na vytvoření 3D uhlíkové struktury obsahující síru za pomocí organického materiálu [100].

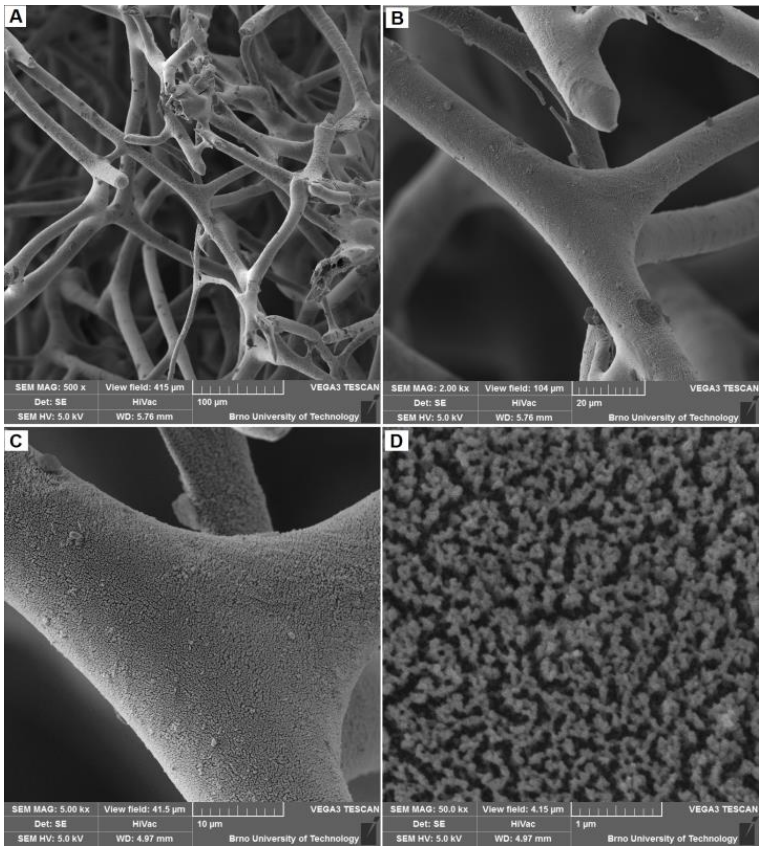


Obr. 35: Možné podoby 3D strukturovaných elektrod A) 3D dusíkem dopovaná grafenová struktura se sírou [101]; B) 3D houba složená s uhlíkových nanotrubic, redukovaného grafen oxidu a síry [102]

Jako organická matrice při vytváření uhlíkové 3D struktury posloužila mořská houba *Spongia officinalis*, která je snadno dostupná a používá se jako mořská houba do koupele. V prvním kroku byla tato houba žíhána v dusíkové atmosféře při teplotě 800°C po dobu 30 minut. Takto by organická struktura houby převedena na uhlíkovou strukturu vhodnou jako základ elektrody. Na Obr. 36 můžeme vidět samotnou houbu a pak původní strukturu houby před jejím žíháním vyfocenou pomocí environmentálního rastrovacího elektronového mikroskopu (ESEM). Je patrné, že tato houba je tvořena řadou spojených sloupců, přičemž tloušťka sloupce je přibližně 30 μm. Struktura houby po žíhání při 800°C, zachycená pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM), je zobrazena na Obr. 37. Jak je z obrázku patrné, struktura houby, tvořená řadou vzájemně propojených sloupců, zůstala zachována a došlo ke zmenšení jejího objemu. Při bližším pohledu můžeme vidět, že povrch jednotlivých sloupců je velmi porézní (Obr. 37-C), přičemž při detailním přiblížení vidíme, že struktura povrchu je tvořena řadou malých pórů o velikosti stovek nanometrů, což může být velmi dobré pro zachycení polysulfidů vznikajících během cyklování Li-S akumulátoru na povrchu této vysoce porózní struktury.



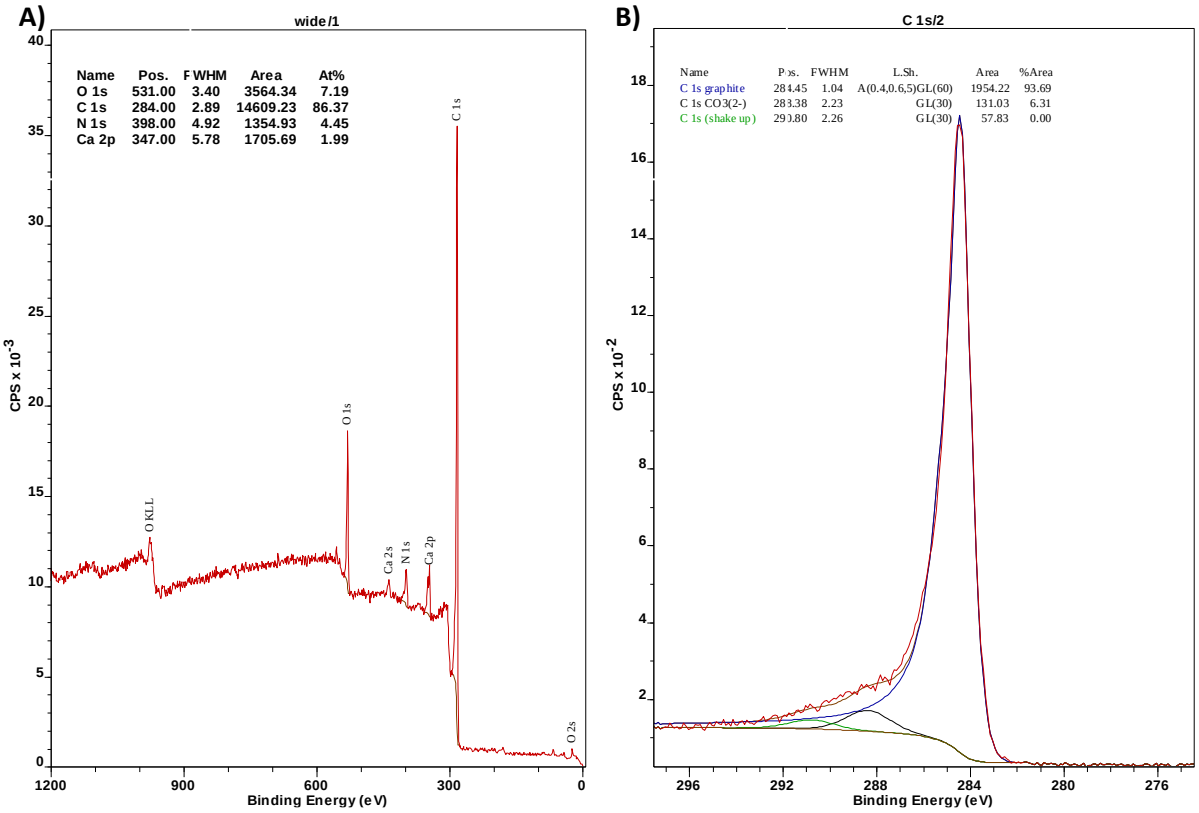
Obr. 36: Struktura houby *Spongia officinalis* před žíháním A) Houba; B) Analýza pomocí ESEM mikroskopu -zorné pole 415 µm; C) Fotka z ESEM mikroskopu - zorné pole 104 µm.



Obr. 37: SEM analýza struktury houby *Spongia officinalis* po žíhání při 800°C A) zorné pole 415 µm; B) zorné pole 104 µm; C) zorné pole 41,5 µm; D) zorné pole 4,15 µm [100].

Uhlíková struktura vzniklá po žíhání houby byla také analyzována pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS). Výsledky získané pomocí XPS jsou zobrazeny na Obr. 38. Z výsledků analýzy vyplývá, že většina materiálu je tvořena uhlíkem (86 at. %), přičemž zbytek je kyslík, dusík a vápník. Dle získaných dat víme, že došlo ke vzniku C-N vazby během procesu žíhání v dusíkové atmosféře. Přítomnost dusíku sebou přináší výhodu ve formě lepší adsorpce polysulfidů, což vede k minimalizaci ztrát síry z elektrody

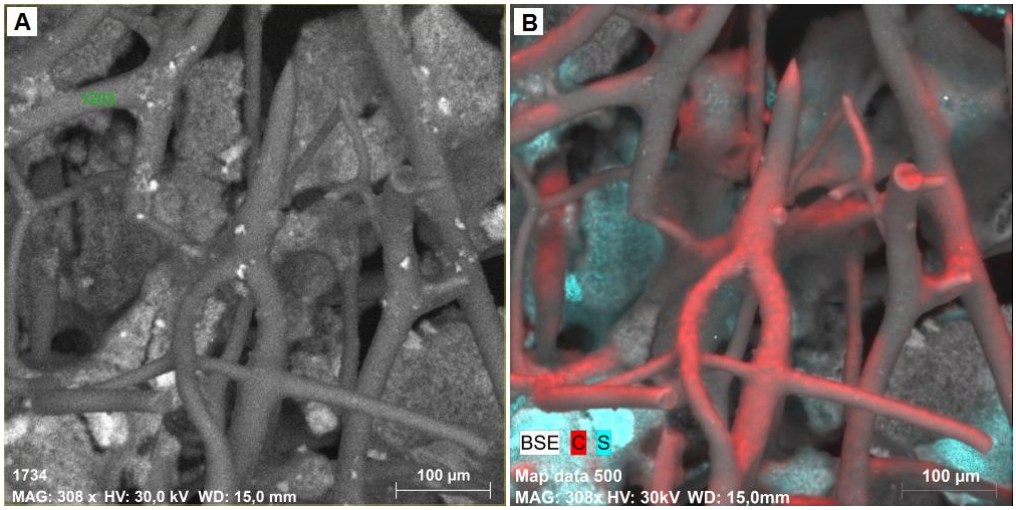
během cyklování [103]. To je způsobeno vyšší elektronegativitou dusíku v porovnání s uhlíkem [104] [105]. Z výsledků dále vyplývá, že hlavní součástí tohoto materiálu je grafit, dle přítomnosti píku okolo 284 eV.



Obr. 38: XPS analýza houby po žíhání při 800°C A) kompletní spektrum; B) detail na oblast odpovídající přítomnosti grafitu [100].

V následujícím kroku byla z houby odkrojena tenká vrstva o tloušťce 300 µm a následně z ní byla vyseknuta elektroda o poloměru 12 mm. Do této elektrody byla následně impregnována pasta tvořená 60% síry, 30% uhlíku Super P a 10% pojivem PVDF. Tato pasta byla následně nanesena na Al folii za účelem vytvoření referenční elektrody pro porovnání elektrochemických vlastností. Po vysušení obou elektrod při 60°C po dobu 24 hodin byly z klasické vrstvy vyseknuty elektrody o průměru 18 mm. Takto vytvořené elektrody byly následně zalisovány a vloženy do přechodové komory na dosušení při vakuu společně s elektrodou na bázi struktury houby. Elektrody byly v dalším kroku vloženy do elektrochemických testovacích cell El-Cell© ECC-STD. Jako separátor bylo použito skelné vlákno, které bylo napuštěno elektrolytem DME:DOL (2:1 obj.) - 0,25 mol/l $LiNO_3$ a 0,7 mol/l LiTFSI. Jako protielektroda bylo použito kovové lithium. Hmotnost síry v klasické elektrodě pak byla 1,4 mg/cm^2 a u elektrody na bázi struktury houby 4,9 mg/cm^2. Na Obr. 39 můžeme vidět snímek pastou impregnované elektrody na bázi žíhané mořské houby, získaný pomocí SEM mikroskopu a také EDS (Energiově disperzní spektroskopie) mapu rozložení jednotlivých prvků v této elektrodě. Z EDS mapy je zřejmé, že struktura mořské houby po žíhání je tvořena uhlíkem, který je v některých místech pokrytý sírou, kterou obsahovala

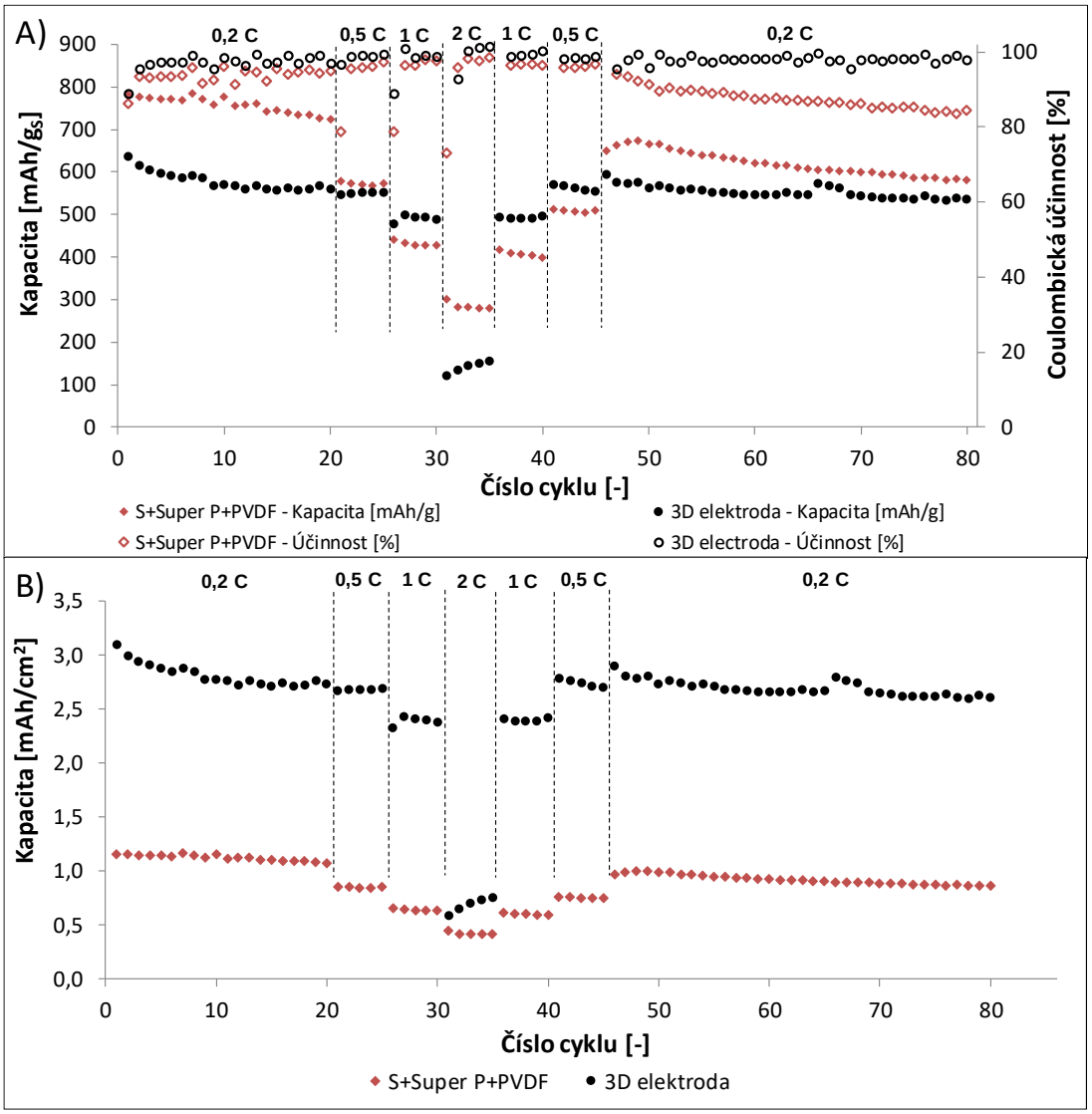
pasta, která byla do houby impregnována a také, že síra je uzavřena v prostoru mezi uhlíkovými sloupci jako v kleci.



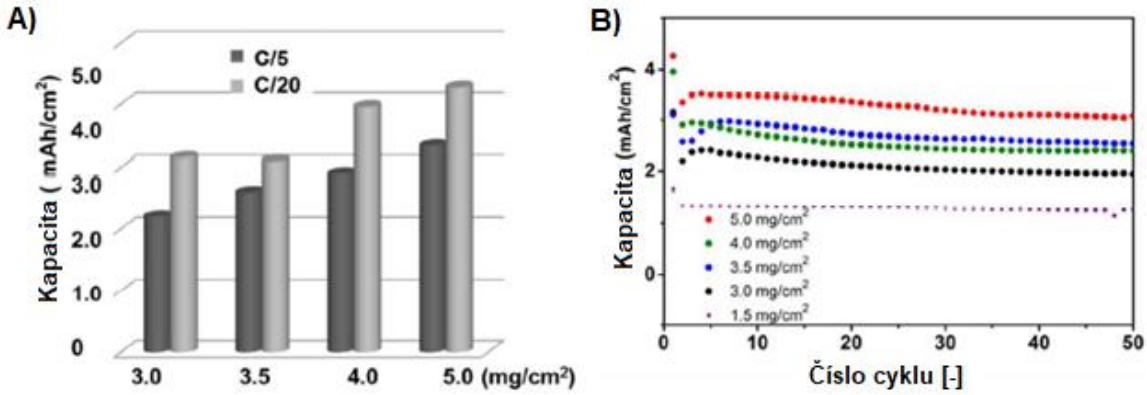
Obr. 39: A) Snímek pastou impregnované elektrody na bázi mořské houby pomocí SEM mikroskopu; B) EDS mapa rozložení jednotlivých prvků [100].

Elektrody vložené do elektrochemických testovacích cel byly v následovném kroku připojeny k potenciostatu a byla zahájena jejich elektrochemická charakterizace. Na Obr. 40 pak můžeme vidět jak kapacitu, tak coulombickou účinnost dosaženou v jednotlivých cyklech během dlouhodobého cyklování při různém zatížení (Obr. 40-A), tak dosaženou kapacitu vztaženou na cm^2 plochy elektrody během tohoto cyklování (Obr. 40-B). Z grafu je patrné, že klasická elektroda založena na S+Super P+PVDF dosahovala v prvním cyklu cyklování na 0,2 C vyšší kapacity 782 mAh/g_S než 3D strukturovaná elektroda 637 mAh/g_S. Pokles kapacity během prvních 10 cyklů proudem 0,2 C byl v případě 3D strukturované elektrody vyšší než v případě elektrody S+Super P+PVDF, avšak v následujících deseti cyklech byl pokles menší, 1,4% u 3D strukturované elektrody a 4% u elektrody S+Super P+PVDF. Při zvyšování zatížení došlo pak u 3D strukturované elektrody k poklesu o 13,3% (553 mAh/g_S) při 0,5 C a o 23,2% (490 mAh/g_S) při zatížení 1 C. U základní elektrody S+Super P+PVDF byl tento pokles větší 26,7% (574 mAh/g_S) pro 0,5 C a 45,2% (429 mAh/g_S) pro 1 C. Při nejvyšším zatížení 2 C došlo pak k většímu poklesu u 3D strukturované elektrody a to o 75% (155 mAh/g_S) a u elektrody S+Super P+PVDF k poklesu o 64% (280 mAh/g_S). Při následovném snižování zatížení se 3D strukturovaná elektroda chovala opět stabilněji a po 50 cyklech u ní došlo k poklesu kapacity o 11,9%, přičemž u klasické elektrody S+Super P+PVDF došlo k poklesu o 14,7%. Po celkovém cyklování po dobu 80 cyklů pak došlo u klasické elektrody S+Super P+PVDF k poklesu kapacity o 25,6% na 582 mAh/g_S a u 3D strukturované elektrody k poklesu kapacity o 15,8% na 537 mAh/g_S. 3D strukturovaná elektroda byla po dobu celého cyklování stabilnější, s výjimkou nejvyššího zatížení 2 C, které se ukázalo jako limitní pro tento typ elektrody. Porovnáme-li pak dosažené účinnosti obou elektrod během celého cyklování, vidíme, že v případě 3D strukturovaná elektroda se coulombická účinnost pohybovala mezi 97 a 98% přičemž v případě klasické elektrody S+Super P+PVDF docházelo k postupnému poklesu účinnosti z 94% na 84%. Vyšší

účinnost je pak nejspíše způsobena lepší stabilitou síry v 3D strukturované elektrodě. Celková stabilita 3D strukturované elektrody je pak vyšší i při porovnání s výsledky publikovanými jinými skupinami, například Ahn dosáhl s 3D grafenovo-sírovou houbou po 100 cyklech proudem 0,1 C poklesu kapacity o 29%, přičemž množství síry v elektrodě bylo jen 0,72-0,74 mg/cm^2 [106]. Walle pak uváděl v případě elektrody na bázi 3D struktury ze síry, grafenu, uhlíkových nanotrubic pokles kapacity o 40% po 26 cyklech při 0,2 C a pokles o 23,6% po 100 cyklech proudem 0,8 C [107]. Porovnáme-li testované elektrody z pohledu dosažené kapacity na cm^2 elektrody (Obr. 40-B), vidíme, že dosažená kapacita u 3D strukturované elektrody byla mnohem větší než v případě klasické elektrody, kdy se pohybovala v rozmezí mezi 3,1 mAh/cm^2 na začátku cyklování a 2,6 mAh/cm^2 na konci, kdežto v případě klasické elektrody S+Super P+PVDF se pohybovala dosažená kapacita mezi 1,16 a 0,86 mAh/cm^2. Podobných výsledků dosáhla se svým týmem také Nazar, která při 5 mg síry na cm^2 elektrody dosahovala kapacity do 3 mAh/cm^2 při zatížení 0,2 C (Obr. 41). Jako materiál elektrody byl použit nanoporézní grafitizovaný nitrid uhličitý (g-C_3N_4) [108].

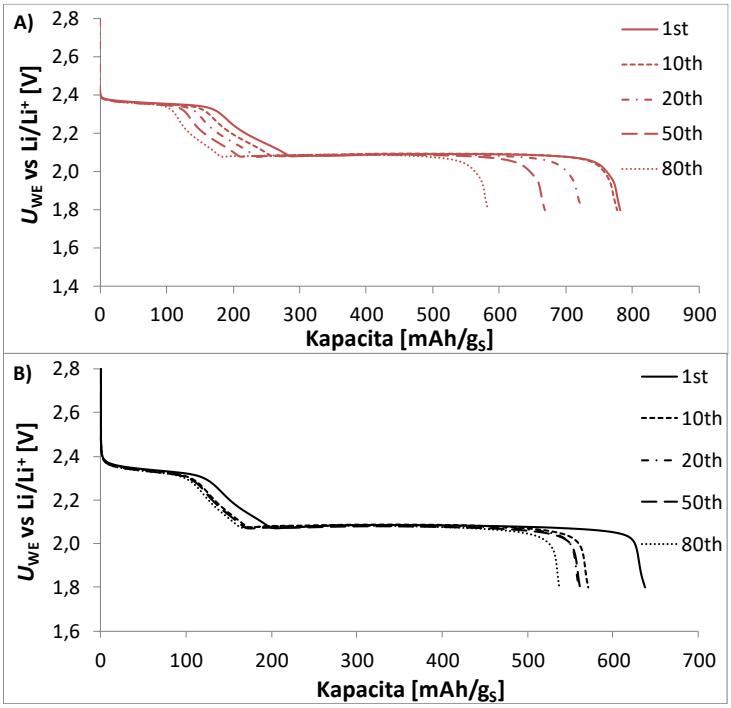


Obr. 40: Porovnání kapacity a coulombické účinnosti elektrody S+Super P+PVDF a 3D strukturované elektrody během dlouhodobého cyklování při různém zatížení; A) kapacita vztažená na hmotnost síry, B) Kapacita vztažená na cm^2 elektrody [100].



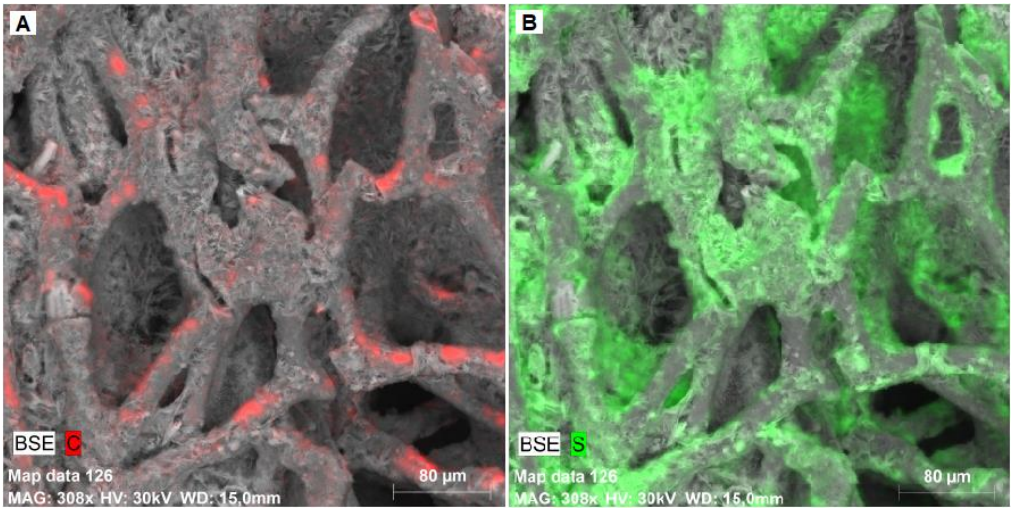
Obr. 41: Data reportovaná skupinou prof. Nazar A) Porovnání kapacity při zatížení 0,2C a 0,05C v závislosti na množství síry na cm^2 elektrody u elektrody g-C_3N_4; B) Kapacita zjištěná během cyklování pro různé množství síry v elektrodě na cm^2 [108].

Na Obr. 42 vidíme porovnání vybíjecích charakteristik obou testovaných elektrod a z porovnání je jasně patrné, že u klasické elektrody S+Super P+PVDF dochází k poklesu celkové kapacity a také k poklesu kapacity na horním vybíjecím platu při 2,4 V proti lithiu. Naproti tomu u 3D strukturované elektrody vidíme velký pokles kapacity mezi prvním a desátým cyklem, avšak v dalších cyklech není pokles již tak významný a současně nedochází téměř k žádnému poklesu kapacity horního vybíjecího plata na 2,4 V proti lithiu a průběh přechodu mezi horním a dolním vybíjecím platem je takřka nezměněn. V této oblasti dochází k tvorbě rozpustných polysulfidů, jejichž vyplavování z elektrody následně vede k poklesu kapacity. Jestliže u 3D strukturované elektrody k žádným změnám nedochází, vypovídá to o stabilitě elektrody a schopnosti zadržet rozpustné polysulfidy v materiálu elektrody.



Obr. 42: Porovnání vybíjecích charakteristik; A) klasická elektroda S+Super P+PVDF, B) 3D strukturovaná elektroda [100].

Poslední provedenou analýzou byla studie 3D strukturované elektrody po cyklování pomocí EDS mapy viz Obr. 43. Jak je z obrázku patrné, struktura elektrody, tvořená uhlíkovými sloupci vzniklými žíháním mořské houby, zůstala zachována a nedošlo k jejich zborcení. Současně můžeme vidět, že síra je stále držena uvnitř elektrody a na povrchu jednotlivých porézních uhlíkových sloupců.



Obr. 43: A) Snímek 3D strukturované elektrody po cyklování pomocí SEM mikroskopu v kombinaci s EDS mapou rozložení uhlíku; B) Snímek 3D strukturované elektrody po cyklování pomocí SEM mikroskopu v kombinaci s EDS mapou rozložení síry [100].

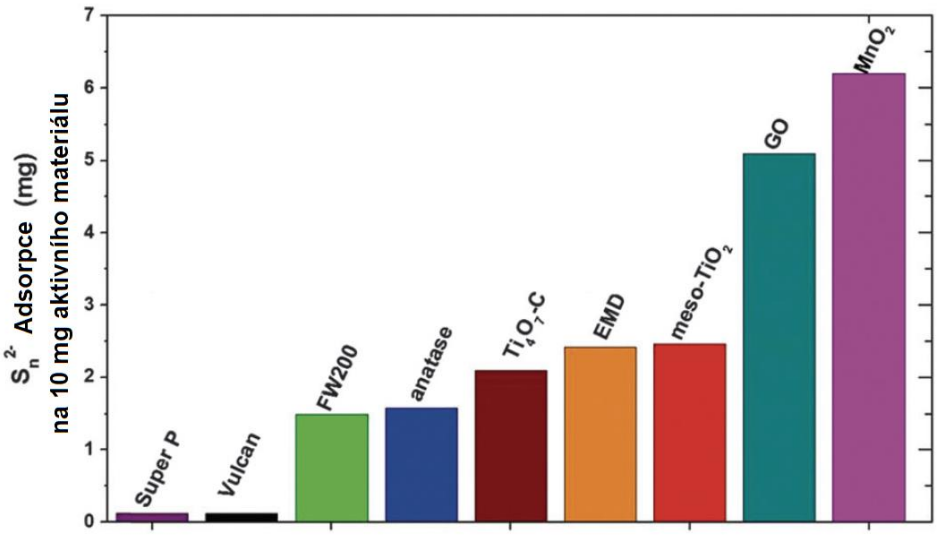
Zhodnocení kapitoly

Z dosažených výsledků vyplývá, že pomocí elektrody založené na karbonizované struktuře mořské houby je možné dosáhnout velmi vysokého množství síry v elektrodě a následně velmi vysoké kapacity na cm^2 elektrody. Současně, byť bylo množství síry v elektrodě velmi vysoké, dosahovala tato 3D strukturovaná elektroda vyšší stability než běžná elektroda. Takto poměrně jednoduše získaná uhlíková 3D struktura vykazovala současně lepší anebo srovnatelné hodnoty kapacity a stability v porovnání s elektrodami založenými na složitě vytvořených strukturách, založených na využití grafenu či uhlíkových nanotrubic. Problémem využití organického materiálu jako matrice je však neuniformita jeho struktury ve větších celcích, daná přirozeným neorganizovaným růstem organického materiálu.

5.4 Protektivní vrstvy zabraňující migraci polysulfidů v Li-S akumulátoru

Jedním z nejzásadnějších problémů Li-S akumulátorů je takzvaný shuttle effect, neboli rozpouštění a následná migrace polysulfidů na stranu lithiové anody. Jednou z možností jak tento jev potlačit, je využití mezivrstev, které zabraňují průchodu polysulfidů vzniklých během cyklování. Tyto mezivrstvy, které se mohou nacházet na povrchu separátoru nebo na povrchu katody [109] [99], jsou tvořeny vysoce porézními materiály, které polysulfidy zachycují ve svých pórech anebo polárními materiály, jako jsou oxidy přechodových kovů. Další možností je využití vlastností obou materiálů díky kompozitům z uhlíkových materiálů a oxidů přechodových kovů [110]. Jednou z možností jak vytvořit takovýto kompozitní materiál místo běžných metod přípravy, je využití takzvaných organokovových struktur (metal organic frameworks – MOF).

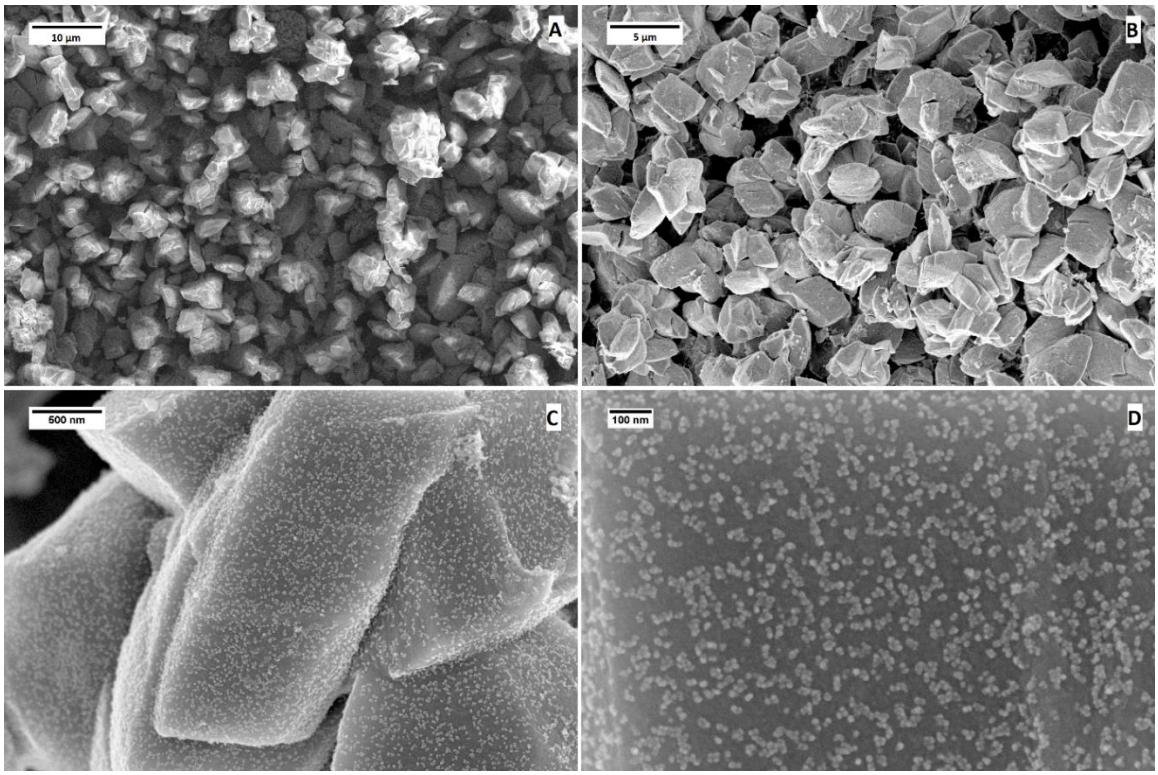
Pro přípravu protektivní vrstvy zabraňující migraci polysulfidů byl zvolen MOF obsahující oxid manganatý (MnO). Oxid manganatý byl vybrán z důvodu jeho velmi dobré schopnosti vázat polysulfidy, což bylo prokázáno týmem Lindy Nazar viz Obr. 44 [66].



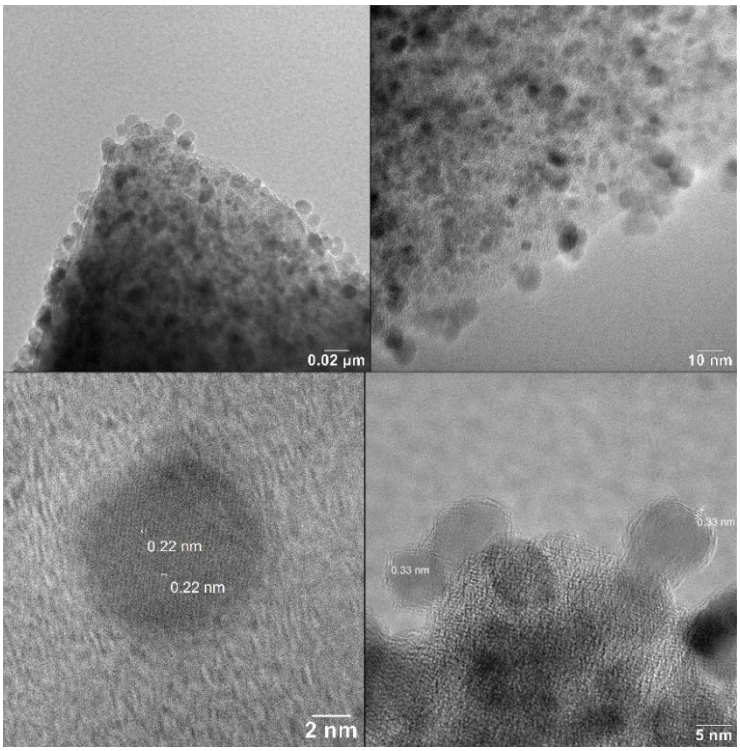
Obr. 44: Souhrn vypočtené adsorpce polysulfidů pro různé typy aktivní hmoty [66].

V prvním kroku byla vytvořena organokovová struktura na bázi manganu (Mn-MOF). Tento materiál byl syntetizován pomocí mikrovlnné solvotermální reakce Mn(III)acetylacetonu a bifenyl-4,4 kyseliny dikarboxylové v N, N-dimethylformamidu při 160°C. Výsledný Mn-MOF byl následně žíhán při teplotě 700°C v dusíkové atmosféře. Po tomto žíhání byl získán MnO/C kompozit, u kterého byla zachována původní struktura Mn-MOF. Na Obr. 45 můžeme vidět pomocí SEM mikroskopu zobrazenou původní strukturu Mn-MOF před žíháním (Obr. 45-A) a výslednou strukturu MnO/C kompozitu po žíhání (Obr. 45-B). Z obrázků je patrné, že po žíhání byla zachována původní struktura materiálu Mn-MOF, přičemž jednotlivé částice mají velikost do 5 μm a při větším přiblížení (Obr. 45 C,D) jsou na jejich povrchu jasně patrné menší částice MnO. Při větším přiblížení pomocí transmisního elektronového mikroskopu (TEM) (Obr. 46) pak můžeme vidět, že tyto částice

se nenachází jen na povrchu, ale jsou také poměrně uniformě rozprostřeny v celém objemu MnO/C kompozitu, přičemž velikost těchto menších sférických MnO částic je přibližně 10 nm.

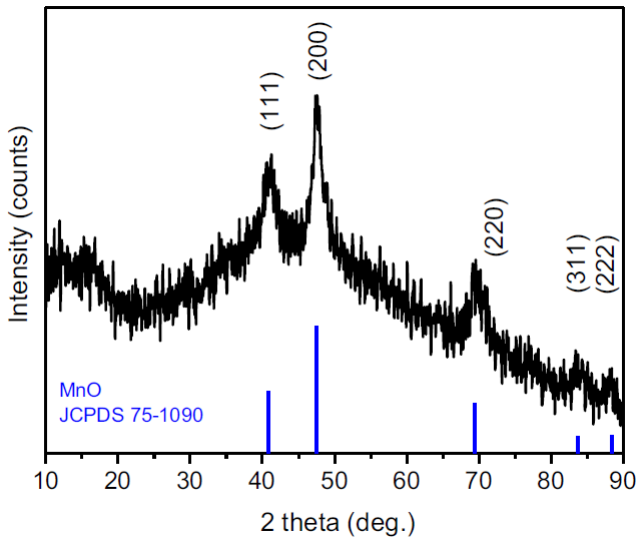


Obr. 45: SEM analýza struktury A) Mn-MOF, B-D) MnO/C kompozitu vzniklého po žíhání Mn-MOF [111].

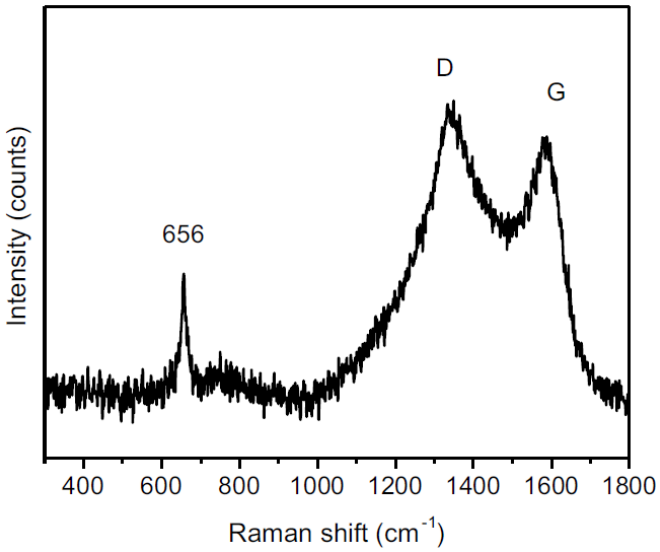


Obr. 46: TEM analýza struktury MnO/C kompozitu vzniklého po žíhání Mn-MOF [111].

Vzniklý MnO/C kompozit byl studován také pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD) a pomocí Ramanovy spektroskopie. Výsledné spektrum získané pomocí XRD je zobrazeno na Obr. 47. Z výsledku je jednoznačně patrné, že výsledný MnO/C kompozit podle pozice jednotlivých píků obsahuje MnO s kubickou plošně centrovanou krystalovou mřížkou. Dle Scherrerovy rovnice bylo následně určeno, že velikost jednotlivých krystalitů MnO je přibližně 6 nm. Na Obr. 48 je pak zobrazeno Ramanovo spektrum získané při analýze MnO/C kompozitu. V získaném spektru můžeme pozorovat tři výrazné píky, přičemž pík při 1340 cm^{-1} odpovídá vibračnímu modelu neuspořádané uhlíkové struktury (D), pík při 1587 cm^{-1} pak odpovídá uhlíkové struktuře grafitu (G) a poslední pík při 656 cm^{-1} odpovídá MnO.



Obr. 47: XRD analýza MnO/C kompozitu a srovnání s referenčními píky MnO [111].



Obr. 48: Ramanovo spektrum získané z MnO/C kompozitu [111].

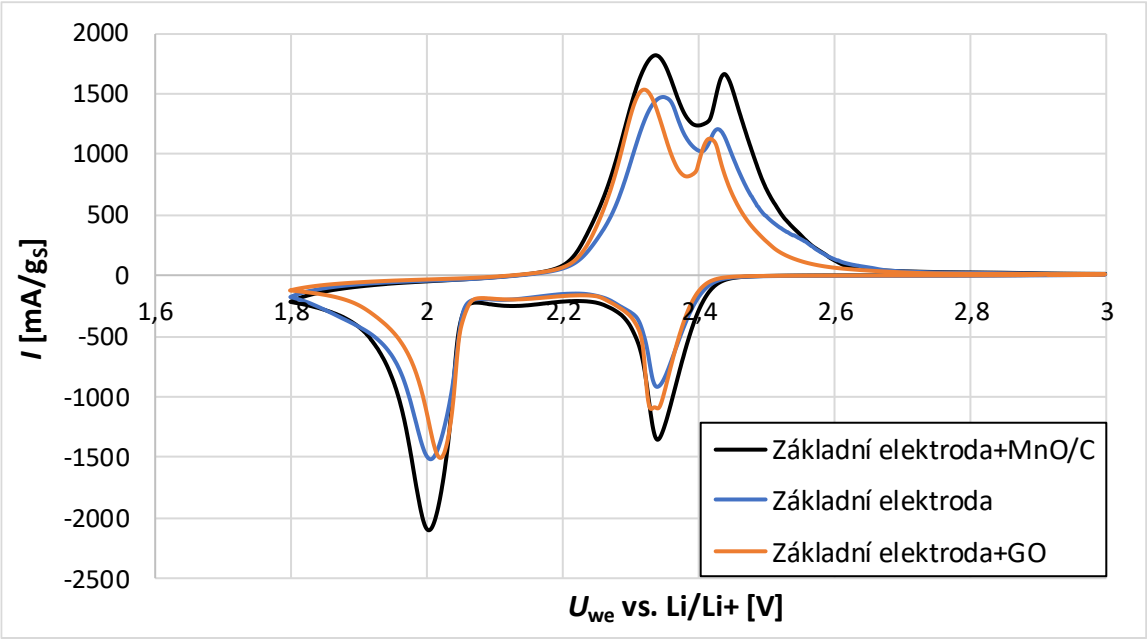
Další provedenou analýzou je EDS analýza výsledného MnO/C kompozitu. Pomocí této analýzy bylo zjištěno, že MnO/C kompozit obsahuje pouze mangan, kyslík a uhlík, přičemž

bylo určeno množství těchto prvků v MnO/C kompozitu. Zjištěné hodnoty jsou uvedeny v Tab. 3. Z výsledků je patrné, že materiál je tvořen z větší části uhlíkem a atomární poměr kyslíku a manganu je přibližně 1:1, což odpovídá přítomnosti MnO.

Tab. 3: Zastoupení jednotlivých prvků dle EDS analýzy MnO/C kompozitu [111]

Název	EDS (hmot.%)			EDS (at.%)		
	C	Mn	O	C	Mn	O
MnO/C	59,1	29,4	11,5	79,5	8,7	11,7

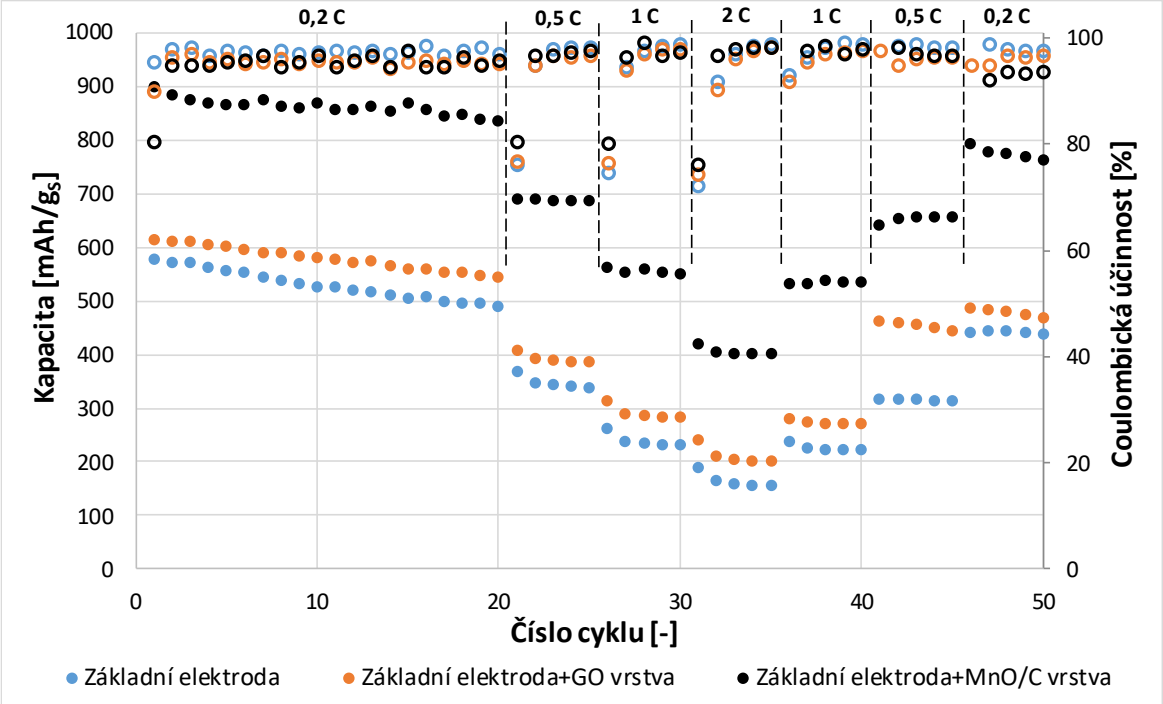
Po těchto provedených analýzách bylo přistoupeno k elektrochemickému testování tohoto materiálu. Byly vytvořeny tři sady elektrod, přičemž jako referenční elektroda sloužila klasická elektroda tvořená sírou, uhlíkem Super P a pojivem PVDF. Poměr jednotlivých složek byl 60% síry, 30% Super P a 10% PVDF. Proces přípravy elektrod byl totožný jako v předchozích kapitolách. Výsledné elektrody byly po jejich vysušení a zalisování dále upraveny pomocí grafen oxidu (GO) od firmy Abalonyx a MnO/C kompozitu. Jak GO tak MnO/C kompozit byly rozmíchány v Izopropylalkohol a následně naneseny pomocí 20 μm nanášecí tyče na elektrody vysušeny při 60°C po dobu jedné hodiny a následně zalisovány tlakem 300 kg/cm^2. Takto vytvořené elektrody byly vloženy do přechodové komory rukavicového boxu a opětovně sušeny ve vakuu. Elektrody byly v dalším kroku vloženy do elektrochemických testovacích cell El-Cell© ECC-STD. Jako separátor bylo použito skelné vlákno, které bylo napuštěno elektrolytem DME:DOL (2:1 obj.) - 0,25 mol/l $LiNO_3$ a 0,7 mol/l LiTFSI. Jako protielektroda bylo použito kovové lithium. Plošná hmotnost síry se ve všech elektrodách pohybovala mezi 1,9-2,1 mg/cm^2. Hmotnost nanesených vrstev GO a MnO/C tvořila přibližně 4% hmotnosti nanesené elektrodové vrstvy. Sestavené elektrochemické testovací cely byly následně připojeny k potenciostatu Biologic a byla zahájena jejich elektrochemická charakterizace. V prvním kroku byly elektrody charakterizovány pomocí cyklické voltametrie v potenciálovém okně mezi 1,8 a 3,0 V proti lithiu, při rychlosti skenu 0,1 mV/s viz Obr. 49. Z jednotlivých voltamogramů vyplývá, že pozice anodických a katodických píků je prakticky pro všechny tři elektrody totožná. Porovnáme-li však velikost těchto píků zjistíme, že nejvyšší aktivity dosahovala základní elektroda potažená MnO/C vrstvou a následně elektroda potažené GO vrstvou. Základní elektroda pak dosahovala ze všech tří testovaných elektrod nejmenší proudové odezvy.



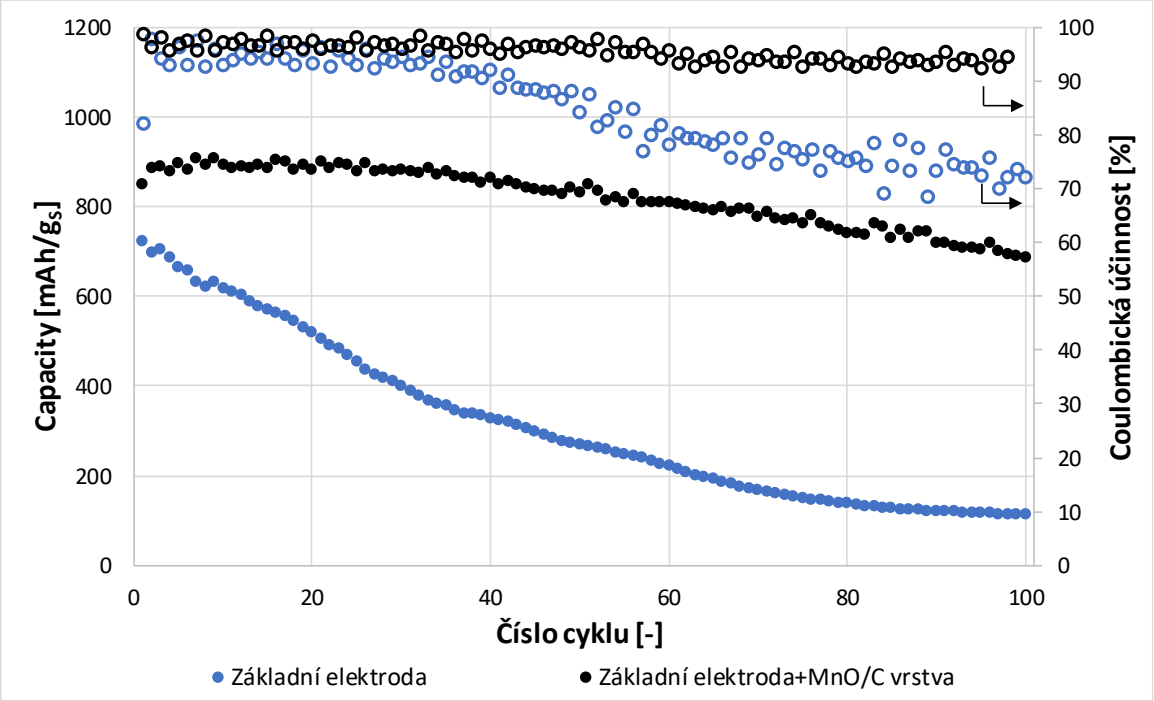
Obr. 49: Porovnání průběhů cyklické voltametrie u elektrod Základní elektroda, Základní elektroda+GO a Základní elektroda+MnO/C, použitá rychlostí skenu 0,1 mV/s [111].

Po měření cyklické voltamterie byly všechny tři typy elektrod – základní elektroda, GO potahovaná elektroda a MnO/C potahovaná elektroda podrobeny cyklování po dobu 50 cyklů při různém zatížení od 0,2 C do 2 C viz Obr. 50. Z výsledků je patrné, že elektroda s MnO/C vrstvou dosahovala jednoznačně nejvyšší kapacity od prvního cyklu tohoto cyklování, kdy v prvním cyklu bylo dosaženo kapacity 899 mAh/g_S. Elektroda potažená GO pak dosáhla kapacity 615 mAh/g_S a základní elektroda pak kapacity 577 mAh/g_S. Tyto dosažené hodnoty kapacity korelují s výsledky získanými pomocí cyklické voltametrie, kdy elektroda s nejvyšší proudovou odezvou, tedy elektroda s MnO/C vrstvou, dosahuje i nejvyšší kapacity. Během prvních 20 cyklů proudem 0,2 C pak u základní elektrody došlo k poklesu kapacity o 15,1%, u elektrody s GO k poklesu o 11,7% a u elektrody s MnO/C potahem o 7,1%. Při zvyšování zatížení až na úroveň 2 C docházelo u všech tří typů elektrod k pozvolnému poklesu kapacity, přičemž při posledním cyklu proudem 2 C došlo k poklesu kapacity v porovnání s kapacitou prvního cyklu tohoto cyklování o 72,8% u základní elektrody, o 67,3% u elektrody s GO potahem a o 55,4% u elektrody s MnO/C potahem. Porovnáme-li pokles kapacity všech tří typů elektrod během celého cyklování, vidíme, že u základní elektrody došlo k poklesu kapacity na 76,2% původní hodnoty, u elektrody s GO potahem pak k poklesu na 76,1% původní hodnoty a u elektrody s MnO/C potahem na 84,8% původní hodnoty. Po tomto cyklování při různém zatížení následovalo dlouhodobé cyklování po dobu sta cyklů proudem 0,2 C, přičemž pro toto cyklování byly použity cely jen se základní elektrodou a elektrodou s MnO/C vrstvou viz Obr. 51. Z výsledků tohoto dlouhodobého cyklování je patrné, že opětovně vyšší kapacity na začátku cyklování dosahovala elektroda s MnO/C vrstvou. Tato elektroda dosahovala v prvním cyklu kapacity 851,5 mAh/g_S, přičemž základní elektroda dosahovala v prvním cyklu kapacity 726,1 mAh/g_S. Během celého cyklování byla elektroda s MnO/C vrstvou stabilnější a tak u této elektrody došlo po sto cyklech k poklesu kapacity na

81,0% původní hodnoty, kdežto u základní elektrody poklesla kapacita na 15,8% původní hodnoty. Výsledky obou měření se tedy shodují a jako jednoznačně stabilnější elektroda se jeví elektroda potažená MnO/C vrstvou.

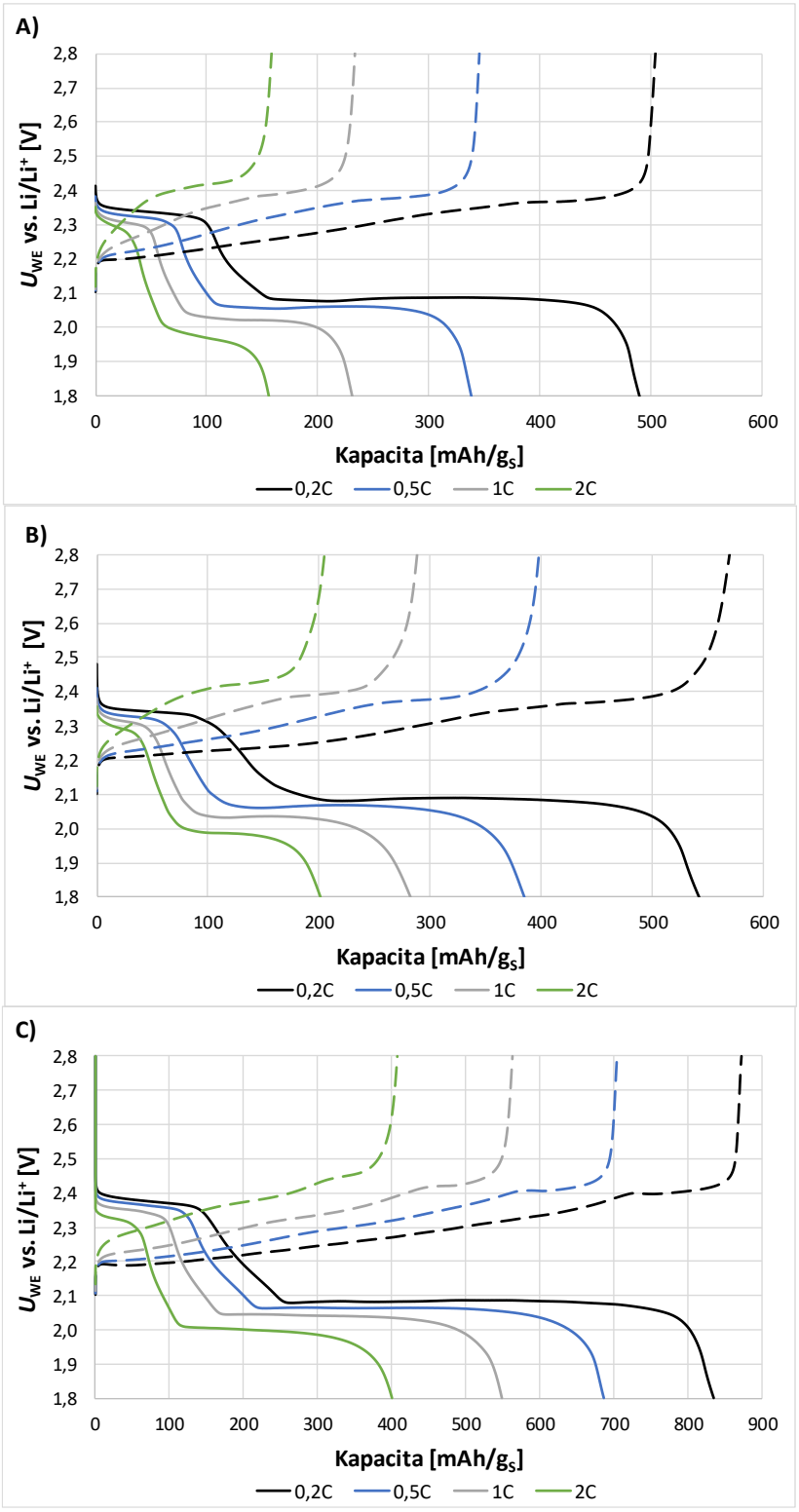


Obr. 50: Porovnání kapacity a coulombické účinnosti elektrod Základní elektroda, Základní elektroda+GO a Základní elektroda+MnO/C během cyklování při různém zatížení [111].

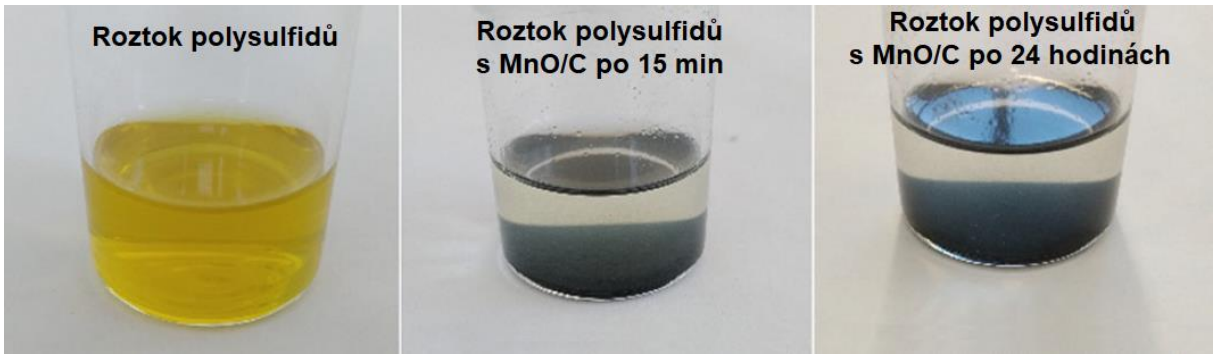


Obr. 51: Porovnání kapacity a coulombické účinnosti elektrod Základní elektroda a Základní elektroda+MnO/C během dlouhodobého cyklování při 0,2 C [111].

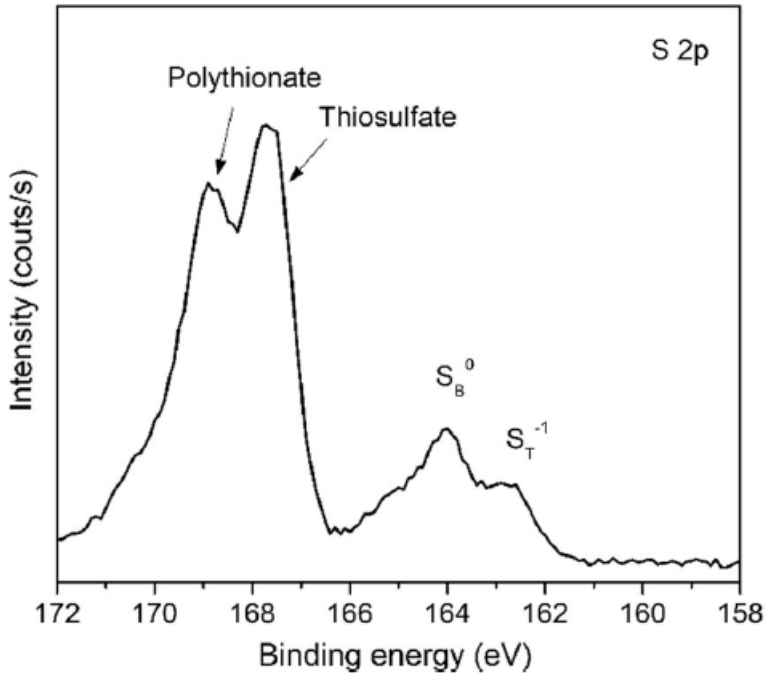
Na Obr. 52 pak můžeme vidět porovnání vybíjecích a nabíjecích charakteristik z posledních cyklů na zatíženích 0,2 C 0,5 C, 1 C a 2 C pro všechny tři testované elektrody. Kromě vyšších kapacit dosažených u elektrody s MnO/C, můžeme také pozorovat rozdíl v potenciálech nabíjecího a vybíjecího plata. Porovnáme-li hodnotu potenciálu při nabíjení a vybíjení proudem 0,2 C v 60% dosažené kapacity u všech elektrod zjistíme, že nejvyššího rozdílu v napětí dosahovala základní elektroda a to 0,240 V. U elektrody s GO vrstvou byl tento rozdíl napětí roven 0,232 V a u elektrody s MnO/C vrstvou byl rozdíl napětí nejmenší, a to 0,217 V. Srovnáme-li rozdíly napětí při nabíjení a vybíjení elektrody u nejvyššího zatížení proudem 2 C, vidíme, že nejvyšší rozdíl napětí vykazovala opětovně základní elektroda, a to 0,439 V, následovně elektroda s GO vrstvou, přičemž u elektrody s MnO/C vrstvou byl rozdíl potenciálu při této nejvyšší zátěži jen 0,392 V. Menší rozdíl nabíjecího a vybíjecího potenciálu dosažený u elektrody s MnO/C vrstvou vede ke zvýšení celkové účinnosti procesu nabíjení a vybíjení. Posledním provedeným testem byl test adsorpce polysulfidů z připraveného roztoku MnO/C kompozitem. V prvním kroku byl v rukavicovém boxu připraven roztok polysulfidů (Li_2S_6) rozpuštěním stechiometrického množství síry a sulfidu lithného (Li_2S) ve směsi rozpouštědel DME/DOL (2:1 objemově) při 60°C. Koncentrace výsledného roztoku byla 5 mmol/l. Do 6 ml připraveného roztoku polysulfidů bylo vloženo 30 mg MnO/C kompozitu. Následně byla pozorována změna barvy tohoto roztoku viz Obr. 53. Již po 15 minutách od vložení MnO/C kompozitu do roztoku polysulfidů došlo k počištění barvy roztoku a stal se čirým, přičemž i po 24 hodinách si roztok zachoval svou čirost. Pomocí tohoto testu se potvrdila schopnost MnO/C kompozitu velmi dobře vázat polysulfidy. Po 24 hodinách v roztoku polysulfidů byl MnO/C kompozit odebrán z tohoto roztoku, vysušen a analyzován pomocí XPS. Část výsledného spektra spojená s adsorpcí polysulfidů je zobrazena na Obr. 54. Píky s vyšší vazebnou energií 167,6 a 168,9 eV se vztahují k síře v S(IV) oxidačním stavu. První z těchto píků při 167,6 eV souvisí s přítomností thiosulfátu a druhý z píků při 168,9 eV odpovídá polythionovému komplexu. Tyto výsledky jsou totožné s výsledky uvedenými v článcích, které se zabývají adsorpcí polysulfidů a jsou způsobeny povrchovými redoxními reakcemi mezi Li_2S_6 a MnO/C kompozitem [112].



Obr. 52: Porovnání vybíjecích a nabíjecích charakteristik při různém zatížení; A) Základní elektroda, B) Základní elektroda+GO, C) Základní elektroda+MnO/C [111].



Obr. 53: Adsorpce polysulfidů obsažených v roztoku do MnO/C kompozitu [111].



Obr. 54: XPS analýza MnO/C kompozitu po vytažení z roztoku polysulfidů [111].

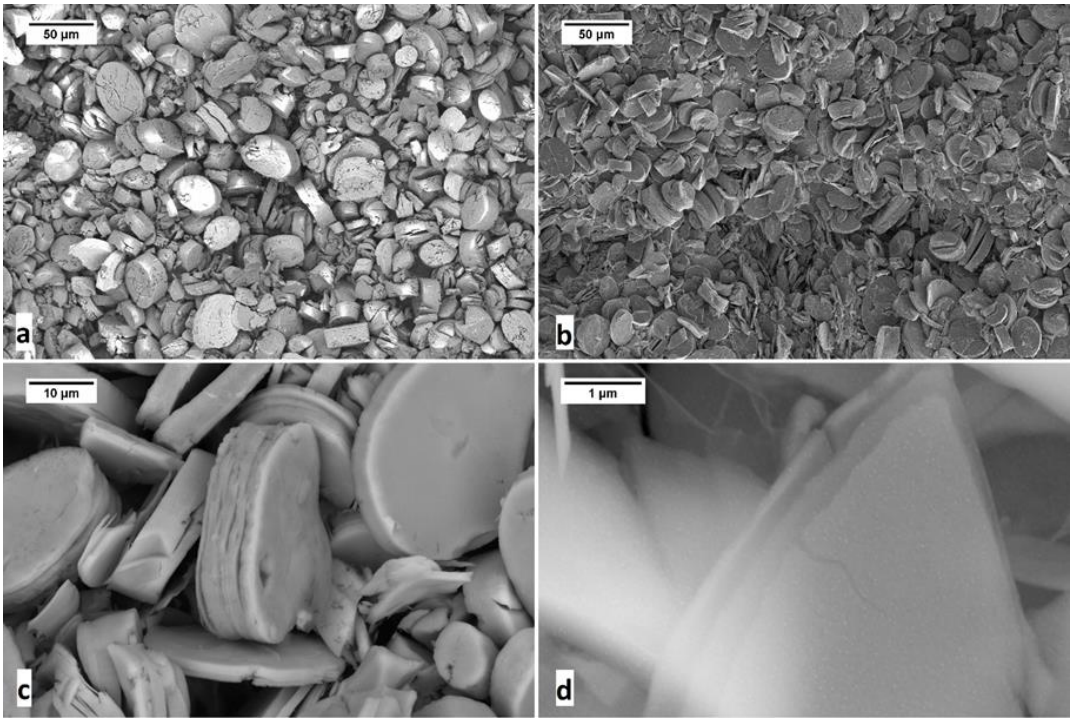
Zhodnocení kapitoly

Ze všech dosažených výsledků plyne, že použití Mn-MOF jako základního materiálu pro přípravu MnO/C kompozitu je velmi výhodné. Výsledný materiál po žíhání obsahuje MnO sférické částice uniformě rozložené prakticky v celém objemu uhlíkové částice. Tento MnO/C kompozit vykazuje velmi dobrou schopnost vázání polysulfidů, které vznikají při cyklování Li-S akumulátorů, což bylo prokázáno pomocí adsorbčního testu a pomocí XPS analýzy. Při využití tohoto MnO/C kompozitního materiálu došlo ke zvýšení stability a současně i kapacity elektrod potažených tímto materiálem. Ke zvýšení stability nejspíše došlo právě díky zadržení polysulfidů v materiálu elektrody a zabránění jejich vyplavení do elektrolytu. Povrchová vrstva MnO/C kompozitu nejspíše vedle ke zvýšení celkové vodivosti elektrody, což mělo za následek zvýšení kapacity a současně snížení rozdílu potenciálu mezi nabíjecím a vybíjecím platem, což vede ke zvýšení celkové účinnosti akumulátorů. V budoucnu by mohl být tento MnO/C kompozit využit nejen jako povrchová vrstva na elektrodě, ale také jako samotný materiál elektrody.

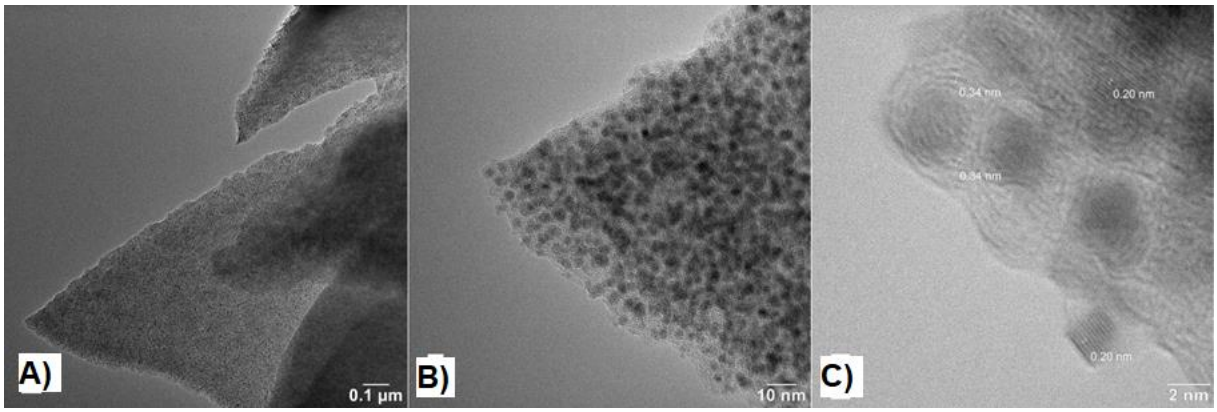
5.5 Uhlíko-kovový kompozit jako anodový materiál Na-ion akumulátorů

Jak již bylo popsáno v předchozích kapitolách, Na-ion akumulátory jsou z pohledu budoucí aplikace velmi perspektivní především díky velmi dobré dostupnosti sodíku, avšak jejich praktické aplikaci brání řada problémů a především neexistence vhodného anodového materiálu. V této části práce využiji poznatky o přípravě materiálu z předchozí kapitoly pro přípravu potenciálního anodového materiálu pro Na-ion akumulátory.

Obdobně jako v předchozí kapitole, bude i v této kapitole využito takzvaných organokovových struktur, tentokráte na bázi kobaltu. V prvním kroku byl syntetizován samotný Co-MOF pomocí mikrovlnné solvotermální reakce Co(II)acetylacetonu a bifenyl-4,4 kyseliny dikarboxylové v N, N-dimethylformamidu při 160°C. Výsledný materiál byl po zchlazení reaktoru na 50°C odebrán a proprán v chloroformu. Výsledný Co-MOF byl vysušen při 90°C a následně žíhán při teplotě 800°C v dusíkové atmosféře po dobu jedné hodiny. Po tomto žíhání byl získán Co/C kompozit, u kterého byla zachována původní struktura Co-MOF. Porovnání struktury Co-MOF před a po žíhání při 800°C v N_2 atmosféře, pomocí SEM mikroskopu je zobrazeno na Obr. 55. Z porovnání je patrné že Co-MOF i výsledný Co/C kompozit má podobu disků s velikostí do 50 μm, takže nedošlo k významné změně struktury materiálu po číhání. Dále můžeme vidět, že při větším zvětšení (Obr. 55-D) jsou na povrchu Co/C kompozitu jasně patrné částice Co. Struktura těchto částic a jejich rozložení v jednotlivých discích je pak zobrazeno pomocí TEM mikroskopu na Obr. 56. Z výsledných obrázků pořízených pomocí TEM mikroskopu je jasně patrné, že Co částice mají sférický tvar a jejich velikost je přibližně 4 nm. Stejně tak rozložení Co částic je v celém objemu disků velmi uniformní (Obr. 56-B).

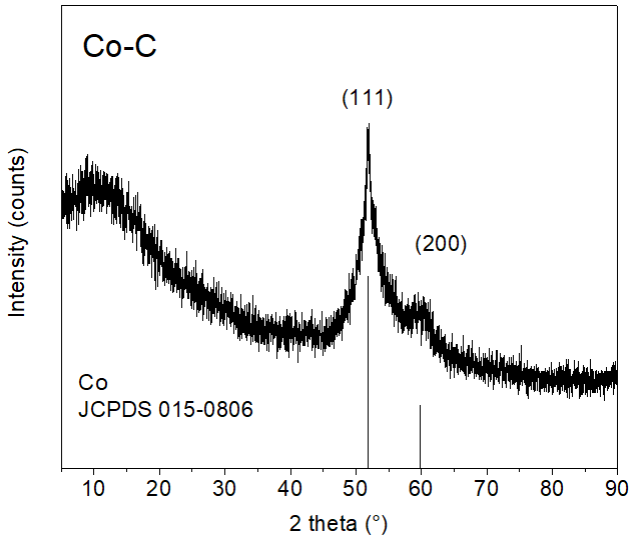


Obr. 55: SEM analýza struktury A) Co-MOF před žíháním, B-D) Co/C kompozitu vzniklý po žíhání Co-MOF při 800°C [113].



Obr. 56: TEM analýza struktury Co/C kompozitu [113].

Výsledný Co/C kompozit byl následně analyzován pomocí XRD viz Obr. 57. Ve výsledném spektru jsou jasně evidentní dva píky, které odpovídají pozici referenčních píků kobaltu s kubickou plošně centrovanou krystalovou mřížkou. Pomocí Scherrerovy rovnice byla určena velikost jednotlivých krystalitů, jejichž velikost přibližně odpovídá 3.7 nm. Tento výsledek tak přibližně odpovídá velikosti zjištěné pomocí TEM. Za účelem určení množství kobaltu, kyslíku a uhlíku byla provedena EDS analýza Co/C kompozitu. Výsledky této analýzy jsou uvedeny v Tab. 4. Z výsledků vyplývá, že většina materiálu je tvořena uhlíkem, přičemž kobalt pak tvoří 44,5% hmotnosti a kyslík je zastoupen v kompozitu jen nepatrně.



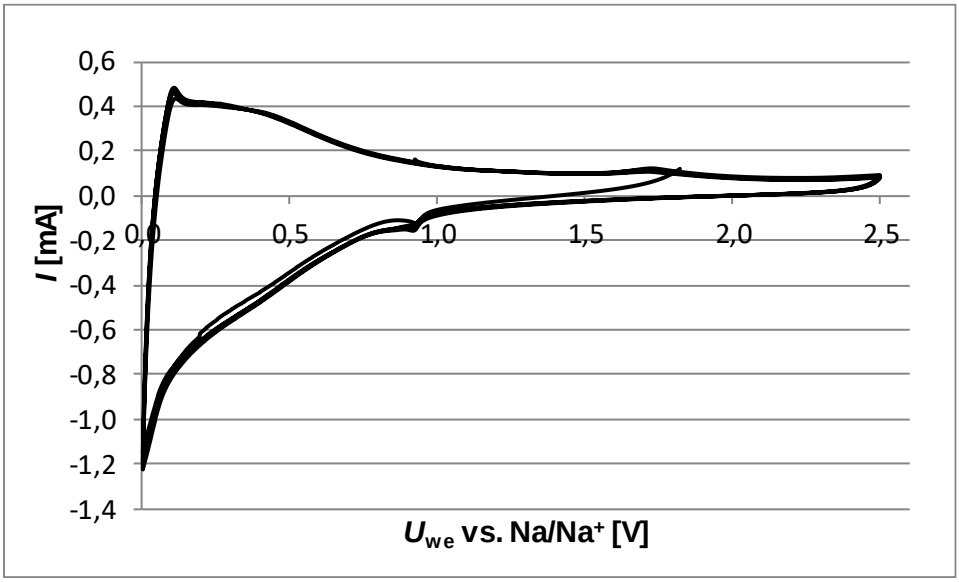
Obr. 57: XRD analýza Co/C kompozitu a srovnání s referenčními píky Co [113].

Tab. 4: Zastoupení jednotlivých prvků dle EDS analýzy Co/C kompozitu [113].

Název	EDS (hmot.%)			EDS (at.%)		
	C	Co	O	C	Co	O
Co/C	53,2	44,5	2,3	83,0	14,3	2,7

Po výše zmíněné fyzikální charakterizaci Co/C kompozitu bylo přistoupeno k charakterizaci elektrochemických vlastností tohoto materiálu. Co/C kompozit byl tak využit

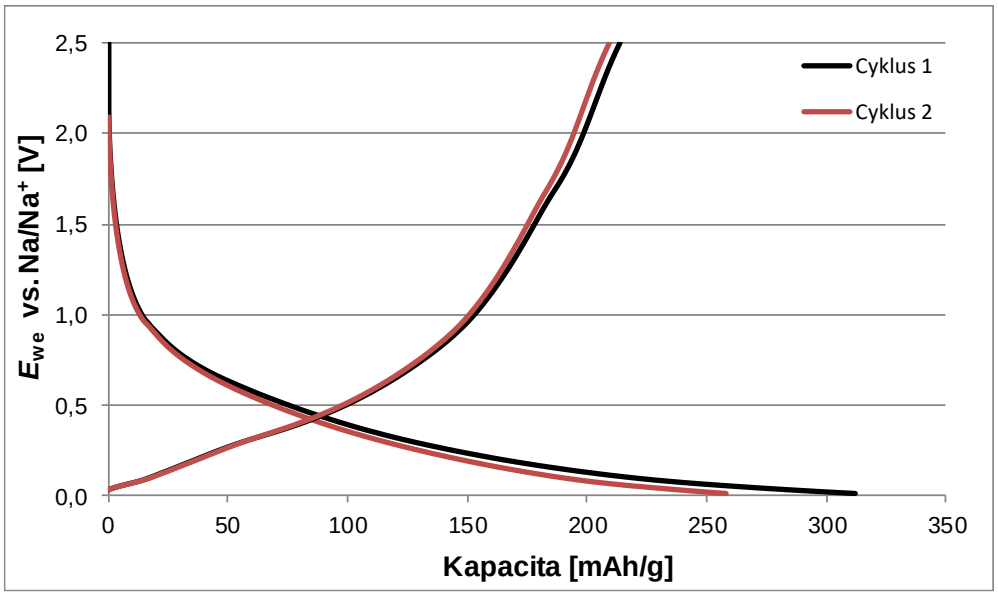
jako aktivní hmota elektrody, ke které bylo také přidán uhlík Super P a pojivo PVDF. Poměr jednotlivých součástí elektrody byl 80% aktivní hmoty Co/C kompozit, 10% Super P a 10% PVDF. Jako rozpouštědlo pro přípravu pasty posloužilo NMP, ve kterém byly po dobu 24 hodin rozmíchány jednotlivé součásti elektrody. Po 24 hodinách míchání byla finální pasta nanesena na Al folii pomocí nanášecí tyče s tloušťkou nanášené vrstvy 200 μm. Takto vytvořená vrstva byla následně vysušena při teplotě 60°C. Po vysušení byly z takto vytvořené elektrodové vrstvy vyseknuty elektrody a zalisovány tlakem 300 kg/cm^2. Následně byly takto vytvořené elektrody vloženy do vakuové sušárny na při 100°C. Po dosušení elektrod ve vakuu byly elektrody přemístěny do rukavicového boxu a vloženy do elektrochemické testovací cely El-Cell© ECC-STD. Jako separátor bylo použito skelné vlákno, které bylo napuštěno elektrolytem ethylen karbonát (EC):Dimethyl karbonát (DMC) (1:1 hmot.) - 1 mol/l $NaClO_4$ a 0,7 mol/l LiTFSI. Jako protielektroda byl použit kovový sodík. Sestavené elektrochemické testovací cely byly následně připojeny k potenciostatu Biologic a byla zahájena jejich elektrochemická charakterizace. Prvním krokem elektrochemické charakterizace elektrody na bázi Co/C kompozitu byla cyklická voltametrie v potenciálovém okně od 0,01 V do 2,5 V při rychlosti skenu 0,5 mV/s. Výsledný voltamogram získaný z elektrody obsahující Co/C kompozit je zobrazen na Obr. 58. Z výsledku je jasně patrné, že tento materiál je elektrochemicky aktivní při nízkém potenciálu blízkém potenciálu sodíku. Materiál s tímto chováním se pak může použít jako anoda pro Na-ion akumulátor. Z cyklování je také patrné že se Co/C elektroda chovala poměrně stabilně.



Obr. 58: Cyklická voltametrie Co/C elektrody, použitá rychlost skenu 0,5 mV/s [113].

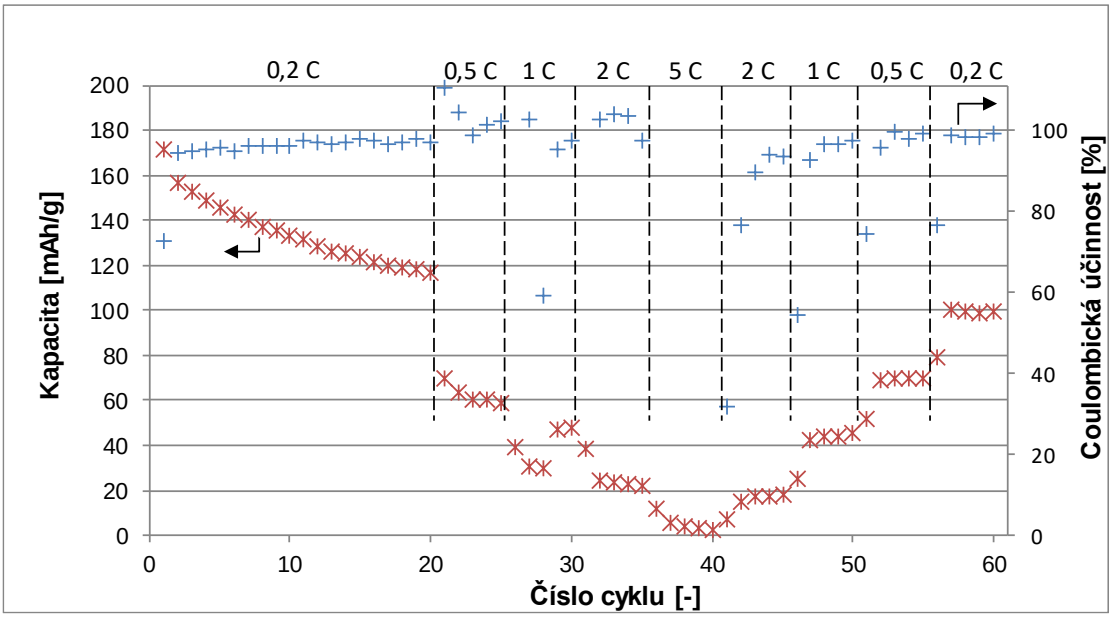
Po cyklické voltametrii následovalo cyklování po dobu dvou cyklů proudem odpovídajícím 25 mA/g aktivní hmoty elektrody. Průběh nabíjecí a vybíjecí charakteristiky Co/C elektrody je zobrazen na Obr. 59. Z průběhu nabízecí a vybíjecí charakteristiky můžeme odečíst, že v prvním cyklu bylo dosaženo nevratné kapacity 34,1% a ve druhém pak 18,9%. Tato hodnota nevratné kapacity je poměrně malá v porovnání s nevratnými kapacitami uváděnými v jiných článcích o využití Co-MOF anod, kde se hodnota nevratné kapacity

pohybuje okolo 75% [114] [115]. Současně dostatečná vybíjecí kapacita 210 mAh/g a poměrně nízký potenciál (mezi 0,01 V a 1 V) pozvolna rostoucího a klesajícího vybíjecího a nabíjecího plata je velmi vhodný pro využití Co/C kompozitu jako anody pro Na-ion akumulátory.



Obr. 59: První dva nabíjecí a vybíjecí cykly Co/C elektrody proudem 25 mA/g [113].

Po těchto dvou úvodních cyklech pro určení kapacity Co/C kompozitního elektrodového materiálu bylo zahájeno cyklování po dobu 60 cyklů při různém zatížení od 0,2 C do 5 C viz Obr. 60. Z cyklování je patrné, že elektroda dosahovala v prvním cyklu poměrně vysoké kapacity 172 mAh/g, avšak tato kapacita poměrně rychle klesala, takže během prvních 20 cyklů proudem 0,2 C kapacita poklesla až na 117 mAh/g, což odpovídá poklesu kapacity o 32%. K poměrně vysokému poklesu docházelo také při zvyšování zatížení elektrody. Při zatížení 0,5 C kapacita poklesla na 60 mAh/g. V případě zatížení 1 C pak na 48 mAh/g a u zatížení 2 C pak na pouhých 22 mAh/g. V případě zatížení proudem 5 C došlo k poklesu kapacity až k nule. Elektroda se však chovala poměrně stabilně při opětovném snižování zatížení, kdy se vracela až po zatížení 0,5 C na hodnoty dosažené v předchozím cyklování. V případě cyklování proudem 0,2 C však došlo k dalšímu poklesu kapacity na 100 mAh/g, avšak tato kapacita byla na konci cyklování poměrně stabilní. Celkový pokles kapacity během celého cyklování byl pak roven 42%. Porovnáme-li pokles kapacity, ke kterému došlo během prvních 20 cyklů a celkový pokles kapacity, dojdeme k závěru, že k jednoznačně nejrychlejšímu poklesu kapacity dochází na začátku cyklování.



Obr. 60: Dlouhodobé cyklování Co/C anody při různém zatížené od 0,2 do 5 C [113].

Zhodnocení kapitoly

Bylo prokázáno, že materiály na bázi organokovových struktur využívaných pro Li-S akumulátory mohou být aplikovány také v oblasti Na-ion akumulátorů. Výsledný Co/C kompozit vykazoval poměrně vysokou kapacitu okolo 200 mAh/g a velmi nízkou hodnotu nevratné kapacity v porovnání s výsledky uvedenými v odborné literatuře. Tento materiál však nebyl dostatečně stabilní z pohledu dlouhodobého cyklování a z pohledu zatížitelnosti, což se projevilo poměrně rychlou ztrátou kapacity. Tyto nedostatky je pak možné dále upravit pomocí optimalizace procesu přípravy, například změnou teploty [113].

6 Závěr

V teoretické části práce byly shrnuty poznatky z oblasti lithno-iontových akumulátorů, princip jejich funkce, popis jejich konstrukce a porovnání vlastností se staršími typy akumulátorů. Podrobněji byly rozebrány jednotlivé typy katodových materiálů v současné době používané v praxi a následně byly popsány výhody a nevýhody nových typů katodových materiál, které jsou stále ve stádiu vývoje. Dále byly popsány základní rozdíly mezi akumulátory lithno-iontovými a post-lithno iontovými a následně byly podrobně rozebrány jednotlivé technologie post-lithno iontových akumulátorů a jejich výhody a nevýhody, které zabraňují jejich nasazení do praxe.

Praktická část práce byla zaměřena na post-lithno iontové akumulátory a to především na systém Li-S. V první části praktické části byl ověřen vliv v katodě použitého uhlíkového materiálu na výsledné elektrochemické vlastnosti sestaveného článku. Bylo prokázáno, že volbou uhlíkového materiálu se správnou velikostí částic a také velikostí pórů lze omezit pokles kapacity během cyklování a dosáhnout vyšších kapacit. Druhým okruhem, jemuž byla praktická část věnována, bylo ověření možností využít síry s amorfní strukturou místo krystalické pro přípravu elektrody. Bylo prokázáno, že elektroda, pro jejíž přípravu byla použita amorfní síra, dosahovala vyšší stability a vyšší kapacity na cm^2 elektrody než běžná elektroda, především díky možnosti zvýšení množství síry v elektrodě na 80% oproti běžným 60%. Další oblastí, na kterou byla praktická část práce zaměřena, bylo využití organického materiálu, v tomto případě mořské houby jako matrice pro katodu Li-S akumulátorů. Bylo prokázáno, že tento organický materiál lze pomocí žíhání přeměnit na uhlík, který si zachovává strukturu původní houby, včetně vysoké povrchové porozity. S takto vytvořenou uhlíkovou matricí impregnovanou sírou bylo dosaženo poměrně malého poklesu kapacity v porovnání s běžnou elektrodou a současně velmi vysoké kapacity vtažené k ploše elektrody, která byla srovnatelná nebo vyšší než kapacita publikovaná v dalších vědeckých pracích, dosažené u elektrod s využitím pokročilých 3D strukturovaných elektrod na bázi materiálů jako je grafen či uhlíkové nanotrubice. Poslední částí, týkající se oblasti Li-S akumulátorů, bylo ověření možnosti použití organokovové struktury obsahující MnO, jako aktivní vrstvy na povrchu elektrody, která díky vysoké schopnosti vázat polysulfidy zabrání jejich migraci z elektrody. Pomocí adsorbčního testu a elektrochemických měření bylo prokázáno, že MnO/C kompozit založený na Mn-MOF je schopen vázat na svou strukturu polysulfidy a tak zlepšit cyklovatelnost elektrody, která je tímto materiálem upravena a současně zvýšit kapacitu pomocí zvýšení vodivosti jejího povrchu. Znalosti získané z přípravy a studie vlastností organokovových struktur byly dále použity v oblasti Na-ion akumulátorů, čemuž se věnovala poslední část praktické části práce. Za účelem vytvoření nového anodového materiálu byl využit materiál na bázi Co-MOF, který byl následně přeměněn pomocí žíhání na Co/C kompozit, jehož vlastnosti byly následně ověřeny v systému Na-ion. Bylo prokázáno, že tento materiál se chová jako anoda a dosahuje poměrně malé nevratné kapacity v úvodních cyklech a z praktického pohledu zajímavé kapacity okolo 200 mAh/g, avšak velmi malé stability při cyklování a při vyšším zatížení, což by mohlo být v budoucnu odstraněno pomocí další úpravy procesu přípravy tohoto kompozitu. Výsledky uvedené v této práci byly či budou publikovány v řadě impaktovaných časopisů.

7 Bibliografie

[1] *ADOPTION OF THE PARIS AGREEMENT*. In: . Paříž: United Nations, 2015, 21 setkání, FCCC /CP/2015/L.9/Rev.1.

[2] *Technology Roadmap: Energy storage*. 1. Francie: OECD/IEA, 2014.

[3] THOMAS B. REDDY, EDITOR, Thomas B. Reddy, editor a editor emeritus. DAVID LINDEN. *Linden's handbook of batteries*. 4th ed. New York: McGraw-Hill, 2011. ISBN 978-007-1624-190.

[4] BURTON, Nigel. *History of Electric Cars*. 1. Ramsbury: Crowood, 2013. ISBN 9781847975713.

[5] PISTOIA, G. *Lithium-ion batteries: advances and applications*. First edition. Oxford: Newnes, 2013, xxi, 612 pages, [24] pages of color plates. ISBN 9780444595164.

[6] Kokam_Cell_Brochure_V.4. In: *Kokam* [online]. Korea: Kokam, 2015 [cit. 2019-08-16]. Dostupné z: http://kokam.com/data/Kokam_Cell_Brochure_V.4.pdf

[7] YOSHINO, Akira. Development of the Lithium-Ion Battery and Recent Technological Trends. *Lithium-Ion Batteries*. Elsevier, 2014, **1**(1), 1-20. DOI: 10.1016/B978-0-444-59513-3.00001-7. ISBN 9780444595133. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444595133000017

[8] XU, Wu, Jiulin WANG, Fei DING, Xilin CHEN, Eduard NASYBULIN, Yaohui ZHANG a Ji-Guang ZHANG. Lithium metal anodes for rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci*. 2014, **7**(2), 513-537. DOI: 10.1039/C3EE40795K. ISSN 1754-5692. Dostupné také z: http://xlink.rsc.org/?DOI=C3EE40795K

[9] WHITTINGHAM, M.Stanley. Chemistry of intercalation compounds: Metal guests in chalcogenide hosts. *Progress in Solid State Chemistry*. 1978, **12**(1), 41-99. DOI: 10.1016/0079-6786(78)90003-1. ISSN 00796786. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0079678678900031

[10] GAMBLE, F. R., J. H. OSIECKI, M. CAIS, R. PISHARODY, F. J. DISALVO a T. H. GEBALLE. Intercalation Complexes of Lewis Bases and Layered Sulfides: A Large Class of New Superconductors. *Science*. 1971, **174**(4008), 493-497. DOI: 10.1126/science.174.4008.493. ISSN 0036-8075. Dostupné také z: http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.174.4008.493

[11] WHITTINGHAM, M. Stanley, Shigeto OKADA*, Jun-ichi YAMAKI et al. Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chemical Reviews*. 2004, **104**(10), 4271-4302. DOI: 10.1021/cr020731c. ISSN 0009-2665. Dostupné také z:

http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr020731c

[12] TREVEY, James E., Conrad R. STOLDT a Se-Hee LEE. High Power Nanocomposite TiS2 Cathodes for All-Solid-State Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*. 2011, **158**(12), 9. DOI: 10.1149/2.017112jes. ISSN 00134651. Dostupné také z: http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/2.017112jes

[13] SCROSATI, Bruno. History of lithium batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2011, **15**(7-8), 1623-1630. DOI: 10.1007/s10008-011-1386-8. ISSN 1432-8488. Dostupné také z: http://link.springer.com/10.1007/s10008-011-1386-8

[14] AN, Seong Jin, Jianlin LI, Claus DANIEL, Debasish MOHANTY, Shrikant NAGPURE a David L. WOOD. The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling. *Carbon*. 2016, **105**, 52-76. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.04.008. ISSN 00086223. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622316302676

[15] MIZUSHIMA, K., P.C. JONES, P.J. WISEMAN a J.B. GOODENOUGH. LixCoO2 (0-x-1): A new cathode material for batteries of high energy density. *Materials Research Bulletin*. 1980, **15**(6), 783-789. DOI: 10.1016/0025-5408(80)90012-4. ISSN 00255408. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0025540880900124

[16] AOXIA, Chen a Pankaj K. SEN. Advancement in battery technology: A state-of-the-art review. *2016 IEEE Industry Applications Society Annual Meeting*. IEEE, 2016, **16**(1), 1-10. DOI: 10.1109/IAS.2016.7731812. ISBN 978-1-4799-8397-1. Dostupné také z: http://ieeexplore.ieee.org/document/7731812/

[17] KAZDA, T. a P. VANYSEK. The Chalkboard: Lithium Batteries as Electrochemical Sources of Energy. *The Electrochemical Society Interface*. 2016, **25**(3), 1-3. DOI: 10.1149/2.F02163if. Dostupné také z: http://interface.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/2.F02163if

[18] XU, Kang. Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond. *Chemical Reviews*. 2014, **114**(23), 11503-11618. DOI: 10.1021/cr500003w. ISSN 0009-2665. Dostupné také z: http://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr500003w

[19] ORENDORFF, C. J. The Role of Separators in Lithium-Ion Cell Safety. *Interface magazine*. 2012, **21**(2), 61-65. DOI: 10.1149/2.F07122if. ISSN 1064-8208. Dostupné také z: http://interface.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/2.F07122if

[20] Types of Battery Cells. *Battery university* [online]. Kanada: Cadex, 2016 [cit. 2017-10-28]. Dostupné z: http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_battery_cells

[21] FOLTOVÁ, Anežka. *Vliv tlaku použitého při výrobě elektrod na jejich výsledné vlastnosti*. Brno, 2016. Diplomová práce.

[22] BRODD, R. *Batteries for sustainability: selected entries from the Encyclopedia of sustainability science and technology*. New York: Springer-Verlag New York, 2013, vi, 513 pages. ISBN 978-1-4614-5791-6.

[23] STEEN, M., N. LEBEDEVA, F. DI PERSIO a L. BOON-BRETT. *EU Competitiveness in Advanced Li-ion Batteries for E-Mobility and Stationary Storage Applications: Opportunities and Actions*. EUR 28837 EN. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2017. ISBN 978-92-79-74292-7.

[24] KAZDA, Tomáš. LI-ION AKUMULÁTORY A JEJICH PERSPEKTIVA. In: *38. NEKONVENČNÍ ZDROJE ELEKTRICKÉ ENERGIE*. Hustopeče: Tribun EU s.r.o., 2017, s. 40-43. ISBN 978-80-02-02725-6.

[25] YAMAKI, Jun-ichi. Thermal Stability of Materials in Lithium-Ion Cells. *Lithium-Ion Batteries*. Elsevier, 2014, **1**(1), 461-482. DOI: 10.1016/B978-0-444-59513-3.00020-0. ISBN 9780444595133. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444595133000200

[26] CHEN, Zhaohui a J.R. DAHN. Methods to obtain excellent capacity retention in LiCoO2 cycled to 4.5 V. *Electrochimica Acta*. 2004, **49**(7), 1079-1090. DOI: 10.1016/j.electacta.2003.10.019. ISSN 00134686. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468603008508

[27] XU, Bo, Danna QIAN, Ziying WANG a Ying Shirley MENG. Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2012, **73**(5-6), 51-65. DOI: 10.1016/j.mser.2012.05.003. ISSN 0927796x. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927796X12000186

[28] SEDLARIKOVA, M., T. KAZDA a J. VONDRAK. Effect of Potassium on the Steadiness of the Structure of LiCoO2. *ECS Transactions*. 2014, **48**(1), 141-152. DOI: 10.1149/04801.0141ecst. ISSN 1938-6737. Dostupné také z: http://ecst.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/04801.0141ecst

[29] KISHIDA, K., N. WADA, H. ADACHI, K. TANAKA, H. INUI, C. YADA, Y. IRIYAMA a Z. OGUMI. Microstructure of the LiCoO2 (cathode)/La2/3−xLi3xTiO3 (electrolyte) interface and its influences on the electrochemical properties. *Acta Materialia*. 2007, **55**(14), 4713-4722. DOI: 10.1016/j.actamat.2007.04.031.

[30] YONEMURA, Masao, Atsuo YAMADA, Hironori KOBAYASHI, Mitsuharu TABUCHI, Takashi KAMIYAMA, Yoji KAWAMOTO a Ryoji KANNO. Synthesis, structure, and phase relationship in lithium manganese oxide spinelElectronic supplementary information (ESI) available: neutron and X-ray Rietveld refinement results of LiMn2O4. See http. *Journal of Materials Chemistry*. 2004, **14**(13), 1948-. DOI: 10.1039/b314810f. ISSN 0959-9428. Dostupné také z: http://xlink.rsc.org/?DOI=b314810f

[31] THACKERAY, M.M., W.I.F. DAVID, P.G. BRUCE a J.B. GOODENOUGH. Lithium insertion into manganese spinels. *Materials Research Bulletin*. 1983, **18**(4), 461-472. DOI: 10.1016/0025-5408(83)90138-1. ISSN 00255408. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0025540883901381

[32] TSUNEKAWA, Hajime, Satoshi TANIMOTO,A, Ryoji MARUBAYASHI, Miho FUJITA, Koichi KIFUNE a Mitsuru SANO. Capacity Fading of Graphite Electrodes Due to the Deposition of Manganese Ions on Them in Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*. 2002, **149**(10), 1326-. DOI: 10.1149/1.1502686. ISSN 00134651. Dostupné také z: http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1502686

[33] AURBACH, D, M.D LEVI, K GAMULSKI et al. Capacity fading of LixMn2O4 spinel electrodes studied by XRD and electroanalytical techniques. *Journal of Power Sources*. 1999, **81-82**(9), 472-479. DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00204-9. ISSN 03787753. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775399002049

[34] XIA, Yongyao. Capacity Fading on Cycling of 4 V Li/LiMn[sub 2]O[sub 4] Cells. *Journal of The Electrochemical Society*. 1997, **144**(8), 2593-. DOI: 10.1149/1.1837870. ISSN 00134651. Dostupné také z: http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1837870

[35] KUWABATA, Susumu, Shingo MASUI a Hiroshi YONEYAMA. Charge–discharge properties of composites of LiMn2O4 and polypyrrole as positive electrode materials for 4 V class of rechargeable Li batteries. *Electrochimica Acta*. 1999, **44**(25), 4593-4600. DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00178-4. ISSN 00134686. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468699001784

[36] PADHI, A. K., K. S. NANJUNDASWAMY a J. B. GOODENOUGH. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*. 1997, **144**(4), 1188-. DOI: 10.1149/1.1837571. ISSN 00134651. Dostupné také z: http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1837571

[37] HUANG, Yanghui, Haibo REN, Zhenghe PENG a Yunhong ZHOU. Synthesis of LiFePO4/carbon composite from nano-FePO4 by a novel stearic acid assisted rheological phase method. *Electrochimica Acta*. 2009, **55**(1), 311-315. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.08.057. ISSN 00134686. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468609011293

[38] PIRES, Julie, Laure TIMPERMAN, Aurore CASTETS et al. Role of propane sultone as an additive to improve the performance of a lithium-rich cathode material at a high potential. *RSC Advances*. 2015, **5**(52), 42088-42094. DOI: 10.1039/C5RA05650K. ISSN 2046-2069. Dostupné také z: http://xlink.rsc.org/?DOI=C5RA05650K

[39] NOH, Hyung-Joo, Sungjune YOUN, Chong Seung YOON a Yang-Kook SUN. Comparison of the structural and electrochemical properties of layered Li[NixCoyMnz]O2 (x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of*

Power Sources. 2013, **233**(1), 121-130. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.063. ISSN 03787753. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775313001110

[40] ZHONG, Qiming, Arman BONAKDARPOUR, Meijie ZHANG, Yuan GAO a J.R. DAHN. Synthesis and Electrochemistry of LiNi[sub x]Mn[sub 2−x]O[sub 4]. *Journal of The Electrochemical Society*. 1997, **144**(1), 205-. DOI: 10.1149/1.1837386. ISSN 00134651. Dostupné také z: http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1837386

[41] SHAJU, Kuthanapillil M. a Peter G. BRUCE. Nano-LiNi0.5Mn1.5O4 spinel: a high power electrode for Li-ion batteries. *Dalton Transactions*. 2008, (40), 5471-. DOI: 10.1039/b806662k. ISSN 1477-9226. Dostupné také z: http://xlink.rsc.org/?DOI=b806662k

[42] HU, Meng, Xiaoli PANG a Zhen ZHOU. Recent progress in high-voltage lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2013, **237**(17), 229-242. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.03.024. ISSN 03787753. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775313004059

[43] PATOUX, Sébastien, Lise DANIEL, Carole BOURBON, Hélène LIGNIER, Carole PAGANO, Frédéric LE CRAS, Séverine JOUANNEAU a Sébastien MARTINET. High voltage spinel oxides for Li-ion batteries: From the material research to the application. *Journal of Power Sources*. 2009, **189**(1), 344-352. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.08.043. ISSN 03787753. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037877530801611X

[44] KAZDA, T., J. VONDRÁK, V. DI NOTO, M. SEDLAŘÍKOVÁ, P ČUDEK, L. OMELKA, L. ŠAFAŘÍKOVÁ a V. KAŠPÁREK. Study of electrochemical properties and thermal stability of the high-voltage spinel cathode material for lithium-ion accumulators. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2015, **19**(6), 1579-1590. DOI: 10.1007/s10008-015-2772-4. ISSN 1432-8488. Dostupné také z: http://link.springer.com/10.1007/s10008-015-2772-4

[45] KAZDA, Tomáš, Jiří VONDRÁK, Marie SEDLAŘÍKOVÁ, P GOMÉZ-ROMERO, Michal MUSIL, Pavel ČUDEK STRAKOVÁ FEDORKOVÁ a Vít KAŠPÁREK. The Influence of Solvents and Salts on the Properties of High- Voltage Cathode Materials. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE*. 2015, **2015**(8), 6288-6301. ISSN 1452- 3981.

[46] YAN, Jianhua, Xingbo LIU a Bingyun LI. Recent progress in Li-rich layered oxides as cathode materials for Li-ion batteries. *RSC Adv*. 2014, **4**(108), 63268-63284. DOI: 10.1039/C4RA12454E. ISSN 2046-2069. Dostupné také z: http://xlink.rsc.org/?DOI=C4RA12454E

[47] AMALRAJ, Francis, Daniela KOVACHEVA, Michael TALIANKER et al. Integrated

Materials xLi[sub 2]MnO[sub 3]·(1−x)LiMn[sub 1/3]Ni[sub 1/3]Co[sub 1/3]O[sub 2] (x=0.3, 0.5, 0.7) Synthesized. *Journal of The Electrochemical Society*. 2010, **157**(10), 10. DOI: 10.1149/1.3463782. ISSN 00134651. Dostupné také z: http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.3463782

[48] ŞAHAN, Halil, Hüseyin GÖKTEPE, Şaban PATAT, Süleyman YıLDıZ, Burcu ÖZDEMIR, Ahmet ÜLGEN, Sanjeev MUKERJEE a K. M. ABRAHAM. Effect of silver coating on electrochemical performance of 0.5Li2MnO3.0.5 LiMn1/3Ni1/3Co1/3O2 cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2019, **23**(5), 1593-1604. DOI: 10.1007/s10008-019-04240-6. ISSN 1432-8488. Dostupné také z: http://link.springer.com/10.1007/s10008-019-04240-6

[49] ZHAO, Jianqing, Xiaoxiao KUAI, Xinyu DONG, Haibo WANG, Wei ZHAO, Lijun GAO, Ying WANG a Ruiming HUANG. Phase transitions and related electrochemical performances of Li-Rich layered cathode materials for high-energy lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018, **732**(1), 385-395. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.10.179. ISSN 09258388. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838817336150

[50] PLACKE, Tobias. *Progress and Challenges: Generation 3b* [online]. In: . Brusel: European Commision, 2018, s. 1-21 [cit. 2019-08-19].

[51] SHAH, K., N. BALSARA, S. BANERJEE et al. State of the Art and Future Research Needs for Multiscale Analysis of Li-Ion Cells. *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage*. 2017, **14**(2), 1-17. DOI: 10.1115/1.4036456. ISSN 2381-6872. Dostupné také z: http://electrochemical.asmedigitalcollection.asme.org/article.aspx?doi=10.1115/1.4036456

[52] CHOI, Jang Wook a Doron AURBACH. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities. *Nature Reviews Materials*. 2016, **1**(4), 1-16. DOI: 10.1038/natrevmats.2016.13. ISSN 2058-8437. Dostupné také z: http://www.nature.com/articles/natrevmats201613

[53] YOO, Hyun Deog, Elena MARKEVICH, Gregory SALITRA, Daniel SHARON a Doron AURBACH. On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion. *Materials Today*. 2014, **17**(3), 110-121. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.02.014. ISSN 13697021. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702114000741

[54] NITTA, Naoki, Feixiang WU, Jung Tae LEE a Gleb YUSHIN. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today* [online]. 2015, **18**(5), 252-264 [cit. 2019-08-21]. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040. ISSN 13697021. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702114004118

[55] FANG, Ruopian, Shiyong ZHAO, Zhenhua SUN, Da-Wei WANG, Hui-Ming CHENG a

Feng LI. More Reliable Lithium-Sulfur Batteries: Status, Solutions and Prospects. *Advanced Materials*. 2017, **29**(48), 1-25. DOI: 10.1002/adma.201606823. ISSN 09359648. Dostupné také z: http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201606823

[56] KANG, Weimin, Nanping DENG, Jingge JU et al. A review of recent developments in rechargeable lithium–sulfur batteries. *Nanoscale*. 2016, **8**(37), 16541-16588. DOI: 10.1039/C6NR04923K. ISSN 2040-3364. Dostupné také z: http://xlink.rsc.org/?DOI=C6NR04923K

[57] LEE, Hun, Meltem YANILMAZ, Ozan TOPRAKCI, Kun FU a Xiangwu ZHANG. A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries. *Energy Environ. Sci*. 2014, **7**(12), 3857-3886. DOI: 10.1039/C4EE01432D. ISSN 1754-5692. Dostupné také z: http://xlink.rsc.org/?DOI=C4EE01432D

[58] KAISER, Mohammad Rejaul, Shulei CHOU, Hua-Kun LIU, Shi-Xue DOU, Chunsheng WANG a Jiazhao WANG. Structure-Property Relationships of Organic Electrolytes and Their Effects on Li/S Battery Performance. *Advanced Materials* [online]. 2017, **29**(48), 1-17 [cit. 2019-08-21]. DOI: 10.1002/adma.201700449. ISSN 09359648. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201700449

[59] *Electric Dry Cells and Storage Batteries*. b.r. USA. US3043896A. Uděleno 20.7.1962.

[60] RAUH, R. D. a K.M. ABRAHAM. A Lithium/Dissolved Sulfur Battery with an Organic Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*. 1979, **126**(4), 523-527. DOI: 10.1149/1.2129079. ISSN 00134651. Dostupné také z: http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.2129079

[61] MIKHAYLIK, Yuriy V. a James R. AKRIDGE. Polysulfide Shuttle Study in the Li/S Battery System. *Journal of The Electrochemical Society*. 2004, **151**(11), 1969-1976. DOI: 10.1149/1.1806394. Dostupné také z: http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1806394

[62] EVERS, Scott a Linda F. NAZAR. New Approaches for High Energy Density Lithium–Sulfur Battery Cathodes. *Accounts of Chemical Research*. 2013, **46**(5), 1135-1143. DOI: 10.1021/ar3001348. ISSN 0001-4842. Dostupné také z: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ar3001348

[63] XIN, Sen, Lin GU, Na-Hong ZHAO, Ya-Xia YIN, Long-Jie ZHOU, Yu-Guo GUO a Li-Jun WAN. Smaller Sulfur Molecules Promise Better Lithium–Sulfur Batteries. *Journal of the American Chemical Society*. 2012, **134**(45), 18510–18513. DOI: 10.1021/ja308170k. Dostupné také z: http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja308170k

[64] LI, Xiaolin, Yuliang CAO, Wen QI et al. Optimization of mesoporous carbon structures for lithium–sulfur battery applications. *Journal of Materials Chemistry*. 2011, **21**(41), 16603-16610. DOI: 10.1039/c1jm12979a. ISSN 0959-9428. Dostupné také z: http://xlink.rsc.org/?DOI=c1jm12979a

[65] ZHAO, X.Y., J.P. TU, Y. LU, J.B. CAI, Y.J. ZHANG, X.L. WANG a C.D. GU. Graphene-coated mesoporous carbon/sulfur cathode with enhanced cycling stability. *Electrochimica Acta*. 2013, **113**, 256-262. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.09.078. ISSN 00134686. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468613018409

[66] HART, Connor J., Marine CUISINIER, Xiao LIANG, Dipan KUNDU, Arnd GARSUCH a Linda F. NAZAR. Rational design of sulphur host materials for Li–S batteries: correlating lithium polysulphide adsorptivity and self-discharge capacity loss. *Chemical Communications* [online]. 2015, **51**(12), 2308-2311 [cit. 2019-08-22]. DOI: 10.1039/C4CC08980D. ISSN 1359-7345. Dostupné z: http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CC08980D

[67] HENCZ, Luke, Hao CHEN, Han Yeu LING, Yazhou WANG, Chao LAI, Huijun ZHAO a Shanqing ZHANG. Housing Sulfur in Polymer Composite Frameworks for Li–S Batteries. *Nano-Micro Letters* [online]. 2019, **11**(1), 1-44 [cit. 2019-08-22]. DOI: 10.1007/s40820-019-0249-1. ISSN 2311-6706. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/s40820-019-0249-1

[68] SONG, Taeseup a Ungyu PAIK. TiO 2 as an active or supplemental material for lithium batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2016, **4**(1), 14-31. DOI: 10.1039/C5TA06888F. ISSN 2050-7488. Dostupné také z: http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TA06888F

[69] ABRAHAM, K. M. A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium/Oxygen Battery. *Journal of The Electrochemical Society*. 1996, **143**(1), 1-5. DOI: 10.1149/1.1836378. ISSN 00134651. Dostupné také z: http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.1836378

[70] IMANISHI, Nobuyuki a Osamu YAMAMOTO. Rechargeable lithium–air batteries: characteristics and prospects. *Materials Today*. 2014, **17**(1), 24-30. DOI: 10.1016/j.mattod.2013.12.004. ISSN 13697021. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702113004586

[71] KRAYTSBERG, Alexander a Yair EIN-ELI. Review on Li–air batteries—Opportunities, limitations and perspective. *Journal of Power Sources*. 2011, **196**(3), 886-893. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.09.031. ISSN 03787753. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S037877531001637X

[72] CHRISTENSEN, Jake, Paul ALBERTUS, Roel S. SANCHEZ-CARRERA, Timm LOHMANN, Boris KOZINSKY, Ralf LIEDTKE, Jasim AHMED a Aleksandar KOJIC. A Critical Review of L*i*/Air Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*. 2012, **159**(2), 1-. DOI: 10.1149/2.086202jes. ISSN 00134651. Dostupné také z: http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/2.086202jes

[73] KORTHAUER, Reiner. *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*. 1. Berlin:

Springer, 2018. ISBN 9783662530719.

[74] PADBURY, Richard a Xiangwu ZHANG. Lithium–oxygen batteries—Limiting factors that affect performance. *Journal of Power Sources*. 2011, **196**(10), 4436-4444. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.01.032. ISSN 03787753. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775311001108

[75] OGASAWARA, Takeshi, Aurélie DÉBART, Michael HOLZAPFEL, Petr NOVÁK a Peter G. BRUCE. Rechargeable Li 2 O 2 Electrode for Lithium Batteries. *Journal of the American Chemical Society*. 2006, **128**(4), 1390-1393. DOI: 10.1021/ja056811q. ISSN 0002-7863. Dostupné také z: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja056811q

[76] BRYANTSEV, Vyacheslav S. a Mario BLANCO. Computational Study of the Mechanisms of Superoxide-Induced Decomposition of Organic Carbonate-Based Electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2011, **2**(5), 379-383. DOI: 10.1021/jz1016526. ISSN 1948-7185. Dostupné také z: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jz1016526

[77] ULISSI, Ulderico, Giuseppe Antonio ELIA, Sangsik JEONG, Jakub REITER, Nikolaos TSIOUVARAS, Stefano PASSERINI a Jusef HASSOUN. New Electrode and Electrolyte Configurations for Lithium-Oxygen Battery. *Chemistry - A European Journal*. 2018, **24**(13), 3178-3185. DOI: 10.1002/chem.201704293. ISSN 09476539. Dostupné také z: http://doi.wiley.com/10.1002/chem.201704293

[78] ZHANG, Yan-Tao, Zhen-Jie LIU, Jia-Wei WANG, Liang WANG a Zhang-Quan PENG. Recent Advances in Li Anode for Aprotic Li-O2 Batteries. *Acta Physico-Chimica Sinica,*. 2017, **33**(3), 486499. DOI: 10.3866/PKU.WHXB201611181.

[79] GIORDANI, V., S. A. FREUNBERGER, P. G. BRUCE, J.-M. TARASCON a D. LARCHER. H2O2 Decomposition Reaction as Selecting Tool for Catalysts in Li–O2 Cells. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2010, **13**(12), 180-183. DOI: 10.1149/1.3494045. ISSN 10990062. Dostupné také z: http://esl.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.3494045

[80] WINTER, Martin, Brian BARNETT a Kang XU. Before Li Ion Batteries. *Chemical Reviews*. 2018, **118**(23), 11433-11456. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00422. ISSN 0009-2665. Dostupné také z: http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.8b00422

[81] YABUUCHI, Naoaki, Kei KUBOTA, Mouad DAHBI a Shinichi KOMABA. Research Development on Sodium-Ion Batteries. *Chemical Reviews*. 2014, **114**(23), 11636-11682. DOI: 10.1021/cr500192f. ISSN 0009-2665. Dostupné také z: http://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr500192f

[82] PONROUCH, Alexandre, Elena MARCHANTE, Matthieu COURTY, Jean-Marie TARASCON a M. Rosa PALACÍN. In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries. *Energy and Environmental Science*. 2012, **5**(9), 8572–8583. DOI:

10.1039/c2ee22258b. ISSN 1754-5692. Dostupné také z: http://xlink.rsc.org/?DOI=c2ee22258b

[83] *Electricity Storage and Renewables: Costs and Markets to 2030*. 1. Abu Dhabi: International Renewable Energy Agency, 2017. ISBN 978-92-9260-038-9.

[84] LUO, Xing, Jihong WANG, Mark DOONER a Jonathan CLARKE. Overview of current development in electrical energy storage technologies and the application potential in power system operation. *Applied Energy*. 2015, **137**(1), 511-536. DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.09.081. ISSN 03062619. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0306261914010290

[85] DUSTMANN, Cord-H. Advances in ZEBRA batteries. *Journal of Power Sources*. 2004, **127**(1-2), 85-92. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.039. ISSN 03787753. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775303009418

[86] NAYAK, Prasant Kumar, Liangtao YANG, Wolfgang BREHM a Philipp ADELHELM. From Lithium-Ion to Sodium-Ion Batteries: Advantages, Challenges, and Surprises. *Angewandte Chemie International Edition*. 2018, **57**(1), 102-120. DOI: 10.1002/anie.201703772. ISSN 14337851. Dostupné také z: http://doi.wiley.com/10.1002/anie.201703772

[87] XIAO, Biwei, Teófilo ROJO a Xiaolin LI. Hard Carbon as Sodium-Ion Battery Anodes: Progress and Challenges. *ChemSusChem*. 2018, **12**(1), 133-144. DOI: 10.1002/cssc.201801879. ISSN 1864-5631. Dostupné také z: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/cssc.201801879

[88] ELIA, Giuseppe Antonio, Krystan MARQUARDT, Katrin HOEPPNER et al. An Overview and Future Perspectives of Aluminum Batteries. *Advanced Materials*. 2016, **28**(35), 7564-7579. DOI: 10.1002/adma.201601357. ISSN 09359648.

[89] KUBOTA, Kei, Mouad DAHBI, Tomooki HOSAKA, Shinichi KUMAKURA a Shinichi KOMABA. Towards K-Ion and Na-Ion Batteries as "Beyond Li-Ion". *The Chemical Record*. 2018, **18**(4), 459-479. DOI: 10.1002/tcr.201700057. ISSN 15278999. Dostupné také z: http://doi.wiley.com/10.1002/tcr.201700057

[90] ZHANG, Wenchao, Yajie LIU a Zaiping GUO. Approaching high-performance potassium-ion batteries via advanced design strategies and engineering. *Science Advances*. 2019, **5**(5), 1-13. DOI: 10.1126/sciadv.aav7412. ISSN 2375-2548. Dostupné také z: http://advances.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/sciadv.aav7412

[91] MA, Zheng, Douglas R. MACFARLANE a Mega KAR. Mg Cathode Materials and Electrolytes for Rechargeable Mg Batteries: A Review. *Batteries& Supercaps*. 2019, **2**(2), 115-127. DOI: 10.1002/batt.201800102. ISSN 25666223. Dostupné také z: http://doi.wiley.com/10.1002/batt.201800102

[92] PONROUCH, A., C. FRONTERA, F. BARDÉ a M. R. PALACÍN. Towards a calcium-based rechargeable battery. *Nature Materials*. 2016, **15**(2), 169-172. DOI: 10.1038/nmat4462. ISSN 1476-1122. Dostupné také z: http://www.nature.com/articles/nmat4462

[93] GUMMOW, Rosalind J., George VAMVOUNIS, M. Bobby KANNAN a Yinghe HE. Calcium-Ion Batteries: Current State-of-the-Art and Future Perspectives. *Advanced Materials*. 2018, **30**(39). DOI: 10.1002/adma.201801702. ISSN 09359648. Dostupné také z: http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201801702

[94] KAZDA, Tomáš a Kamil JAŠŠO. Lithium-sulfur batteries and the methods of their stabilization. In: *Advanced Batteries Accumulators and Fuel Cells 19th ABAF*. Brno: Brno University of Technology, 2018, s. 12-14. ISBN 978-80-214-5651-8.

[95] SICZEK, Krzysztof. *Next-generation Batteries with Sulfur Cathodes*. 1. Massachusetts, USA: Academic Press, 2019. ISBN 9780128163924.

[96] KAZDA, Tomáš a Lenka PAGÁČOVÁ. Vliv použitého uhlíku na elektrochemické vlastnosti Li-S akumulátoru. In: *40. Nekonvenční zdroje elektrické energie*. Vémyslice: Česká elektrochemická společnost, 2019, s. 45-48. ISBN 978-80-02-02858-1.

[97] KAZDA, T., M. KRBAL, M. POUZAR, J. VONDRÁK, A. Fedorková STRAKOVÁ, M. SLÁVIK, T. WAGNER a J.M. MACAK. Highly efficient and stable cryo-ground sulphur cathode for Li-S batteries. *Journal of Power Sources*. 2016, **331**(11), 293-298. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.09.050. ISSN 03787753.

[98] HAGEN, M., S. DÖRFLER, P. FANZ et al. Development and costs calculation of lithium–sulfur cells with high sulfur load and binder free electrodes. *Journal of Power Sources*. 2013, **224**(4), 260-268. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.10.004. ISSN 03787753. Dostupné také z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775312015418

[99] YAO, Hongbin, Kai YAN, Weiyang LI et al. Improved lithium–sulfur batteries with a conductive coating on the separator to prevent the accumulation of inactive S-related species at the cathode–separator interface. *Energy Environ. Sci*. 2014, **7**(10), 3381-3390. DOI: 10.1039/C4EE01377H. ISSN 1754-5692. Dostupné také z: http://xlink.rsc.org/?DOI=C4EE01377H

[100] KAZDA, T., P. ČUDEK, J. VONDRÁK, M. SEDLAŘÍKOVÁ, J. TICHÝ, M. SLÁVIK, G. FAFILEK a O. ČECH. Lithium-sulphur batteries based on biological 3D structures. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2018, **22**(2), 537–546. DOI: 10.1007/s10008-017-3791-0. Dostupné také z: http://link.springer.com/10.1007/s10008-017-3791-0

[101] WANG, Chao, Kai SU, Wang WAN, Hua GUO, Henghui ZHOU, Jitao CHEN, Xinxiang ZHANG a Yunhui HUANG. High sulfur loading composite wrapped by 3D nitrogen-doped graphene as a cathode material for lithium–sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A*. 2014, **2**(14), 5018-5023. DOI: 10.1039/C3TA14921H. ISSN 2050-7488. Dostupné také z:

http://xlink.rsc.org/?DOI=C3TA14921H

[102] HE, Jiarui, Yuanfu CHEN, Pingjian LI, Fei FU, Zegao WANG a Wanli ZHANG. Three-dimensional CNT/graphene–sulfur hybrid sponges with high sulfur loading as superior-capacity cathodes for lithium–sulfur batteries. *J. Mater. Chem. A*. 2015, **3**(36), 18605-18610. DOI: 10.1039/C5TA04445F. ISSN 2050-7488. Dostupné také z: http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TA04445F

[103] MI, Liwei, Weidong XIAO, Shizhong CUI, Hongwei HOU a Weihua CHEN. An N-doped three dimensional flexible carbon/sulfur cathode for lithium sulfur battery design. *Dalton Transactions*. 2016, **2016**(45), 3305-3309. DOI: 10.1039/c5dt04577k. Dostupné také z: http://xlink.rsc.org/?DOI=C5DT04577K

[104] LI, Yi-Juan, Jing-Min FAN, Ming-Sen ZHENG a Quan-Feng DONG. A novel synergistic composite with multi-functional effects for high-performance Li–S batteries. *Energy & Environmental Science*. 2016, **2016**(9), 1998-2004. DOI: 10.1039/c6ee00104a. Dostupné také z: http://xlink.rsc.org/?DOI=C6EE00104A

[105] CHEN, Jia-Jia, Ru-Ming YUAN, Jia-Min FENG et al. Conductive Lewis Base Matrix to Recover the Missing Link of Li 2 S 8 during the Sulfur Redox Cycle in Li–S Battery. *Chemistry of Materials*. 2015, **2015**(27), 2048-2055. DOI: 10.1021/cm5044667. Dostupné také z: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm5044667

[106] AHN, Wook, Min Ho SEO, Yun-Seok JUN, Dong Un LEE, Fathy M. HASSAN, Xiaolei WANG, Aiping YU a Zhongwei CHEN. Sulfur Nanogranular Film-Coated Three-Dimensional Graphene Sponge-Based High Power Lithium Sulfur Battery. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016, **8**(3), 1984-1991. DOI: 10.1021/acsami.5b10267. Dostupné také z: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.5b10267

[107] WALLE, Maru Dessie, Zhifeng ZHANG, Xiaolong YOU, Mengyuan ZHANG, Johnny Muya CHABU, Yajuan LI a You-Nian LIU. Soft approach hydrothermal synthesis of a 3D sulfur/graphene/ multiwalled carbon nanotube cathode for lithium–sulfur batteries. *RSC Advances*. 2016, **6**(82), 78994–78998. DOI: 10.1039/c6ra18226g. Dostupné také z: http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA18226G

[108] PANG, Quan a Linda F. NAZAR. Long-Life and High-Areal-Capacity Li–S Batteries Enabled by a Light-Weight Polar Host with Intrinsic Polysulfide Adsorption. *ACS Nano*. 2016, **10**(4), 4111–4118. DOI: 10.1021/acsnano.5b07347. Dostupné také z: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsnano.5b07347

[109] MA, Zhaoling, Zhen LI, Kui HU, Dongdong LIU, Jia HUO a Shuangyin WANG. The enhancement of polysulfide absorbsion in Li S batteries by hierarchically porous CoS 2 /carbon paper interlayer. *Journal of Power Sources*. 2016, **325**(1), 71-78. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.04.139. ISSN 03787753. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775316305237

[110] QIAN, Xinye, Lina JIN, Di ZHAO et al. Ketjen Black-MnO Composite Coated Separator For High Performance Rechargeable Lithium-Sulfur Battery. *Electrochimica Acta*. 2016, **192**(1), 346-356. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.01.225. ISSN 00134686. Dostupné také z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468616302602

[111] SKODA, David, Tomas KAZDA, Lukas MUNSTER et al. Microwave-assisted synthesis of a manganese metal–organic framework and its transformation to porous MnO/carbon nanocomposite utilized as a shuttle suppressing layer in lithium–sulfur batteries. *Journal of Materials Science*. 2019, **54**(22), 14102-14122. DOI: 10.1007/s10853-019-03871-4. ISSN 0022-2461. Dostupné také z: http://link.springer.com/10.1007/s10853-019-03871-4

[112] LIANG, Xiao, Connor HART, Quan PANG, Arnd GARSUCH, Thomas WEISS a Linda F. NAZAR. A highly efficient polysulfide mediator for lithium–sulfur batteries. *Nature Communications*. 2015, **6**(1), 1-8. DOI: 10.1038/ncomms6682. ISSN 2041-1723. Dostupné také z: http://www.nature.com/articles/ncomms6682

[113] ŠKODA, David, Tomáš KAZDA, Lukas MUNSTER et al. Microwave-assisted synthesis of platelet-like cobalt metal-organic framework, its transformation to porous layered cobalt-carbon nanocomposite discs and their utilization as anode materials in sodium-ion batteries. *Journal of Energy Storage*. 2019, , 1-20.

[114] DONG, Caifu a Liqiang XU. Cobalt- and Cadmium-Based Metal–Organic Frameworks as High-Performance Anodes for Sodium Ion Batteries and Lithium Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017, **9**(8), 7160-7168. DOI: 10.1021/acsami.6b15757. ISSN 1944-8244. Dostupné také z: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.6b15757

[115] ZHANG, Yan, Shihui YANG, Xiaoya CHANG et al. MOF based on a longer linear ligand: electrochemical performance, reaction kinetics, and use as a novel anode material for sodium-ion batteries. *Chemical Communications*. 2018, **54**(83), 11793-11796. DOI: 10.1039/C8CC06248J. ISSN 1359-7345.

Seznam vybraných publikací autora:

Články v impaktovaných časopisech:

KAZDA, T.; VONDRÁK, J.; DI NOTO, V.; STRAKOVÁ FEDORKOVÁ, A.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; ČUDEK, P.; VYROUBAL, P. Effect of used precursors to properties of high voltage cathode materials. *Journal of Solid State Electrochemistry,* 2014, roč. 19, č. 2, s. 1-7. ISSN: 1432- 8488.

KAZDA, T.; VONDRÁK, J.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; GÓMEZ-ROMERO, P.; MUSIL, M.; ČUDEK, P.; STRAKOVÁ FEDORKOVÁ, A.; KAŠPÁREK, V. The Influence of Solvents and Salts on the Properties of High- Voltage Cathode Materials. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE,* 2015, roč. 2015, č. 8, s. 6288-6301. ISSN: 1452- 3981.

KAZDA, T.; VONDRÁK, J.; DI NOTO, V.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; ČUDEK, P.; OMELKA, L.; ŠAFAŘÍKOVÁ, L.; KAŠPÁREK, V. Study of electrochemical properties and thermal stability of the high-voltage spinel cathode material for lithium- ion accumulators. *Journal of Solid State Electrochemistry,* 2015, roč. 19, č. 6, s. 1579-1590. ISSN: 1432- 8488.

SYROVÝ, T.; KAZDA, T.; SYROVÁ, L.; VONDRÁK, J.; KUBÁČ, L.; SEDLAŘÍKOVÁ, M. Cathode material for lithium ion accumulators prepared by screen printing for the smart textiles applications. *Journal of Power Sources*, 2016, roč. 309, č.3, s. 192-201.

KAZDA, T.; KRBAL, M.; POUZAR, M.; VONDRÁK, J.; STRAKOVÁ FEDORKOVÁ, A.; SLÁVIK, M.; WÁGNER, T.; MACÁK, J. Highly efficient and stable cryo-ground sulphur cathode for Li- S batteries. *Journal of Power Sources,* 2016, č. 316, s. 293-298. ISSN: 0378-7753

KAZDA, T.; ČUDEK, P.; VONDRÁK, J.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; TICHÝ, J.; SLÁVIK, M.; FAFILEK, G.; ČECH, O. Lithium- sulphur batteries based on biological 3D structures. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2017, č. 1, s. 1-7. ISSN: 1432-8488

VYROUBAL, P.; KAZDA, T. Numerical Methods in Advanced Power Sources. *Journal of Energy Storage,* 2017, roč. 11- 12, č. EST220, s. 1-9. ISSN: 2352-152X.

VYROUBAL, P.; KAZDA, T. Finite Element Model of Nail Penetration into Lithium Ion Battery. *Journal of Energy Storage,* 2018, roč. 11-12, č. EST220, s. 451-458. ISSN: 2352-152X.

STRAKOVÁ FEDORKOVÁ, A.; KAZDA, T.; GAVALIEROVA, K.; GÓMEZ-ROMERO, P.; SHAMBEL, E. Synthesis and Characterization of Porous Sulfur/MWCNTs Composites with Improved Performance and Safety as Cathodes for Li-S Batterie. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ELECTROCHEMICAL SCIENCE,* 2018, roč. 13, č. 1, s. 551-562. ISSN: 1452-3981.

BINAR, T.; ŠVARC, J.; VYROUBAL, P.; KAZDA, T.; ROLC, S.; DVOŘÁK, A. The comparison of numerical simulation of projectile interaction with transparent armour glass for buildings and vehicles. *ENGINEERING FAILURE ANALYSIS*, 2018, roč. 92, č. 1, s. 121-139. ISSN: 1350-6307

KAZDA, T.; VONDRÁK, J.; VISINTIN, A.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; TICHÝ, J.; ČUDEK, P. Electrochemical performance of Mo doped high voltage spinel cathode material for lithium-ion battery. Journal of Energy Storage, 2018, roč. 11-12, č. EST220, s. 329-335. ISSN: 2352-152X

BINAR, T.; ŠVARC, J.; VYROUBAL, P.; KAZDA, T.; ROLC, S.; DVOŘÁK, A.; DOSTÁL, P. The use of numerical simulation for the evaluation of special transparent glass resistance. *ENGINEERING FAILURE ANALYSIS*, 2018, roč. 91, č. 1, s. 1-10. ISSN: 1350-6307

VYROUBAL, P.; KAZDA, T. Equivalent Circuit Model Parameters Extraction for Lithium Ion Batteries Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Journal of Energy Storage,* 2018, roč. 11-12, č. EST220, s. 1-9. ISSN: 2352-152X.

HYLSKÝ, J.; STRACHALA, D.; HLADÍK, J.; ČUDEK, P.; KAZDA, T.; VANĚK, J.; VYROUBAL, P.; STARÝ, J. Design of P-Type Photovoltaic Cells Resistant to Potential-Induced Degradation. *IEEE Journal of Photovoltaics,* 2018, roč. 99, č. 99, s. 300-306. ISSN: 2156-3381

LACINA, K.; KAZDA, T.; SYROVÝ, T.; TRNKOVÁ, L.; VANÝSEK, P.; SKLÁDAL, P. Asymmetric bipolar electrochemistry: Detailed empirical description and determination of output characteristics of a galvanic system with multiple short-circuited cells in one electrolyte. *Electrochimica Acta,* 2019, roč. 1, č. 207, s. 269-274. ISSN: 0013-4686.

ŠKODA, D.; KAZDA, T.; MUNSTER, L.; HAULIKOVA, B.; STYSKALIK, A.; ELOY, P.; DEBECKER, D.; VYROUBAL, P.; ŠIMONÍKOVÁ, L.; KUŘITKA, I. Microwave-assisted synthesis of a manganese metal–organic framework and its transformation to porous MnO/carbon nanocomposite utilized as a shuttle suppressing layer in lithium–sulfur batteries. *Journal of Materials Science,* 2019, roč. 1, č. 1, s. 1-21. ISSN: 1573-4803.

KAZDA, T.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; PLEHA, D.; TICHÝ, J.; VYROUBAL, P.; MÁCA, J.; VISINTIN, A.; ČUDEK, P. Influence of the polyethersulfone/polyvinylpyrrolidone based nanofibrous separators on the properties of high-voltage Li-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry,* 2019 – ODESLÁNO PO REVIZI

ŠKODA, D.; KAZDA, T.; MUNSTER, L.; HANULIKOVA, B.; STYSKALIK, A.; ELOY, P.; DEBECKER, D.; VALICKOVA, J.; ČECH, O.; SIMONIKOVA, L.; KANICKY, V.; KURITKA, I Asymmetric bipolar electrochemistry: Microwave-assisted synthesis of platelet-like cobalt metal-organic framework, its transformation to porous layered cobalt-carbon nanocomposite discs and their utilization as anode materials in sodium-ion batterie. *Journal of Energy Storage* – ODESLÁNO

MACAK, M.; VYROUBAL, P.; KAZDA, T.; JAŠŠO, K. Numerical Investigation of Lithium-Sulfur Batteries by Cyclic Voltammetry. *Journal of Energy Storage* – ODESLÁNO

Články v časopisech evidovaných v databázi Scopus:

KAZDA, T.; ČECH, O.; VONDRÁK, J.; STRAKOVÁ FEDORKOVÁ, A.; VISINTIN, A.; ČUDEK, P.; KAŠPÁREK, V. Comparative Study of the Properties of High Voltage Spinel Cathode Material Depending on the Method of Synthesis. In *15th International Conference on Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells (ABAF 2014). ECS Transactions.* USA: ECS, 2014. s. 15-21. ISBN: 978-1-62332-230- 4. ISSN: 1938- 5862

KAZDA, T.; VONDRÁK, J.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; VISINTIN, A.; ČUDEK, P. Changing the electrochemical properties of LiCoO2 depending on the time elapsed from the synthesis. *ECS Transactions,* 2014, roč. 2014, č. 62, s. 117-122. ISSN: 1938- 5862.

VYROUBAL, P.; MAXA, J.; KAZDA, T.; VONDRÁK, J. Computational Modeling of Lithium Ion Battery. In *15th International Conference on Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells (ABAF 2014). ECS Transactions.* 2014. s. 99-110. ISBN: 978-1-62332-230- 4. ISSN: 1938- 5862.

VYROUBAL, P.; MAXA, J.; KAZDA, T.; VONDRÁK, J. The Finite Element Method in Electrochemistry – Modelling of the Lithium- Ion Battery. In *13th International Conference on*

Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells (ABAF 2012). ECS Transactions. San Francisco: 2014. s. 289-296. ISBN: 978-1-62332-031- 7. ISSN: 1938- 5862.

VYROUBAL, P.; MAXA, J.; KAZDA, T. Simulation of the Behavior of the Lithium Ion Battery. *Advances in Military Technology,* 2014, roč. 9, č. 1, s. 107-115. ISSN: 1802- 2308.

SEDLAŘÍKOVÁ, M.; KAZDA, T.; VONDRÁK, J. Effect of Potassium on the Steadiness of the Structure of LiCoO2. In *13th International Conference on Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells (ABAF 2012). ECS Transactions.* USA: ECS, 2014. s. 141-152. ISBN: 978-1-62332-031- 7. ISSN: 1938- 5862.

KAZDA, T.; SEDLAŘÍKOVÁ, M.; VONDRÁK, J.; ČECH, O. Comparison of Material Properties of LiCoO2 Doped with Sodium and Potassium. *Portugaliae, Electrochimica Acta,* 2014, roč. 31, č. 6, s. 331-336. ISSN: 1647- 1571.

ČUDEK, P.; KAZDA, T.; JAŠŠO, K. Influence of Compaction Pressure on properties of Electrodes for Li-S based Electrochemical Power Sources. In *ECS Transactions. ECS Transactions.* 74. USA: ECS Transaction, 2016. s. 185-192. ISBN: 978-1-56677-988-3. ISSN: 1938-5862.

JAŠŠO, K.; KAZDA, T.; ČUDEK, P. Organic Binder for the Lithium-Sulfur Batteries. In *19th International Conference on Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells (ABAF 2018). ECS Transactions.* 87. New Jersey: The Electrochemical Society, 2018. s. 93-97. ISBN: 978-1-60768-864-8. ISSN: 1938-5862.

8 Seznam použitých zkratek a symbolů

Al_2O_3 – Oxid hlinitý

$AlCl_3$ – Chlorid hlinitý

C – Velikost proudu odpovídající vybití akumulátoru za jednu hodinu

Ca-ion – Vápníko-iontový akumulátor

CCCV – Režim nabíjení konstantním proudem a následně konstantním napětím

CO_2 – Oxid uhličitý

CV – Cyklická voltametrie

DEC – Diethyl karbonát

DEGDME – Diethylene glycol dimethyl ether

DMC – Dimethyl karbonát

DME – 1,2-dimethoxyethane

DMSO – Dimethylsulfoxid

EC – Ethylen karbonát

EDS – Energiově disperzní spektroskopie

EIS – Elektrochemická impedanční spektroskopie

ESEM – Enviromentalní rastrovací elektronové mikroskopie

EV – Elektrické vozidlo

HEV – Hybridní elektrické vozidlo

I – Proud

K-ion - Drasliko-iontový akumulátor

$LiBF_4$ – Lithium tetrafluoroborát

$LiClO_4$ – Chloristan lithný

Li_2CO_3 – Uhličitan lithný

Li-S – Akumulátor lithium-síra

Li_2S – Sulfid lithný

$LiCoO_2$ – Oxid kobalto lithný

$LiFePO_4$ – Lithno-železnatý fosfát

Li-Ion – Lithno-iontový akumulátor

$LiMn_2O_4$ – Oxid manganičito-lithný

$LiNO_3$ – Dusičnan lithný

Li-O_2 – Akumulátor lithium-kyslík

LiO_2 – Lithium superoxid

Li_2O_2 – Peroxid lithný

LiOH – Hydroxid lithný

$LiPF_6$ – Lithium hexafluorofosfát

LiTFSI – Lithium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide

Mg-ion – Hořčíko-iontový akumulátor

$MgAl_2O_4$ – Spinel

$MgCl_2$ – Chlorid hořečnatý

MnF_2 – Fluorid manganatý

MnO – Oxid manganatý

MnO_2 – Oxid manganičitý

Na-S – Akumulátory sodík-síra

Na-$NiCl_2$ – Akumulátor sodík-chlorid nikelnatý

$NaCl_2$ – Chlorid sodný

Ni-Cd – Nikl-kadmiový akumulátor

Ni-MH – Nikl-metalhydridový akumulátor

NMP – N-Methyl-2-pyrrolidon

PC – Propylen karbonát

PE – Polyetylen

PEG – Polyethylenglykol

PP – Polypropylen

PPy – Polypyrrol

PVDF – Polyvinylidenfluorid

Q – Kapacita

SEI – Solid electrolyte interface

SEM – Rastrovací elektronové mikroskopie

TEGDME – Tetraethylenglykoldimethylether

TGA – Termogravimetricka analýza

TiS_2 – Sulfid titaničitý

U_{we} – Napětí pracovní elektrody

V_2O_5 – Oxid vanadičný

XPS – Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

XRD – Rentgenová difrakční analýza

ZrO_2 – Oxid zirkoničitý

9 Seznam obrázků

Obr. 1 : Vývoj gravimetrické hustoty energie Li-ion akumulátorů. 2

Obr. 2 : Příklady možného použití Li-ion akumulátorů. 3

Obr. 3 : Princip funkce Li-ion akumulátoru: A) proces nabíjení; B) proces vybíjení [17]. 5

Obr. 4 : Typy konstrukcí Li-ion akumulátorů: A) cylindrická, B) prismatická, C) pouch [3]. . 7

Obr. 5 : Typy katodových materiálů dostupných na trhu a jejich zastoupení v roce 1995, 2010, 2014, 2016 a 2017; LCO: $LiCoO_2$, NMC: $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$, LMO: $LiMn_2O_4$, NCA: $LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$, LFP: $LiFePO_4$ [7] [24] 8

Obr. 6 : Průběh vybíjecí charakteristiky katodového materiálu $LiCoO_2$ 9

Obr. 7 : Vrstvená struktura materiálu $LiCoO_2$ [29] 9

Obr. 8 : Vybíjecí a nabíjecí charakteristika katodového materiálu $LiMn_2O_4$ v plném rozsahu [35] 10

Obr. 9 : Vybíjecí charakteristika materiálu $LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O_2$ v porovnání s $LiFePO_4$ a $LiMn_2O_4$ [22] 11

Obr. 10 : Vztahy mezi teplotní stabilitou, vybíjecí kapacitou a stabilitou kapacity u NMC katodových materiálů [39] 12

Obr. 11 : Porovnání vybíjecích/nabíjecích charakteristik vysokonapěťového katodového materiálu $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ s $LiCoO_2$, $LiFePO_4$ a $LiMn_2O_4$ [43] 13

Obr. 12 : CV katodového materiálu $LiCr_{0,1}Ni_{0,4}Mn_{1,5}O_4$ a změny valence probíhající během jeho cyklování při scan rate 0,5 mV/s. Zobrazená oblast 3,8 až 5,1 V [45] 13

Obr. 13 : Porovnání vybíjecích charakteristik klasických katodových materiálů s Li-rich NMC katodou [50] 14

Obr. 14 : A) Prudký pokles kapacity při změně zatížení Li-rich NMC katody; B) Pokles kapacity a potenciálu vybíjecího plata během 300 cyklů proudem 0,1C [51] 15

Obr. 15 : Porovnání interkalační reakce a konverzní [53] 17

Obr. 16 : Konverzní proces probíhající v Li-S akumulátoru společně s nabíjecí/vybíjecí charakteristikou [55] [58] 18

Obr. 17 : Příklady různých struktur katody Li-S akumulátorů: A) Vodivé porézní materiály s hierarchickou strukturou s infiltrovanou sírou; B) Síra zapouzdřená ve vodivé 3D elektrodě; C) Uhlíkové nanovlákno se sírou; D) Core shell struktura chránící síru a poskytující prostor pro expanzi [52] [68] 19

Obr. 18 : Porovnání jednotlivých typů katodových materiálů v závislosti na jejich gravimetrické hustotě energie 20

Obr. 19 : Rozdíl potenciálu při nabíjení a vybíjení u článku Li-O_2 [75] 22

Obr. 20 : Vliv použití aditiv na bázi oxidů kovů na potenciálu při nabíjení článku Li-O_2 [79] 23

Obr. 21 : Změna objemu článku Li-O_2 během cyklování; PC- proudový kolektor, PDV – pro kyslík difuzní vrstva [72] 23

Obr. 22 : Porovnání nabíjecích a vybíjecích charakteristik **A)** $NaCoO_2$ a $LiCoO_2$; **B)** $NaFePO_4$ a $LiFePO_4$ [81] [86] 25

Obr. 23 :Přehled katodových materiálů pro Na-ion akumulátory [52] 26

Obr. 24 : Přehled anodových materiálů pro Na-ion akumulátory [52] 26

Obr. 25 : Porovnání jednotlivých technologií, jejich teoretických hodnot, volumetrické a gravimetrické hustoty energie společně s koncentrací v zemské kůře [88]. 27

Obr. 26 : Porovnání všech typů testovaných elektrod s různými typy uhlíků během dlouhodobého cyklování při různém zatížení [96] 33

Obr. 27 : Porovnání Vybíjecích charakteristik při posledním cyklu na jednotlivých zatíženích: A) Super P, B) Super P+LD2N, C) Super P+BP2000, D) Super P+HD3 35

Obr. 28 : Porovnání fotografií A) Čisté síry, B) amorfní Síry po roztavení a rychlém ochlazení 37

Obr. 29 : Porovnání prvního a třetího cyklu cyklické voltametrie u elektrod S_{cryo} a S_{ref80}, použitá rychlostí skenu 0,1 mV/s [97] 38

Obr. 30 : Porovnání prvního a třetího cyklu cyklické voltametrie u elektrod S_{cryo} a S_{ref60}; A) proud vztažený k hmotnosti S, B) proud na cm^2 elektrody, použitá rychlostí skenu 0,1 mV/s [97] 39

Obr. 31 : Porovnání kapacity a coulombické účinnosti elektrod S_{cryo} a S_{ref80} během 50 cyklů proudem 0,2 C [97] 40

Obr. 32 : Porovnání kapacity a coulombické účinnosti elektrod S_{cryo} a S_{ref60} během dlouhodobého cyklování při různém zatížení; A) kapacita vztažená na hmotnost síry, B) Kapacita vztažená na cm^2 elektrody [97] 41

Obr. 33 : Porovnání vybíjecích a nabíjecích charakteristik elektrod S_{cryo} a S_{ref60}; A, B) během prvních 50 cyklů proudem 0,2 C, C, D) při jednotlivých zatíženích [97] 42

Obr. 34 : Průřez skrz aktivní hmotu elektrody pořízený pomocí SEM elektroda S_{cryo} (a, b) a elektrody R_{ef60} (c, d) 43

Obr. 35 : Možné podoby 3D strukturovaných elektrod A) 3D dusíkem dopovaná grafenová struktura se sírou [101]; B) 3D houba složená s uhlíkových nanotrubic, redukovaného grafen oxidu a síry [102]..... 44

Obr. 36 : Struktura houby *Spongia officinalis* před žíháním A) Houba; B) Analýza pomocí ESEM mikroskopu -zorné pole 415 μm; C) Fotka z ESEM mikroskopu - zorné pole 104 μm. 45

Obr. 37 : SEM analýza struktury houby *Spongia officinalis* po žíhání při 800°C A) zorné pole 415 μm; B) zorné pole 104 μm; C) zorné pole 41,5 μm; D) zorné pole 4,15 μm [100]. 45

Obr. 38 : XPS analýza houby po žíhání při 800°C A) kompletní spektrum; B) detail na oblast odpovídající přítomnosti grafitu [100]. 46

Obr. 39 : A) Snímek pastou impregnované elektrody na bázi mořské houby pomocí SEM mikroskopu; B) EDS mapa rozložení jednotlivých prvků [100]. 47

Obr. 40 : Porovnání kapacity a coulombické účinnosti elektrody S+Super P+PVDF a 3D strukturované elektrody během dlouhodobého cyklování při různém zatížení; A) kapacita vztažená na hmotnost síry, B) Kapacita vztažená na cm^2 elektrody [100]..... 48

Obr. 41 : Data reportovaná skupinou prof. Nazar A) Porovnání kapacity při zatížení 0,2C a 0,05C v závislosti na množství síry na cm^2 elektrody u elektrody g-C_3N_4; B) Kapacita zjištěná během cyklování pro různé množství síry v elektrodě na cm^2 [108]. 49

Obr. 42 : Porovnání vybíjecích charakteristik; A) klasická elektroda S+Super P+PVDF, B) 3D strukturovaná elektroda [100]..... 49

Obr. 43 : A) Snímek 3D strukturované elektrody po cyklování pomocí SEM mikroskopu v kombinaci s EDS mapou rozložení uhlíku; B) Snímek 3D strukturované elektrody po cyklování pomocí SEM mikroskopu v kombinaci s EDS mapou rozložení síry [100]..... 50

Obr. 44 : Souhrn vypočtené adsorpce polysulfidů pro různé typy aktivní hmoty [66]. 51

Obr. 45 : SEM analýza struktury A) Mn-MOF, B-D) MnO/C kompozitu vzniklého po žíhání Mn-MOF [111]. 52

Obr. 46 : TEM analýza struktury MnO/C kompozitu vzniklého po žíhání Mn-MOF [111]... 52

Obr. 47 : XRD analýza MnO/C kompozitu a srovnání s referenčními píky MnO [111]. 53

Obr. 48 : Ramanovo spektrum získané z MnO/C kompozitu [111]. 53

Obr. 49 : Porovnání průběhů cyklické voltametrie u elektrod Základní elektroda, Základní elektroda+GO a Základní elektroda+MnO/C, použitá rychlostí skenu 0,1 mV/s [111]. 55

Obr. 50 : Porovnání kapacity a coulombické účinnosti elektrod Základní elektroda, Základní elektroda+GO a Základní elektroda+MnO/C během cyklování při různém zatížení [111]. 56

Obr. 51 : Porovnání kapacity a coulombické účinnosti elektrod Základní elektroda a Základní elektroda+MnO/C během dlouhodobého cyklování při 0,2 C [111]. 56

Obr. 52 : Porovnání vybíjecích a nabíjecích charakteristik při různém zatížení; A) Základní elektroda, B) Základní elektroda+GO, C) Základní elektroda+MnO/C [111]. 58

Obr. 53 : Adsorpce polysulfidů obsažených v roztoku do MnO/C kompozitu [111]..... 59

Obr. 54 : XPS analýza MnO/C kompozitu po vytažení z roztoku polysulfidů [111]..... 59

Obr. 55 : SEM analýza struktury A) Co-MOF před žíháním, B-D) Co/C kompozitu vzniklý po žíhání Co-MOF při 800°C [113]. 60

Obr. 56 : TEM analýza struktury Co/C kompozitu [113]..... 61

Obr. 57 : XRD analýza Co/C kompozitu a srovnání s referenčními píky Co [113]..... 61

Obr. 58 : Cyklická voltametrie Co/C elektrody, použitá rychlost skenu 0,5 mV/s [113]. 62

Obr. 59 : První dva nabíjecí a vybíjecí cykly Co/C elektrody proudem 25 mA/g [113]..... 63

Obr. 60 : Dlouhodobé cyklování Co/C anody při různém zatížené od 0,2 do 5 C [113]. 64

10 Seznam tabulek

Tab. 1 : Porovnání vlastností vybraných typů akumulátorů [3] [16] 5

Tab. 2 : Popis pro přípravu elektrod použitých uhlíkových materiálů.....32

Tab. 3 : Zastoupení jednotlivých prvků dle EDS analýzy MnO/C kompozitu [111].....54

Tab. 4 : Zastoupení jednotlivých prvků dle EDS analýzy Co/C kompozitu [113]. 61