



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

VYUŽITÍ AEROGELU V KOMBINACI S VYSOKO ENTROPICKÝMI MATERIÁLY JAKO ANODOVÉHO MATERIÁLU PRO LI-ION A NA- ION AKUMULÁTORY

USE OF AEROGEL IN COMBINATION WITH HIGH ENTROPY MATERIALS AS ANODE MATERIAL FOR LI-ION
AND NA-ION BATTERIES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Michaela Tichá

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

BRNO 2025



Bakalářská práce

bakalářský studijní program **Mikroelektronika a technologie**

Ústav elektrotechnologie

Studentka: Michaela Tichá

ID: 240889

Ročník: 3

Akademický rok: 2024/25

NÁZEV TÉMATU:

Využití aerogelu v kombinaci s vysoko entropickými materiály jako anodového materiálu pro Li-ion a Na-ion akumulátory

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Zaměřte se na přípravu a studium elektrochemických a fyzikálních vlastností nově vytvořených materiálů kombinujících aerogel a vysoko-entropické materiály pro Li-ion a Na-ion akumulátory. V rámci bakalářské práce nastudujte základní technologie akumulátorů a jejich princip fungování, s důrazem na Li-ion a Na-ion akumulátory. Podrobněji rozebere jejich historii, aktuálně používané materiály a porovnejte jejich vlastnosti s novou generací vysoko-entropických elektrodových materiálů. Dále pak popište aktuální stav poznání v případě jejich kombinace s aerogely. V praktické části připravte elektrody založené na vysoko-entropických materiálech, analyzujte jejich elektrochemické a fyzikální vlastnosti a ověřte možnost jejich úpravy pomocí aerogelu.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 10.2.2025

Termín odevzdání: 5.6.2025

Vedoucí práce: doc. Ing. Tomáš Kazda, Ph.D.

doc. Ing. Pavel Šteffan, Ph.D.
předseda rady studijního programu

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zaměřuje na analýzu vlastností anodových materiálů na bázi vysokoentropických oxidů a ověření možností optimalizace jejich vlastností v kombinaci s aerogelem. Nejprve je provedena rešerše týkající se historie vývoje akumulátoru počínající Voltovým sloupem, dále výklad vysvětluje, jak sociální změny ovlivnily vývoj akumulátorů, důraz je kladen na snahu o zmírnění klimatických změn způsobených člověkem. Poté jsou v práci uvedeny základní charakteristiky Li-ion a Na-ion akumulátorů, kupříkladu vnitřní uspořádání, přední vlastnosti a nejpoužívanější materiály. Současně jsou v teoretické práci popsány vysokoentropické oxidy a jejich vlastnosti. Na konci teoretického rozboru je popisován aerogel jako perspektivní materiál nejenom pro sekundární akumulátory, ale i pro technologii celkově. Praktická část se věnuje především přípravě referenčních článků založených na anodách na bázi vysokoentropických oxidů. Tyto materiály jsou studovány z pohledu jejich složení struktury a elektrochemických vlastností a následně slouží k ověření možnosti použití Aerogelu na zlepšení parametrů daných materiálů. .

KLÍČOVÁ SLOVA

Li-ion akumulátor, Na-ion akumulátor, elektrolyt, aerogel, materiál pro elektrodu, sekundární článek

ABSTRACT

This bachelor's thesis focuses on the analysis of the properties of anode materials based on high-entropy oxides and the verification of the possibilities for optimizing their properties in combination with aerogel. First, a literature review is conducted concerning the history of battery development starting with the Voltaic pile. The explanation further describes how social changes have influenced battery development, with an emphasis on efforts to mitigate human-induced climate change. The thesis then presents the basic characteristics of Li-ion and Na-ion batteries, such as internal structure, key properties, and the most commonly used materials. At the same time, the theoretical section describes high-entropy oxides and their properties. At the end of the theoretical analysis, aerogel is described as a promising material not only for secondary batteries but also for technology in general. The practical part is primarily devoted to the preparation of reference cells based on anodes made of high-entropy oxides. These materials are studied in terms of their composition, structure, and electrochemical properties, and subsequently serve to verify the possibility of using aerogel to improve the parameters of these materials.

KEYWORDS

Li-ion battery, Na-ion battery, electrolyte, aerogel, electrode material, secondary cell

TICHÁ, Michaela. *Využití aerogelu v kombinaci s vysoko entropickými materiály jako anodového materiálu pro Li-ion a Na-ion akumulátory*. Bakalářská práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechniky, 2025. Vedoucí práce: doc. Ing. Tomáš Kazda, Ph. D.

Prohlášení autora o původnosti díla

Jméno a příjmení autora:	Michaela Tichá
VUT ID autora:	240889
Typ práce:	Bakalářská práce
Akademický rok:	2024/25
Téma závěrečné práce:	Využití aerogelu v kombinaci s vysoko entropickými materiály jako anodového materiálu pro Li-ion a Na-ion akumulátory

Prohlašuji, že svou závěrečnou práci jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucí/ho závěrečné práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autorka uvedené závěrečné práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této závěrečné práce jsem neporušila autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhla nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědoma následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

Brno

.....

podpis autorky*

*Autor podepisuje pouze v tištěné verzi.

PODĚKOVÁNÍ

Mé velké poděkování patří panu doc. Ing. Tomášovi Kazdovi, Ph. D, jelikož na mé dotazy vždy odpovídal trpělivě a s velkou měrou pochopení.

Obsah

Úvod	19
1 Teoretická část	21
1.1 Historie akumulátorů	21
1.2 Li-ion akumulátory	23
1.3 Princip funkce	25
1.3.1 Interkalační reakce	25
1.3.2 Nabíjení a vybíjení	25
1.4 Typy konstrukcí článků	26
1.4.1 Cylindrická	26
1.4.2 Prizmatická	27
1.4.3 Pouch	27
1.5 Elektrolyty pro Li-ion akumulátory	28
1.6 Separátory	29
1.7 Elektrodové materiály	31
1.7.1 Anodové materiály	31
1.7.2 Katodové materiály	32
1.8 Na-ion akumulátory	34
1.8.1 Aerogel	36
1.8.2 Oxidy s vysokou entropií HEO	39
2 Praktická část práce	41
2.0.1 Analytické metody	41
2.0.2 Článek Li-CCC-A	42
2.0.3 Článek Li-MgCoCuNiZnO	46
2.0.4 Článek Na-CCC-A	49
2.0.5 Článek Na-MgCoCuNiZnO	53
2.0.6 Příprava elektrod	57
2.0.7 Příprava elektrochemických testovacích cel	57
2.0.8 Aerogel	58
2.0.9 Elektronová mikroskopie	69
3 Závěr	75
Literatura	77
Seznam symbolů a zkratk	85

Seznam obrázků

1.1	Voltův sloup [13]	21
1.2	Vyprodukovaná uhlíková stopa výrobou a expedicí Li-ion akumulátorů ve vybraných zemích [37]	24
1.3	Poměr dopadu materiálů využitých při výrobě Li-ion akumulátorů na životní prostředí podle jednotlivých druhů [6]	25
1.4	Princip funkce Li-ion baterie [26]	26
1.5	Cylindrická baterie [63]	27
1.6	Prizmatická baterie [64]	27
1.7	Pouch baterie	28
1.8	Mikroskopický náhled na strukturu mikroporézního separátoru [34]	30
1.9	Demonstrace tepelné izolace aerogelu [49]	37
2.1	Cyklická voltametrie článku Li-CCC-A Rychlosti snímání: A) 5 mV/s B) 1 mV/s C) 0,5 mV/s D) 0,1 mV/s	42
2.2	Test kapacity pro článek Li-CCC-A	44
2.3	Cyklování článku Li-CCC-A	45
2.4	Cyklická voltametrie článku Li-MgCoCuNiZnO Rychlosti snímání: A) 5 mV/s B) 1 mV/s C) 0,5 mV/s D) 0,1 mV/s	46
2.5	Test kapacity článku Li-MgCoCuNiZnO	47
2.6	Cyklování článku Li-MgCoCuNiZnO	48
2.7	Cyklická voltametrie článku Na-CCC-A Rychlosti snímání: A) 5 mV/s B) 1 mV/s C) 0,5 mV/s D) 0,1 mV/s	49
2.8	Test kapacity článku Na-CCC-A	51
2.9	Cyklování článku Na-CCC-A	52
2.10	Cyklická voltametrie článku Na-MgCoCuNiZnO Rychlosti snímání: A) 5 mV/s B) 1 mV/s C) 0,5 mV/s D) 0,1 mV/s	53
2.11	Test kapacity článku Na-MgCoCuNiZnO	55
2.12	Cyklování článku Na-MgCoCuNiZnO	56
2.13	Vlevo: aerogel s CCC-A, vpravo: čistý aerogel	58
2.14	Zmrzlý aerogel	58
2.15	Cyklická voltametrie článku Li - CCC-A s aerogelem Rychlosti snímání: A) 5 mV/s B) 0,1 mV/s	60
2.16	Test kapacity pro článek Li-CCC-A s aerogelem	61
2.17	Cyklická voltametrie článku Li - MgCoCuZnNiO s aerogelem Rychlosti snímání: A) 5 mV/s B) 0,1 mV/s	62
2.18	Test kapacity pro článek Li-MgCoCuZnNiO s aerogelem	63
2.19	Cyklická voltametrie článku Na - CCC-A s aerogelem Rychlosti snímání: A) 5 mV/s B) 0,1 mV/s	64

2.20	Test kapacity článku Na–CCC-A s aerogelem	65
2.21	Cyklická voltametrie článku Na - MgCoCuZnNiO s aerogelem Rychlosti snímání: A) 5 mV/s B) 0,1 mV/s	66
2.22	Test kapacity článku Na–MgCoCuZnNiO a aerogelem	67
2.23	Super-P po sušení	69
2.24	Super P s aerogelem při velikosti zorného pole 10 μm	69
2.25	Křemík s aerogelem při zvětšení 10 μm	70
2.26	Snímky z elektronového mikroskopu různých vzorků A) CCC-A, B) CCC-A – aerogel, C) Snímky grafenového aerogelu s CeO_2 [64]	71
2.27	Snímky z elektronového mikroskopu při zorném poli 10 μm A) Mg-CoCuZnNiO, B) MgCoCuZnNiO – aerogel	73

Seznam tabulek

1.1	Požadavky na separátory pro Li-iontové akumulátory [32; 33]	24
1.2	Požadavky na separátory pro Li-iontové akumulátory [18 ; 21]	29
2.1	Maximální a teoretické hodnoty potenciálu a proudu pro Li – CCC-A	43
2.2	Maximální a teoretické hodnoty potenciálu a proudu pro Li–MgCoCuNiZnO	46
2.3	Maximální a teoretické hodnoty potenciálu a proudu pro Na–CCC-A	49
2.4	Maximální a teoretické hodnoty potenciálu a proudu pro Na–MgCoCuNiZnO	53
2.5	Maximální a minimální hodnoty potenciálu a proudu pro Li–CCC-A při různých rychlostech skenu	60
2.6	Maximální a minimální hodnoty potenciálu a proudu pro Li–MgCoCuZnNiO při různých rychlostech skenu	62
2.7	Maximální a minimální hodnoty potenciálu a proudu pro Na–CCC-A při různých rychlostech skenu	64
2.8	Maximální a minimální hodnoty potenciálu a proudu pro Na–CCC-A při různých rychlostech skenu	66
2.9	Si s aerogelem	70
2.10	Výsledky EM analýzy – zastoupení prvků ve vzorku	72
2.11	Výsledky EM analýzy – zastoupení prvků ve vzorku	74

Úvod

Dnes si lze jen těžko představit každodenní život bez elektrotechnologií. Průměrný občan civilizované země používá minimálně jedno přenosné elektronické zařízení. Takové zařízení by nemohlo existovat bez sekundárního akumulátoru. Pozornost vývoje se za posledních několik let přesunula právě na sekundární akumulátory. Je možné je najít nejen v mobilních telefonech, ale i v noteboocích, vozidlech na elektrický pohon, lékařských přenosných přístrojích a mnoho dalších. Sekundární články mohou hrát nezanedbatelnou roli ve vyřešení problému, jak zmírnit dopad lidské činnosti na životní prostředí. Totiž, jak je známo, brzy nastoupí v platnost zákon o zákazu výrobě spalovacích motorů, a proto je nutno vyvinout kvalitní baterii (v kombinaci s elektromotorem), která bude překonávat výhody spalovacích motorů. Také přetrvává snaha o zlepšení baterií do menších zařízení, k tomu mohou dopomoci různé ještě nevyzkoušené materiály. Navíc zásoby lithia nebo sodíku, které se dnes běžně a hojně používají pro výrobu sekundárních baterií, nejsou nekonečné, proto je potřeba hledat po jiném vhodnějším materiálu.

Aerogel představuje zajímavý materiál, který by se mohl stát novou součástí sekundárních akumulátorů. Tento velmi lehký materiál dlouhou dobu zůstával mimo technologický vývoj, přestože se uplatnil jako skvělý pomocník při vesmírných misích NASA. Jeho velkou výhodou je možnost ho vytvořit z více chemických sloučenin, například z anorganických oxidů nebo více vyskytujících se organických látek. Aerogel je charakteristický schopností uchovávat částice, toho by mohlo být využito v sekundárních člancích, které fungují na principu interkalace. Interkalace je stručně proces přijímání, ukládání a uvolňování iontů v hostitelské struktuře za účelem výdeje či uchovávání elektrické energie.

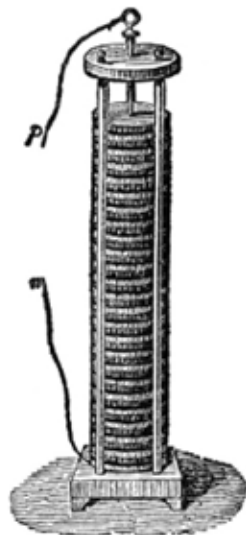
Práce se zaměřuje na studii vlastností HEO materiálů jako anod Li-ion a Na-ion akumulátorů a ověření možnosti využití aerogelu k optimalizaci jejich vlastností. Teoretická práce se soustřeďuje na charakteristiku Li-ion a Na-ion baterií, materiály pro anody, katody a seperátory používané v těchto bateriích. Dále jsou rozebírány vlastnosti aerogelu a jeho možné využití. Praktická část pak pojednává o samotném testování HEO a ve druhé části se zaměřuje na proces přípravy aerogelu a následně jeho kombinaci s testovacími materiály a HEO a ověření jejich elektrochemických vlastností.

1 Teoretická část

1.1 Historie akumulátorů

Na konci 19. století Hermann Helmholtz zformuloval zákon o zachování energie, který popisuje fakt, že energii není možno vytvořit ani zničit, tedy že její hodnota zůstává stejná, jen se mění její forma. Nelze najít kout světa, kde by se nevyskytovala uložená energie čekající na její využití a tím převedení do jiné formy. Například v lidském těle je energie uskladněna v makroergních fosfátech, pro okamžitou spotřebu je schopno uvolnit energii oxidací živin získaných z potravy. Mimo organismus lze uchovávat kinetickou energii v setrvačnicích nebo využívat potenciální energii skrze přečerpávající elektrárny. Možností skladování energie využitím přírodních zdrojů je mnoho, avšak mnoho těchto zdrojů je vázáno na oblast, takže je nelze přesunout podle potřeby. [10; 11]

Fyzik Alessandro Volta roku 1800 jako první vynalezl mobilní generátor elektrického proudu – Voltův sloup, považovaný za první baterii v takovém smyslu, v jakém je známa dnes. Voltova baterie sestávala ze měděných (stříbrných) a zinkových destiček prokládaných izolantem, například papírem. Tato soustava byla ponořena do solné vody, která sloužila jako elektrolyt. [1]



Obr. 1.1: Voltův sloup [13]

Voltův sloup měl několik nedostatků, například váha desek stlačovala izolant do takové míry, že se v obvodu vytvářely nechtěné zkraty. Nebo nastaly případy, kdy elektrolyt vytekl ze struktury. Toho si povšiml Skotský vědec William Cruickshank. Ten poskládal disky vedle sebe, na rozdíl od Volty, který je skládal na sebe. O

dva roky později představil společnosti první baterii vhodnou pro průmyslovou produkci, která sestávala ze zinkových a měděných plátů vnořených do ředěné kyseliny či solného elektrolytu. Celá tato konstrukce byla uzavřena do dřevěného boxu. Cruickshankova baterie se později používala k různým experimentům ve výzkumech nebo jako součást elektrických zařízení. Díky celkovému bádání elektřiny přicházela otázka ohledně úložišť proudu na mysl více a více vědcům. [12]

Zajímavé je to, že baterie byly zavedeny dříve, než Michael Faraday zformuloval své zákony týkající se elektromagnetismu. Dá se říct, že baterie předcházely svou dobu. O půl dekády přichází John Frederic Daniell se svým vynálezem – Daniellův Článek. Tento článek řeší nedostatky Voltova sloupu, u něhož unikaly molekuly vodíku ve formě plynu, za pomoci druhého elektrolytu, který eliminoval vodík vyprodukovaný druhým elektrolytem. [12]

Avšak všechny tyto baterie nebyly schopné opětovného nabití, jednalo se tedy o primární články. Roku 1859 Francouzský fyzik Gaston Planté sestrojil olověný akumulátor, který bylo možné opětovně nabít pomocí proudu z vybíjeného kondenzátoru. Konstrukce byla nenáročná, dva olověné plechy izolované gumovými pruhy Planté sroloval do spirály a ponořil do roztoku kyseliny sírové. Tato kyselina představovala nebezpečí, jelikož při přenosu mohla vytéct. [12]

Na přelomu 19. a 20. století vynalezl Waldemar Junger první dobíjecí alkalickou baterii z niklu a kadmia. Nikl-kadmiové baterie se ze začátku využívaly primárně v těžkém průmyslu. Zavedení slinutých desek, které zlepšily výkon a zvýšily hustotu energie, umožnilo jejich nasazení ve startovacích systémech leteckých motorů a komunikačních zařízeních v 50. letech. Pozdější vývoj uzavřených nikl-kadmiových baterií vedl k jejich rozšířenému používání v přenosných a dalších zařízeních. Postupem času byla tato technologie na trhu přenosných dobíjecích baterií nahrazována nikl-metalhydridovými bateriemi. [18]

Průlomovým se stal objev interkalačních elektrod v roce 1978. Ty obsahují sloučeniny, které jsou schopny uchovávat, přijímat a i uvolňovat ionty lithia. Cyklování baterie je možné jedině za podmínky, že materiál je schopen měnit vratně svoji strukturu. Takové vlastnosti mají například sloučeniny přechodných kovů, jimž může být TiS_2 . (sulfid titaničitý). Interkalační reakce nepřináší žádné významné strukturální změny. Tohoto poznatku využila společnost Exxon. [14]

V sedmdesátých letech minulého století Exxon zahájilo výzkum, jehož cílem bylo vytvoření obnovitelného zdroje energie, jelikož Organizace arabských zemí (OPEC) uvalilo embargo na dovoz ropy do USA a jiných zemí podporujících Izrael kvůli válečným konfliktům. Výzkum se zpočátku setkával s neúspěchem, dokud chemik Stanley Whittingham nepředstavil pod záštitou Exxonu svoji baterii využívající ionty lithia s katodou ze sulfidu titaničitého, anodou tvořenou kovovým lithiem a kapalným elektrolytem. Jeho baterie se stala něčím jedinečným, bylo možné ji dlouhodobě

cyklovat a byla schopna uchovat mnohem větší množství energie než její vrstevnice. Její výstupní napětí dosahovalo 2,4 V, což je dvojnásobné napětí v porovnání s Ni-Cd a NiMH akumulátory, které byly nejmodernějšími akumulátory té doby. [9; 2]

S postupem času nastala komercializace baterií na samém konci 20. století. Mimo lithium se vyvíjely i jiné materiály. Bylo zjištěno, že grafit může být dostupnější náhradou lithia, a proto se začal využívat jako materiál pro zápornou elektrodu. To zajistilo vyšší životnost a lepší kapacitu. Základní 3 typy konstrukce jsou – spirálově vinuté válcové, vinuté hranaté, ploché destičkové, hranaté nebo pouch v různých velikostech. [18]

Největší vliv na množství vyrobených Li-ion akumulátorů má automobilový průmysl kvůli snaze snížení emisí vyprodukovaných spalovacími motory. Tento vývoj urychlila snaha o snížení potřeby ropy. A tak se začaly vyrábět hybridní a plně elektrická vozidla. Tyto akumulátory však stále plně nepokrývají veškeré požadavky, které se na ně z pohledu elektromobility kladou, například další snížení hmotnosti či zvýšení bezpečnosti. Zásadním úkolem je posunutí technologie interkalace na lepší úroveň a objevování nových konceptů. Lithio-iontové akumulátory mohou představovat klíč k alespoň částečnému zachránění životního prostředí, ale cesta k nalezení tohoto klíče je velmi dlouhá a bude vyžadovat ještě mnoho úsilí. [14]

1.2 Li-ion akumulátory

Základní vlastnosti

Li-ion akumulátory jsou význačné svojí vysokou hustotou energie a výkonem. Lze je použít nejen jednou díky možnosti opětovného nabíjení. Proto jsou jasnou volbou pro některé technické aplikace v oblastech elektromobility, elektrických zařízení, domácí elektroniky a mnoho dalších. [18]

Další neopomenutelnou výhodou je vysoká hustota energie dosahující až 280 Wh/kg. Pro porovnání, konvenční olověná baterie obvykle uchovává 30 až 40 Wh/kg. Dále jsou Li-ion akumulátory vhodnějším volbou díky své lehké váze, absenci paměťového efektu, rychlému nabíjení a nízké hodnotě samovybíjení. [7; 8]

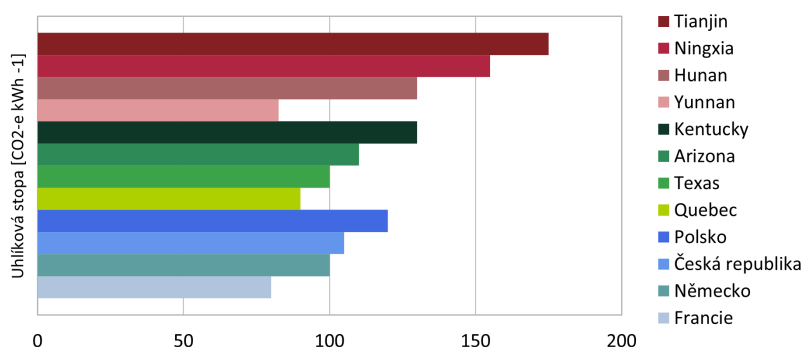
Na druhou stranu jsou Li-ion akumulátory velmi citlivé na přebíjení a podvybíjení, při těchto stavech se akumulátor nenávratně poškozuje. Dnes se do baterií přidávají ochranné systémy, které udržují baterii v bezpečných limitech. Dále je problémem jejich rychlé stárnutí, kdy není používána po delší dobu. Li-ion akumulátory mají také úzký teplotní rozsah provozu, od -20 °C do 60 °C. [15]

Tab. 1.1: Požadavky na separátory pro Li-iontové akumulátory [32; 33]

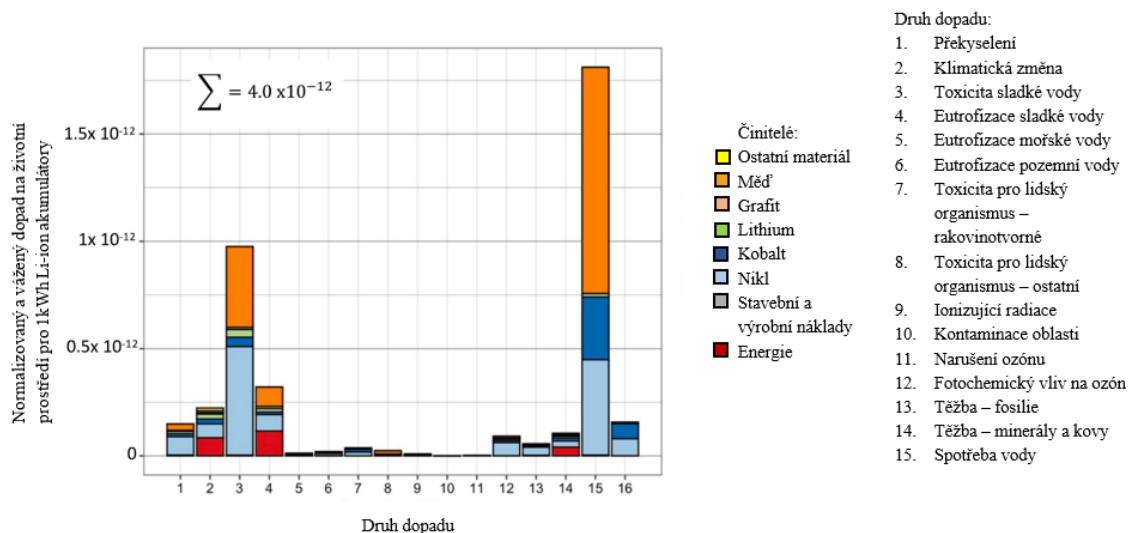
Parametr	Požadavek
Chemická a elektrochemická stabilita	Stabilní po dlouhou dobu, smáčivost elektrolytem, odolný proti chemickým účinkům elektrolytu
Mechanická stabilita	Nesmí se kroutit
Teplotní stabilita	<5 % smrštění po 60 minutách při 90 °C
Tloušťka	20–25 μm
Velikost pórů v materiálu	<1 μm
Poréznost	40–60 %
Zabezpečení	Odstavit baterii při zvýšených teplotách

Dopady Li-ion akumulátorů na životní prostředí

Je nutno zohlednit její dopad na životní prostředí, především dnes, kdy se poptávka po záchraně klimatu vytrvale zvětšuje. Výroba Li-ion akumulátorů produkuje určitou uhlíkovou stopu, její hodnota je závislá na tom, jaké materiály jsou použity nebo i v jaké zemi probíhá výroba. Každý stát má emisní stopu, níže se nachází sloupcový graf zobrazující uhlíkovou stopu vyprodukovanou výrobou a expedicí Li-ion baterie ve vybraných státech. V čínských provinciích je průměrná produkce CO₂ 165 kg CO₂-e kW/h, ale nejvyšší vyprodukovaná hodnota dosahuje až 188 kg CO₂-e kW/h . Evropa je na tom lépe s nejvyšší hodnotou 120 kg CO₂-e kW/h pocházející z Polska. [37]



Obr. 1.2: Vyprodukovaná uhlíková stopa výrobou a expedicí Li-ion akumulátorů ve vybraných zemích [37]



Obr. 1.3: Poměr dopadu materiálů využitých při výrobě Li-ion akumulátorů na životní prostředí podle jednotlivých druhů [6]

1.3 Princip funkce

1.3.1 Interkalační reakce

Jak již bylo zmíněno, interkalační reakce je zásadní pro Li-ion články. Původně pojem interkalace měla jiný význam než nynější z oblasti techniky, interkalace znamenala přidání dnů do standardního kalendářního roku jen po určité období, například 29. února v přestupném roce. Chemická interkalace se v principu neliší. Funguje na principu přijímání cizích atomů do struktury, jejich uchovávání po určitou dobu a opětovné vyvázání bez toho, aniž by se struktura výrazně pozměnila. Tato reakce se vyskytuje nejen v elektrotechnice, ale například i v biomedicíně. [24]

Při interkalaci hostitel i host, kdy dojde k průniku, změny své chemické, elektrické, optické a geometrické vlastnosti. Tyto změny jsou vratné. Výrazný dopad na proces má konduktivita, ta může ovlivnit množství elektronů proudících mezi hostem a hostitelem. [24]

Materiál umožňující interkalaci musí zachovat při procesu strukturu, aby nedošlo ke zhroucení mřížky. Mezi interkalační sloučeniny patří mimo jiné grafit, vrstvené silikáty, jílů nebo dichalkogenidy přechodových kovů. [14; 18]

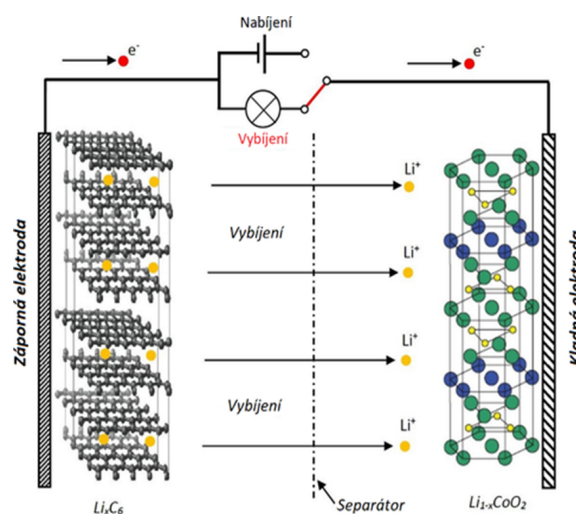
1.3.2 Nabíjení a vybíjení

V sestavách Li-ion akumulátorů zastupuje zápornou elektrodu nejčastěji grafit, kladnou tvoří oxidy kovů a lithia nebo materiály na bázi fosforečnanu. Katoda nebývá

vyrobena z kovového lithia, jelikož při jeho použití může docházet k formování dendritů, které mohou vést k propojení elektrod a následnému zkratu. [19; 26]

Při nabíjení se ionty lithia uvolňují ze struktury kladné elektrody, skrze elektrolyt proudí do záporné elektrody a její vrstev se začleňují. V tomto stavu elektroda přijímá elektrony, které se pohybují vnějším obvodem. [26]

Vybíjecí proces je opačný k nabíjecímu. Ionty lithia se vyčleňují z anody, cestou ke katodě přijmou elektron tekoucí vnějším obvodem a následně se začlení do katody. Předností tohoto principu je, že elektrolyt neovlivňuje reakci, slouží pouze pro transport iontů, takže ho není potřeba ve velkém množství a zároveň nemění strukturu elektrod, tedy nezkracuje životnost článku. [26]



Obr. 1.4: Princip funkce Li-ion baterie [26]

1.4 Typy konstrukcí článků

Vzhledem k aplikacím Li-ion akumulátorů ve velmi odlišných oblastech se navrhuje jejich různé konstrukce. Významné z nich jsou cylindrická, prizmatická a pouch. [18]

1.4.1 Cylindrická

Cylindrická je nejčastěji používaná konstrukce akumulátorů, která se používá od malých elektrolytických zařízení až po stacionární úložiště. Skládá se z anody a katody, mezi kterými je separátor, které jsou srolovány do válce, v součásti každé elektrody je proudový sběrač připojený ke kladnému nebo zápornému kontaktu baterie. Jsou mechanicky odolné, ale nevhodné pro battery packy, jelikož kvůli svému tvaru nejsou schopny využít celý prostor. Jako ochrana proti přetlaku v baterii slouží přetlakový ventil anebo membránové těsnění, které v případě přetlaku praskne. [20; 18]



Obr. 1.5: Cylindrická baterie [63]

1.4.2 Prizmatická

Prizmatická konstrukce se od cylindrické o mnoho neliší. Obsahují anodu a katodu, které jsou místo do ruličky stočeny do elipsy a vloženy do hranolového pouzdra. Jejich kapacita může přesáhnout stovky Ah, avšak její nevýhodou je drahá výroba a nižší počet cyklů, než je tomu u cylindrického článku. Dnes si nacházejí využití v elektrických automobilech, a v mobilních telefonech. [20; 18]



Obr. 1.6: Prizmatická baterie [64]

1.4.3 Pouch

Obal v případě této konstrukce akumulátorů tvoří tenká polymerem potažená hliníková folie. Uvnitř obalu se nachází jednotlivé katody a anody oddělené separátorem navrstvené jedna na druhé, přičemž každá elektroda má svůj proudový praporec a všechny praporce jsou provařeny a vyvedeny ven z pouzdra jedním hlavním kontaktem. Pouch konstrukce eliminuje potíže efektivním zaplněním objemu, snadno se skladují, proto se používají ve vojenských, lékařských nebo automobilových aplikacích, kde je potřeba více článků do menších rozměrů. [20; 18]



Obr. 1.7: Pouch baterie

1.5 Elektrolyty pro Li-ion akumulátory

Elektrolyty transportují ionty mezi anodou a katodou, bez nich by funkce akumulátorů nebyla možná. Elektrolyty mají vliv na výkon a stabilitu baterie, přičemž je důležité zajistit jejich nehořlavost, ideálně i samozhášivost. Li-ion bateriích se používají nejčastěji kapalné elektrolyty na bázi karbonátů. [18; 23]

Hlavními požadavky na elektrolyty jsou:

- Stabilita v širokém rozsahu napětí,
- vysoká iontová vodivost,
- nízká viskozita,
- tepelná stabilita,
- dobré vzlínání do elektrody a separátoru ,
- nekorozivní a nereaktivní,
- nízké náklady. [35]

Při návrhu elektrolytu se musí pečlivě dbát na povahu elektrody, aby s ní nijak chemicky nereagoval. Jsou známy úpravy, které zamezují nežádaným situacím jako třeba formování dendritů, například vytvoření na anodě Li stabilní vrstvy pevného elektrolytického rozhraní. Do elektrolytů se přidávají různé chemikálie (např. Estery, ethery, nitrily a další), aby vznikly elektrolyty s vylepšenými vlastnostmi. Dnes se používají elektrolyty výhradně s karbonátovými rozpouštědly, jelikož oplývají mnoha výhodami. Je ale nutné posoudit jeho výběr, pokud má být baterie provozována při nízkých teplotách, neboť některé klíčové vlastnosti elektrolytů se zhoršují při

klesající teplotě. [18; 35; 47]

1.6 Separátory

Separátory zastávají důležitou funkci v akumulátorech, oddělují od sebe elektrody, aby nedošlo k jejich dotyku a následnému zkratu a zároveň uchovává elektrolyt. Separátor je potřeba především pokud baterie využívá kapalného elektrolytu.

Tab. 1.2: Požadavky na separátory pro Li-iontové akumulátory [18 ; 21]

Parametr	Požadavek
Chemická a elektrochemická stabilita	Stabilní po dlouhou dobu, smáčivost elektrolytem, odolný proti chemickým účinkům elektrolytu
Mechanická stabilita	Nesmí se kroutit
Teplotní stabilita	<5 % smrštění po 60 minutách při 90 °C
Tloušťka	20–25 μm
Velikost pórů v materiálu	<1 μm
Poréznost	40–60 %
Zabezpečení	Odstavit baterii při zvýšených teplotách

Důležitost požadavků se liší podle jednotlivých aplikací akumulátorů. Separátor ovlivňuje výkon baterie a je potřeba nahlížet na specifické požadavky využití. Například baterie, které dosahují malého vnitřního odporu a nízké spotřeby energie, vyžadují separátory, jež jsou velmi porézní a tenké. [33]

Separátory v bateriích lze klasifikovat podle jejich fyzikálních a chemických vlastností do různých typů. Může se jednat o lisované, tkané, netkané, mikroporézní, lepené, papírové nebo laminátové materiály. V posledních letech navíc roste trend vývoje pevných a gelových elektrolytů, které spojují funkci elektrolytu a separátoru do jednoho komponentu. [33]

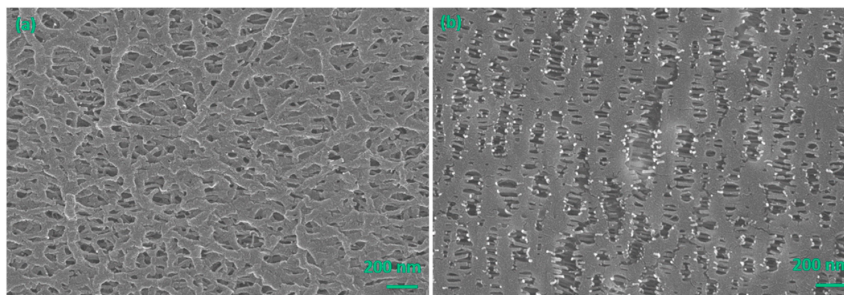
Mechanismy selhání separátorů

Častým důvodem selhání článku je separátor. Pokud je separátor příliš mechanicky, elektricky nebo chemicky zatěžován, může dojít k jeho trvalému poškození. Membrány suchých separátorů jako jsou polyolefin a polyakrylonitril (PAN) mohou interagovat s kapalnými elektrolyty (například s dimethylkarbonátem DMC) a vést k měknutí nebo bobtnání separátoru, čímž se zhoršují jeho mechanické vlastnosti. [34]

Mikroporézní separátory

Mikroporézní separátory představují pokročilou technologii používanou v moderních komerčních Li-ion bateriích. Vykazují vysokou mechanickou pevnost a elektrochemickou stabilitu. Vyrábějí se z anorganických nebo organických materiálů, jejichž póry dosahují velikosti 5 až 10 nm. Pro separátory pracujících při nízkých teplotách do 100 °C se využívá termoplastů jako je polyethylen (PE), polypropylen (PP), které jsou nejužívanější, dále polytetrafluorethylen (PTFE), polyvinylchlorid (PVC) anebo přirozeně vyskytující se kaučuk, azbest či dřevo. Tyto separátory se aplikují do článků s elektrolyty na bázi nevodných elektrolytů. [33; 34]

Li-iontové články se často vyrábějí s třívrstevným separátorem (PP/PE/PP). Pokud se článek zahřeje na nebezpečnou teplotu, PE se roztaví, což způsobí přeměnu porézní vrstvy na neporézní strukturu, čímž se zastaví transport iontů mezi elektrodami a článek je tím odstaven. [34]



Obr. 1.8: Mikroskopický náhled na strukturu mikroporézního separátoru [34]

Netkané separátory

Jedná se o vláknenné rohože, sítě nebo listy vyráběné z vláken orientovaných směrově nebo náhodně spojených třením, soudržností a/nebo přilnavostí, s výjimkou papíru a produktů, které jsou tkané, tuftované, prošité vázacími nitěmi nebo vlákny, či plstěné mokrým mletím, ať už dalšími úpravami nebo bez nich. Tyto vlákna mohou být přírodního nebo umělého původu. [33; 34]

Netkané separátory se realizují s podobnými materiály jako mikroporézní separátory, například PTFE. Dále se využívají polyethylentereftaláty (PET), polyvinylidenfluorid (PVDF), z plastů se zvýšenou odolností polyimidy (PI). Netkané separátory mají význačnou tepelnou odolnost až 200 °C, velikosti pórů se pohybují v rozmezí 1 do 100 μm , jejich váha je nízká. [33; 34]

Keramické kompozitní separátory

Jsou tvořeny anorganickými částicemi, které jsou buď spojeny malým množstvím polymerního pojiva, nebo nanесeny na polymerní či jiné porézní membrány. Vykazují vláknitou strukturu s vysokou porézností a velkým povrchem. Díky své hydrofilnosti mají tyto separátory dobrou smáčivost v organických elektrolytech, zejména v těch, které obsahují cyklické karbonáty. [34]

1.7 Elektrodové materiály

1.7.1 Anodové materiály

V 70. letech minulého století se testovaly Li-ion baterie s kovovým lithiem jako materiálem anody. Využití kovového lithia se z počátku zdálo jako velmi vhodné díky jeho vysoké kapacitě. Ale později se zjistilo, že tento materiál představuje jistá bezpečnostní rizika, co týče vnitřního zkratu a následného potencionálního samovznícení. Proto bylo nutno najít jiný vhodnější materiál. Tímto řešením byly elektrody na bázi uhlíku. [18]

Ropný koks

Ropný koks byl použit v prvních Li-ion článcích uvedených na trh pod záštitou Sony. Materiály na bázi koksu poskytují dobrou kapacitu (180 mAh/g) a jsou stabilní v přítomnosti propylenkarbonátu, na rozdíl od grafitových anod. Tento materiál se dnes už víceméně ve článcích nevyskytuje a je nahrazován anodami na bázi grafitu. [18]

Grafit

Grafit jako anodový materiál se začal aplikovat před více než 20 lety, svoji oblibu si uchoval dodnes. Je velmi komerčně dostupný. Princip funkce uhlíku vyplývá z interkalační reakce Li mezi grafenovými rovinami, grafenové roviny jsou vhodné, jelikož nabízejí dobrou elektrickou vodivost, mechanickou stabilitu a vyhovující transport Li. Grafit je v mnoha případech dobrá volba, protože jeho teoretická kapacita (372 mAh/g) je vyšší než u jiných anodových materiálů, k tomu vyniká svou stabilitou při cyklování, hustotou energie a dostupností. Potenciál grafitu oproti lithiu dosahuje zhruba 0,1 až 0,2 V. Grafit nese všechny výhody uhlíku. Zvládá vysoké teploty a je znatelně bezpečnější oproti kovovému lithiu. Grafit je možno získávat těžbou anebo synteticky. [5; 21; 18]

Titančitan lithný LTO ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)

Mezi hlavní přednosti $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ patří vynikající tepelná stabilita a životnost, proto bylo snadné tento materiál úspěšně komercializovat. Nabíjení a vybíjení je nadprůměrně rychlé. Příčinou je interkalační reakce v kombinaci s vysokým potenciálem přesunu lithia. Materiál téměř nepodléhá deformacím struktury při interkalaci a je charakterizován bezpečným provozem, protože vysoký potenciál (1,55 V) zabraňuje vzniku Li dendritu i při vysokých zatíženích. Mezi jeho nevýhody se řadí nižší kapacita (175 mAh/g) a nízké napětí článku dané vysokým pracovním napětím LTO vůči Li. Díky vynikající strukturální stabilitě a malým objemovým změnám mohou články na bázi LTO vydržet i více jak 10000 cyklů a jsou velmi málo náchylné k hoření. [5]

1.7.2 Katodové materiály

Dříve nejpoužívanějším materiálem bylo LiCoO_2 , který jako první začala uplatňovat společnost Sony. Katoda musí sloužit jako spolehlivý zdroj lithiných iontů, přičemž stejně jako u anody nesmí podléhat deformaci struktury. Dalším požadavkem na katodové materiály je to, aby nereagoval s elektrolytem. Ideální katoda má co nejvyšší napětí vůči lithiu, aby při kombinaci s anodou bylo dosaženo co nejvyššího svorkového napětí. [18]

Katodové struktury mohou mít jedu ze tří typů struktur, jimi jsou: halit, spinel, olivín. Materiály se strukturou typu spinelu a olivínu mají trojrozměrnou rámcovou strukturu. Podle minerálu lithiové atomy zaplňují různý poměr tetraedrických nebo oktaedrických míst ve struktuře. Atomy se pohybují v jednorozměrných tunelech, které nesou určité vady. [18]

Důležité parametry pro katodové materiály jsou následující:

- Vysoké napětí oproti potenciálu kovového lithia,
- schopnost pojmout velké množství lithia,
- interkalace bez strukturálních změn,
- dobrá elektrická vodivost,
- odolnost proti chemickým vlivům elektrolytu,
- dostupné. [18]

LiCoO_2 – LCO

LiCoO_2 představil pan profesor Goodenough, sloučenina se stala první úspěšnou fo-komerčně úspěšnou katodou na bázi oxidů přechodových kovů a lithia s vrstvenou strukturou. LiCoO_2 lze také formulovat do spinelové struktury, avšak tato struktura

je metastabilní a obvykle se komerčně nepoužívá. Nejčastěji se lze setkat s LiCoO_2 v akumulátorech pro osobní elektroniku jako jsou notebooky či mobilní telefony. Potenciál vybíjecího plata LCO je na úrovni 3,88 V proti Li a oproti ostatním materiálům nabízí velkou měrnou energii. Teoretická kapacita je 274 mAh/g, zatímco reálná kapacita dosahuje maximálně 160 mAh/g. Tento rozdíl je dán provozním napětím. Teoretická kapacita počítá s maximálním napětím (3,88V), zatímco reálná se vyskytuje v rozmezí pracovního napětí (kolem 3 V). Mezi nevýhody se řadí vysoká cena kvůli malému množství kobaltu v zemské kůře, špatná teplotní stabilita zapříčínající úniky oxidu a nízký počet cyklování, jehož důvod jsou změny ve mřížkové struktuře. Pro větší aplikace je LiCoO_2 nevhodný. Pokud baterie dosáhne maximálního potenciálu 4,2 V, tak struktura se začne nevratně měnit nežádoucím způsobem. [20; 19; 5; 27]

Oxid lithno-nikelnatý (NCA LiNiCoAlO_2)

Mnoho vědců vkládalo do tohoto materiálu naděje kvůli své vysoké nabíjecí kapacitě a nízkým nákladům oproti NCA LiNiCoAlO_2 . Avšak NCA LiNiCoAlO_2 je velmi náchylný ke strukturním změnám, to vede ke značnému úbytku kapacity, takže ve výsledku nedosahuje tak vysoké hodnoty jako při prvním cyklu. Navíc, tato sloučenina vykazuje nestabilitu a může uvolňovat kyslík, což způsobuje praskání částic. Teoretická kapacita je 280 mAh/g a reálná kapacita je obvykle mezi 200 až 220 mAh/g. Byla snaha o zlepšení nedostatků NCA LiNiCoAlO_2 například dopováním kobaltem nebo hliníkem, avšak výkon zůstal nedostatečný. [27; 28; 18]

Lithno-železnatý fosfát (LiFePO_4)

Tento materiál je schopný si udržet stejnou kapacitu i při mnoha cyklech, je zároveň dobrou ekologickou volbou. K dalším výhodám patří značná stabilita, která je zapříčiněna strukturou olivínu. Teoretická kapacita je 170 mAh/g, reálná kapacita se pohybuje kolem 160 mAh/g. Naopak nevýhodou je vyšší hodnota samovybití a malá hustota energie. Tento materiál je druhým nejčastěji vyráběným katodovým materiálem a jeho cena je velmi nízká. [27; 28]

$\text{LiNi}_1-x-y\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ – NMC

NMC se zbavuje jedné z nevýhod LiCoO_2 tím, že obsahuje nižší množství kobaltu, a tak jeho cena je výrazně nižší, zároveň dosahuje vyšší kapacity. Navíc nikl zamezuje rozpouštění manganu v elektrolytu, čímž prodlužuje životnost článku. V plně nabitém stavu nabývá napětí 4,2 V. Jeho teoretická kapacita se pohybuje okolo 278 mAh/g, reálná může činit až 200 mAh/g v závislosti na podílu jednotlivých prvků

obsažených ve struktuře NMC. Tato sloučenina se prosadila na trhu a je hojně využívána. Dnes existuje snaha o formaci porézních NMC, podařilo se vyvinout sloučeninu, která vykazuje lepších reverzibilní charakteristiky a dobrou cyklovatelnost do 50 °C. [5; 20; 21]

LiMn₂O₄ – LMO

Spinelová struktura tohoto materiálu umožňuje vnik iontů lithia do sítě kanálů a jejich následný pohyb v ní. Materiál má napětí 4,1 V vůči lithiu a střední napětí proti Li je pak 3,7 V. Tento materiál má teoretickou kapacitu 148 mAh/g, reálně dosahuje podobných hodnot – 120 mAh/g. Je definovaný řadou výhod, například svojí vysokou hustotou energie, dobrou teplotní stabilitou, nízkou cenou, a navíc je šetrný k životnímu prostředí. Další přednost zprostředkovává spinelová struktura, která odolává poškození během nabíjení a vybíjení, což toto poškození u vrstevnatých struktur je značnější. Na druhou stranu, jeho dosažitelná kapacita je nižší, než jak tomu je u LiCoO₂. Ke snižování kapacity během dlouhodobého cyklování přispívá postupné rozpouštění manganu do elektrolytu které je urychlováno při vysoké pracovní teplotě. [22; 21]

1.8 Na-ion akumulátory

Základní vlastnosti

Sodno-iontové (Na-ion) akumulátory se začaly zkoumat ve stejnou dobu jako Li-ion akumulátory, avšak jejich výzkum byl později potlačen, neboť Li-ion akumulátory se zdáli více perspektivními i díky vyšší gravimetrické a volumetrické hustotě energie. Dnes se opětovně dostávají do popředí zájmu díky hojnému zastoupení Na v zemské kůře, nižší ceně Na oproti Li a lepší teplotní stabilitě. Na-ion akumulátory stejně jako Li-ion fungují na základě interkalačního principu. S rostoucími požadavky na rozvoj obnovitelných zdrojů energie dochází také k růstu potřeby ukládání energie a Na-ion akumulátory by tak díky své potenciálně nízké ceně mohli být zásadním typem akumulátorů pro další rozvoj tohoto odvětví. [29; 31]

Tyto baterie mohou dobře fungovat s výstupním napětím až něco málo přes 4 V, ale gravimetrická a volumetrická hustota energie těchto akumulátorů je nižší než v případě Li-ion akumulátorů a blíží se Li-ion akumulátorům na bázi LFP. Tato skutečnost je dána nižší teoretickou kapacitou Na (1166 mAh/g) v porovnání s Li (3860 mAh/g) a také vyšším napětím Na (2,71 V) v porovnání s Li (3,04 V) proti standardní vodíkové elektrodě. [30]

Anodové materiály

Materiály na bázi uhlíku

Uhlíkové materiály, které zahrnují alotropy uhlíku ve formě grafenu a amorfního uhlíku, jsou považovány za jedny z nejperspektivnějších anod pro Na-ion baterie, díky jejich vhodným napěťovým platům při nabíjení a vybíjení a nízkým ceně. Anodové materiály na bázi uhlíku můžeme obecně rozdělit na grafitové a ne-grafitové formy. Grafit je přirozeně se vyskytující krystalická forma uhlíku s dokonalým krystalovým uspořádáním, zatímco ne-grafitový (neuspořádaný) uhlík tvoří atomy uhlíku uspořádané do hexagonální sítě bez krystalového uspořádání. Anodové materiály ve formě grafitu se však na rozdíl od Li-ion akumulátorů v Na-ion akumulátorech nepoužívají, jelikož v kombinaci s Na dochází k velice rychlému poškození grafitových vrstev a ztrátě vlastností těchto anod. Z tohoto důvodu se využívají v praxi pouze negrafitické formy. [57]

Ne-grafitové uhlíky se dále dělí na dvě kategorie: měkký uhlík a tvrdý uhlík, podle jejich schopnosti grafitizace při tepelném zpracování. Měkký uhlík lze grafitizovat, protože mezi uhlíkovými vrstvami jsou slabé křížové vazby, které umožňují vytvoření grafitové struktury. Tvrdý uhlík je naopak grafitizaci odolný, protože uhlíkové vrstvy jsou stabilizovány silnými křížovými vazbami. [57]

Katodové materiály

Vrstevnaté přechodné kovové oxidy

Oxidy přechodných kovů vzbudily široký zájem jako katodové materiály pro Na-ion baterie díky své snadno kontrolovatelné syntéze a vysoké elektrochemické aktivitě. Struktura je citlivá na podmínky syntézy a obsah sodíku, což je způsobeno různým uspořádáním kationtů vyplývajícím z minimalizace energie. [39]

Vrstva přechodového kovu je tvořena propojením prvků přechodových kovů přes sdílené hrany, což nejprve vytváří MO_6 oktaedrickou strukturu se šesti okolními atomy kyslíku. Uprostřed vrstvy přechodového kovu tvoří Na^+ vrstvu NaO_6 alkalického kovu, která je uspořádána střídavě a vytváří vrstevnatou strukturu. Mezi takové materiály se řadí například $NaMnO_2$. [38]

Polyanionové sloučniny

V systémech založených na kovových oxidech může vysoké napětí způsobit nežádoucí reakce s elektrolytem, vedoucí k uvolňování kyslíku a potenciálnímu nebezpečí požáru. Tento problém lze řešit použitím polyanionových sloučenin, které díky stabilní P-O vazbě vykazují lepší tepelnou stabilitu než oxidové materiály, zejména při vysokém napětí. Nicméně tyto materiály mají nízkou elektronovou vodivost, což vyžaduje povrchové úpravy, například použití uhlíkových vrstev pro zlepšení výkonu Na-ion baterií. [56]

1.8.1 Aerogel

Gelový materiál nazývaný aerogel má tekutou složku nahrazenou plynem, přesto nedochází k zániku celkové struktury. Tyto materiály jsou zvláště zajímavé díky své nízké hustotě, vysoké poréznosti (díky čemuž jsou transparentní) a velkému povrchovému prostoru. [42]

Historie

Aerogel je nejlehčí pevný materiál na světě, jehož vznik se datuje před 94 lety, kdy jej chemik Samuel Kistler vyvinul během svého působení na univerzitě. Kistler navázal na práci Thomase Grahama, který experimentálně ukázal, že vodu v silikagelu lze snadno nahradit organickými kapalinami. Později Bütschli prokázal podobný proces u želatiny, kdy byla voda v želatinových tkáních postupně nahrazována alkoholem, xylénem a parafínem. Výsledkem byl gel, v němž parafín zastoupil vodu jako disperzní fázi. [40; 41]

Aerogely lze vyrábět z různých chemických sloučenin, včetně anorganických oxidů (např. SiO_2 , Al_2O_3 , WO_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 , NiO) nebo organických látek, jako jsou želatina, agaróza, vaječný albumin či guma. Kistler použil speciální metody přípravy koloidních roztoků, které umožnily kontrolovat morfologii pevné látky v jemně disperzovaném stavu, čímž docílil unikátních vlastností u stejných chemických sloučenin. [40; 41]

Jako chemik s podnikatelským duchem brzy rozpoznal potenciál aerogelů a navázal spolupráci s průmyslovými partnery. V roce 1940 zahájila společnost Monsanto Chemical Corporation v Everettu, Massachusetts, komerční výrobu aerogelů pod názvem Santocel. Tento produkt našel využití především jako zahušťovadlo a tepelně izolační materiál. [40; 41]

Avšak aerogel vstoupil do ústraní a zůstal tam až do 70. let, jelikož do té doby nebylo pro něj žádné revoluční uplatnění. V 80. letech vzbudily aerogely zájem Arlona Hunta, který veřejnosti představil přípravu silikagelových aerogelů pomocí superkritického sušení. Krátce poté Pekala publikoval průlomovou práci o silikagelových aerogelech na bázi resorcino-formaldehydu, prvním organickém pryskyřičném aerogelu s přizpůsobitelnou pórovitou strukturou. V roce 1993 byly poprvé uvedeny aerogely založené na polyuretanové chemii. Toto období položilo základy pro většinu známých jmen a technologií v moderní oblasti aerogelů. [42]

Aerogely si získaly pozornost díky třem klíčovým misím NASA: Mars Pathfinder, Mars Exploration Rovers a Stardust. Ve stejné době probíhaly experimenty zaměřené na výrobu aerogelů v mikrogravitaci, s cílem vytvořit průhledné aerogely vhodné pro izolační skla oken. První praktické použití aerogelu NASA realizovala v roce 1997, kdy byl použit jako izolace elektroniky roveru Sojourner během mise



Obr. 1.9: Demonstrace tepelné izolace aerogelu [49]

Mars Pathfinder. Úspěch této technologie vedl k jejímu nasazení i při misi Mars Exploration Rovers, kde aerogel chránil baterie, elektroniku a počítače roverů Spirit a Opportunity. [40; 42]

Na počátku milénia se pozornost vědců zaměřila na vytvoření prvních kovových aerogelů. Tento koncept se začal realizovat v roce 2005, kdy univerzitní vědci Juergen Biener a Greg Nye z vyvinuli metodu výroby monolitů nanopórového zlata. Jejich postup spočíval ve vytvoření bimetalické slitiny zlata s jiným kovem (například mědí nebo stříbrem) na šabloně tvořené polystyrenovými kuličkami o mikrometrovém průměru, které sloužily jako základ pro pěnovou strukturu. [42]

Dnes aerogely nacházejí svá místa hlavně v laboratořích, lze komerčně získat především silikátové aerogely, ale také některé organické a uhlíkové varianty. Jeden z velkých spotřebitelů aerogelu je NASA. Tato výzkumná společnost zkoumala různé typy aerogelů pro široké spektrum využití. Jejich významnou inovací se stala metoda tvorby aerogelů, které jsou zesíleny polymery, což zapříčiňuje zpevnění materiálu. [44; 45]

Produkce aerogelu

Základem aerogelu je velmi porézní síť, tato síť se může skládat jak z anorganických, tak i z organických látek, přičemž obsah původní pevné látky činí obvykle 1-15 % objemu, zbytek objemu tvoří vzduch. Aerogely mají skvělé vlastnosti, co se týče tepelné izolace, vodivosti, chemické odolnosti. Jeho nízká hustota (kolem 2 až 3 kg/m³) mu dodává charakteristický vzhled jemné pěny. [49; 50] Aerogel se připravuje sol-gel metodou, jež probíhá při teplotách pod 100 °C v tekuté fázi, přičemž finální produkt je pevná látka. Sol je tekutina, která obsahuje koloidní částice o velikosti od

1 do 100 nm. Tyto koloidní částice jsou vytvořeny kondenzací nebo disperzí. Rozdíl mezi kondenzací a disperzí je takový, že při kondenzaci nastává růst částic, zatímco při disperzi se částice zmenšují. [51; 52; 53]

Pro sol-gel metodu jsou zapotřebí prekursorů, jednoduše popsáno – startovací látky pro proces. Prekursorů musí být smáčivé v použitých látkách a musí být reaktivní na tolik, aby mohl vzniknout žádaný produkt. Mezi prekursorů patří různé soli, alkoxidy, akryláty nebo aminy. Jejich výběr záleží na typu výsledného aerogelu. [53]

Potom, co je sol připraven, lze ho spojit s gelem – látkou, která obsahuje vysoké procento kapaliny, přesto není viskózní jako kapalina. Nyní je možné postupovat dvěma způsoby. Buď nechat sol růst sítě v gelu anebo vytvořit trojrozměrnou síť pomocí hydrolyzy a polykondenzace prekursorů. Nastane situace, kdy kapalina neumožňuje síti zhroutit se a zároveň síť zabraňuje únik kapaliny ze struktury. [52; 53]

Jestliže je kapalina ze struktury odstraněna v plynné fázi při intenzivním sušení, síť se nezhroutí a tím vznikne aerogel. Sušení probíhá za vysokých tlaků. Tyto parametry musí být nastaveny, tak aby zapůsobily na kapalinu uvězněnou v pórech, kterou není jinak snadné odstranit. Dále se tepelně zpracovává za vysokých teplot (500-800 °C), aby se snížila navlhavost. [52; 54]

Využití

Dříve si vědci neuvědomovali potenciál aerogelů, ale dnes tomu je jinak. Díky jejich skvělým izolačním schopnostem nalézají uplatnění ve stavbách jako tepelná izolace, která je vysoce flexibilní, málo adsorpční a nenavlhavá. Vlastně všude, kde je potřeba zachovávat teplo, aerogel garantuje minimální tepelný únik. Například vlákna se zašívají do textilního vybavení pro horolezce Mount Everestu. [49; 53]

Aerogel může fungovat i jako biosenzor. Wub a Chen-yanf zjistili, že aerogel je schopný rozpoznat lidský gel pomocí sondy na jeho povrchu. Velká schopnost zachytávání, daná porézní strukturou, byla rovněž potvrzena při srovnání s planárním povrchem za vysokých koncentrací cílových molekul. Získané výsledky naznačují, že připravený aerogel může být využit jako substrát pro detekci nukleotidových kyselin. [53]

Speciálním produktem je aerogelový film. Jeho nízký index lomu umožňuje jeho aplikaci na solárních panelech. Potom má ve výsledku panel vyšší účinnost. Dále aerogelový film se používá v mikroelektronice, kde může sloužit jako dielektrikum. [49]

Aerogel se dostal i do vesmíru pod záštitou NASA v roce 1999 na kosmické lodi Stardust. Tato výprava byla vůbec první, která přinesla vzorky komety (konkrétně Comet Wild 2) na Zemi. A to díky aerogelu. Důležité bylo zachytit částice komety

tak, aby nedošlo k jejich poškození. Aerogel zvládá bez problémů zachytit letící částici a uchovat ji. Zároveň uchovává i její trajektorii zanechanou po „provrtávání“ se hlouběji do struktury. [55; 44]

Velké naděje se vkládají do aerogelu na bázi oxidu křemičitého (SiO_2), vědci zkoumají, jak by mohli jeho vlastnosti zlepšit a aplikovat do oblasti biomedicíny. Aktuálně je velké zaměření na aerogel jako tepelný izolátor. [53]

1.8.2 Oxidy s vysokou entropií HEO

Oxidy s vysokou entropií se vyvinuly ze slitin s vysokou entropií (High Entropy Alloys, HEA). Jejich historie je poměrně krátká, do podvědomí vědců se dostaly v roce 2004 díky profesorovi J.W. Yeh, přesto si stihly za tu získat uznání díky svým elektrochemickým vlastnostem. Ve své podstatě se jedná o sloučeninu několika prvků ve stejném (či podobném) zastoupení. Tyto prvky jsou chaoticky rozmístěny v krystalové mřížce zaručující zvýšení entropie materiálu. Entropie hraje významnou roli pro udání Gibbsovi energie (vyznačující energetický potenciál uchovaný v materiálu). Čím vyšší entropie, tím nižší je Gibbsova energie, tudíž vyšší stabilita. Tento koncept se neustále vyvíjí, struktura HEO se mění a i s tím jejich komplexivita do takové míry, že se nyní diskutuje, jak přesně tyto materiály definovat a jestli některé materiály doopravdy dosahují kritérií HEO. [67; 68; 69]

2 Praktická část práce

2.0.1 Analytické metody

Pro zjištění vlastností článků jsme použili následujících metod:

- Cyklická voltametrie
- Galvanostatické cyklování
- Impedanční spektroskopie
- Elektronová mikroskopie

Cyklická voltametrie CV

Cyklická voltametrie patří mezi elektroanalytické metody, která spočívá v oscilování potenciálu mezi spodním a horním potenciálovým limitem. Při postupné změně potenciálu přikládaného mezi pracovní a proti elektrodu se pak sleduje proudové odezva pracovní elektrody. Výsledkem je proudová závislost na potenciálu s danou maximální a minimální hodnotou napětí, nebo závislost proudu na čase. [58; 59; 60]

Galvanostatické cyklování GCPL

Tato metoda slouží ke stanovení kapacity aktivního materiálu. Toho se dosáhne opakovaného vybíjení a nabíjení článku za použití stálého proudu v určitém potenciálovém okně. Potenciál je zaznamenáván v závislosti na čas. Pomocí výsledků lze určit nejen kapacitu, ale i změny potenciálu v různých stavech nabití, cyklovatelnost nebo odpor v systému. [63]

Impedanční spektroskopie EIS

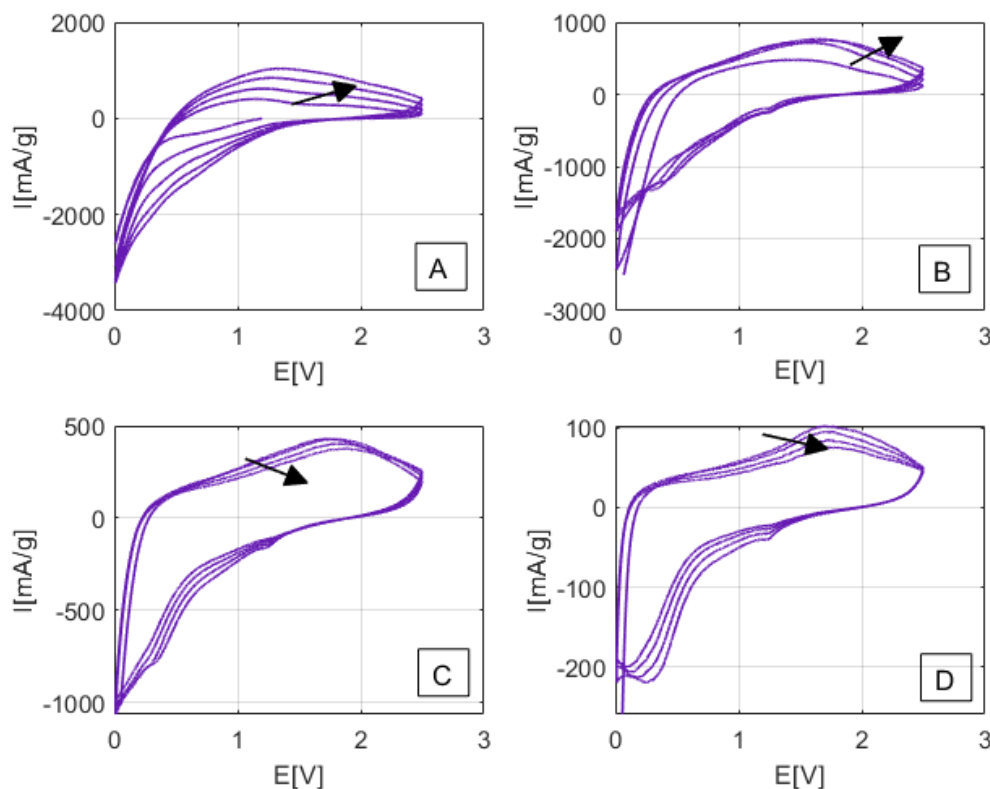
V případě této metody se sleduje napěťová či proudová odezva systému na sinusový signál s malou amplitudou. Existuje i druhá verze EIS, která pracuje s přechodným budícím signálem, tato verze ale není v této práci použita. EIS se především zaměřuje na procesy probíhající na rozhraní elektrody a elektrolytu (SEI). Výsledkem je Nyquistův graf, jeho náhradní model tvoří rezistory, cívky a kondenzátor. [64; 65]

Elektronová mikroskopie SEM

SEM umožňuje pohled na strukturu vzorku v mikroskopickém (při lepším vybavení elektronového mikroskopu i nanoskopickém) měřítku. Podstatou SEM je zaměřování zrychleného elektronového paprsku na vzorek a sledování jeho odezvy. Důležitou podmínkou pro kvalitní snímky je provádění mikroskopie v inertní atmosféře. [68]

2.0.2 Článek Li-CCC-A

CV



Obr. 2.1: Cyklická voltametrie článku Li-CCC-A
Rychlosti snímání: A) 5 mV/s B) 1 mV/s C) 0,5 mV/s D) 0,1 mV/s

V grafu 2.1-A je zobrazen průběh čtyř cyklů cyklické voltametrie celé Li – CCC-A při rychlosti skenu 5 mV/s. Během jednotlivých cyklů lze pozorovat nárůst anodického a katodického proudu, přičemž maximální anodický proud a katodický proud je 1 035 mA/g a 3 428 mA/g při napětí 1,34 a $8,79 \cdot 10^{-3}$ V.

V následujícím grafu 2.1-B se rychlost skenu snížila na 1 mV/s. I při těchto cyklech proudy narůstají, přestože to není tak značné jako u přechozího grafu. Krajní hodnoty potenciálu zůstávají stejné, avšak maximální hodnota anodického proudu se snížila, zatímco hodnota potenciálu se zvýšila.

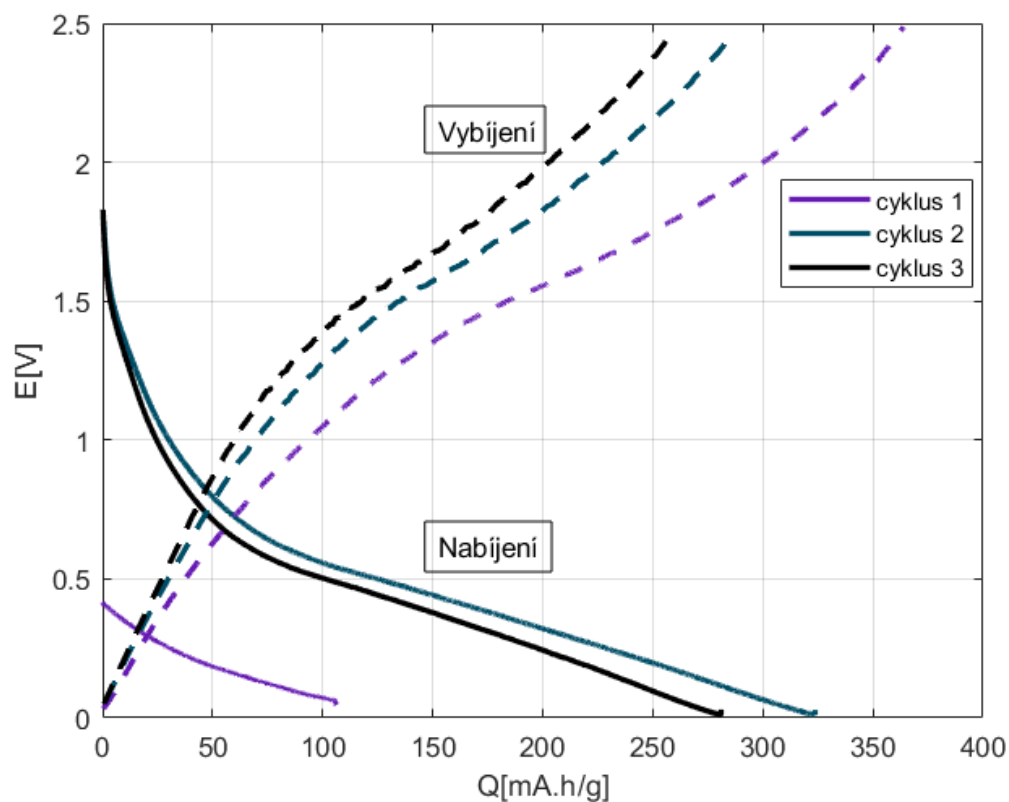
Graf 2.1-C vykazuje stálé snižování anodického i katodického proudu. Pro tento graf (i graf 2.1-D) se průběh cyklování změnil, nyní proudy postupně klesají. Maximální hodnota anodického proudu je poloviční oproti maximálnímu proudu grafu A, tedy 430 mA/g při 1,73 V. Minimální hodnota proudu se také viditelně snížila na -3 428 mA/g při potenciálu $8,79 \cdot 10^{-3}$ V.

Tab. 2.1: Maximální a teoretické hodnoty potenciálu a proudu pro Li – CCC-A

Rychlosti skenu [mV/s]	Maximum		Minimum	
	E [V]	I [mA/g]	E [V]	I [mA/g]
5	1,34	1035	$8,79 \cdot 10^{-3}$	-3428
1	1,65	765	$1,65 \cdot 10^{-2}$	-2407
0,5	1,73	430	$4,15 \cdot 10^{-2}$	-1018
1	1,70	102	$6,43 \cdot 10^{-2}$	-222

Graf 2.1-D zobrazuje průběh velmi detailně, protože rychlost skenu je pro něj nejnižší $-0,1$ mV/s. Maximální proud klesl až na 102 mA/g ($1,70$ V), a minimální hodnota je -222 mA/g ($6,43 \cdot 10^{-2}$ V). Maximální a minimální hodnoty se tedy k sobě přibližují a celkové průběhy se zužují.

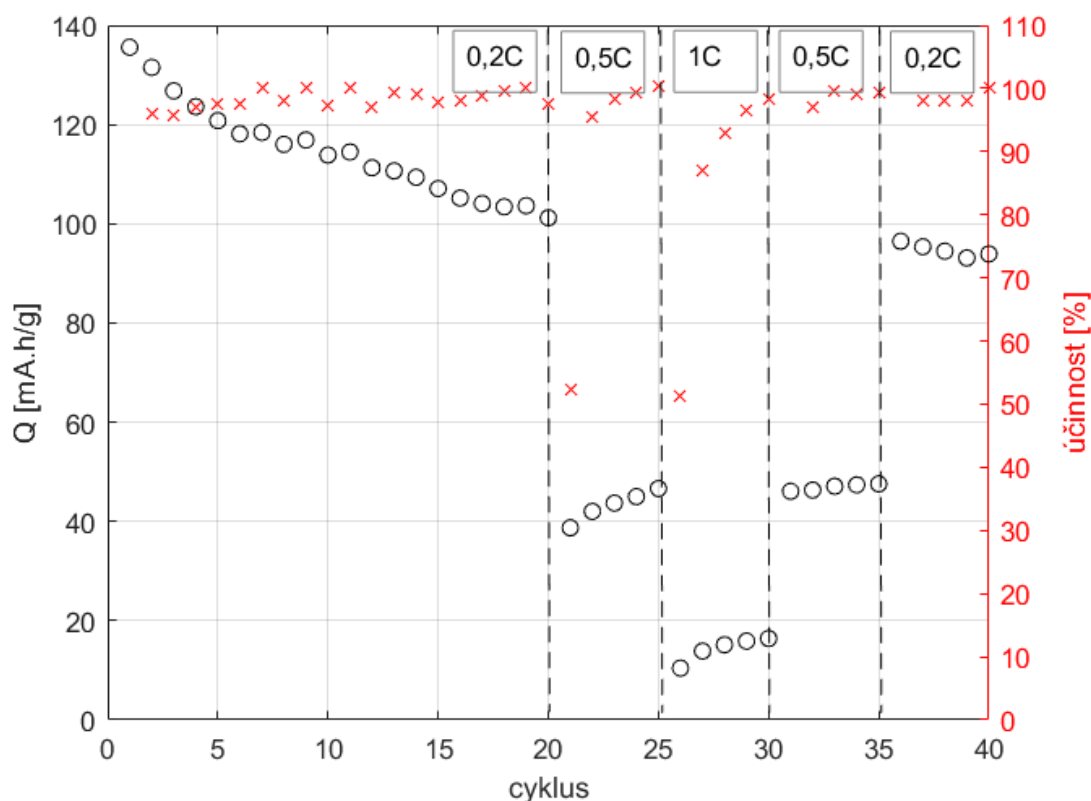
Test kapacity



Obr. 2.2: Test kapacity pro článek Li-CCC-A

Na Obr.2.2 jsou viditelné první tři cykly pro určení kapacity vzorku Li-CCC-A. První z nabíjecích cyklů je zkrácený díky předchozímu měření CV. První vybíjecí cyklus dosáhl kapacity 365 mAh/g. Následně však docházelo k poklesu dosažené kapacity až na hodnotu 261 mAh/g ve třetím vybíjecím cyklu. Současně si lze povšimnout, že při nabíjení byla také kapacita vyšší a to 382 mAh/g v druhém nabíjecím cyklu nevratná kapacita ve druhém cyklu byla 281 mAh/g ve třetím cyklu pak hodnota nevratné kapacity dosáhla 108 mAh/g. Střední hodnota napětí při nabíjení pak ve 3 cyklu byla 0,54 V a při vybíjení 1,5 V.

Galvanostatické cyklování

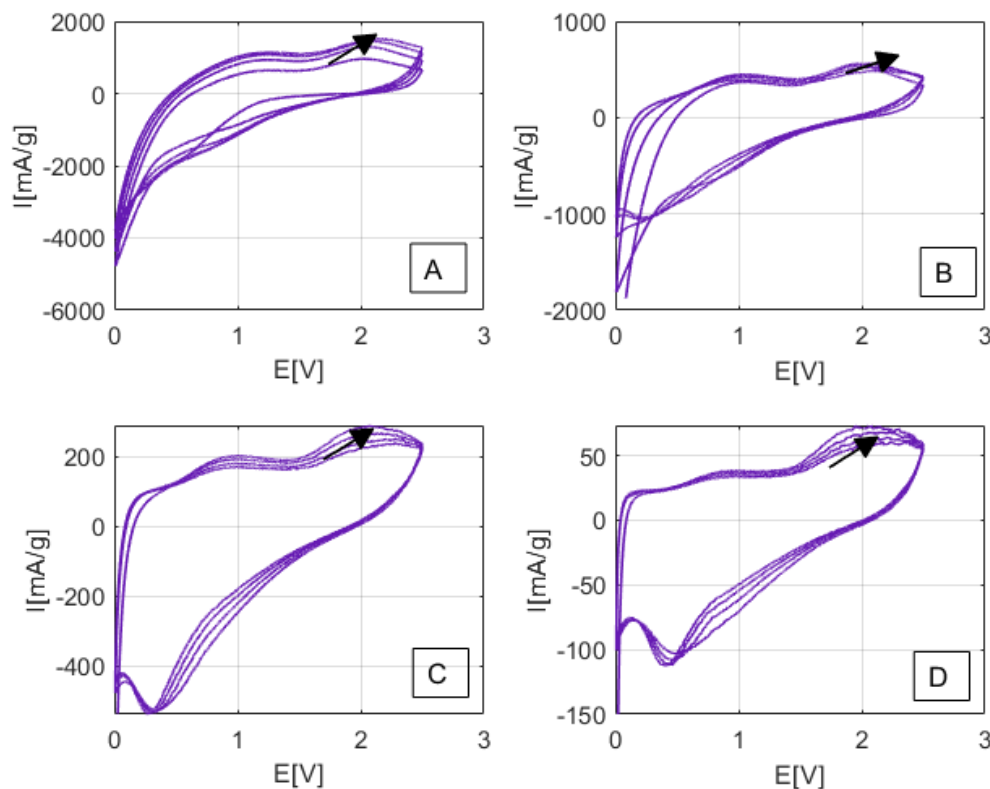


Obr. 2.3: Cyklování článku Li-CCC-A

Na Obr.2.3 jsou viditelné galvanostatické cyklování vzorku Li-CCC-A při různém zatížení od 0,2 C do 1 C přičemž v prvním cyklu byla dosažena kapacita kolem hodnoty 138 mAh/g po dvaceti cyklech proudem 0,2 C kapacita poklesla na hodnotu 100 mAh/g došlo tedy k poklesu o nejméně 35 mAh/g . Při zvyšování zatížení je zřejmý poměrně výrazný pokles dosažených kapacit. Při zatížení 1 C tak kapacita v posledním cyklu při této zátěži klesla na 16,4 mAh/g což představuje pokles kapacity proti prvnímu cyklu o 88 % . Současně je možné pozorovat, že při změně zatížení kapacita v následujících cyklech pomalu roste, testovaný materiál má tak tendenci se přizpůsobit zvýšenému zatížení. Při postupném snižování zatížení se kapacita vracela k původním hodnotám při zatížení 0,2 C byly pak o něco nižší, v posledním cyklu cyklování tak bylo dosaženo hodnoty 94 mAh/g což odpovídá poklesu kapacity během celého cyklování o 30 % . Účinnost se během cyklování blížila 100%

2.0.3 Článek Li–MgCoCuNiZnO

CV



Obr. 2.4: Cyklická voltametrie článku Li–MgCoCuNiZnO
Rychlosti snímání: A) 5 mV/s B) 1 mV/s C) 0,5 mV/s D) 0,1 mV/s

Tab. 2.2: Maximální a teoretické hodnoty potenciálu a proudu pro Li–MgCoCuNiZnO

Rychlosti skenu [mV/s]	Maximum		Minimum	
	E [V]	I [mA/g]	E [V]	I [mA/g]
5	2,14	1 519	$8,63 \cdot 10^{-3}$	-4 778
1	2,07	562	$9,60 \cdot 10^{-3}$	-1 980
0,5	2,07	289	$9,75 \cdot 10^{-3}$	-515
0,1	2,07	73	$9,66 \cdot 10^{-3}$	-150

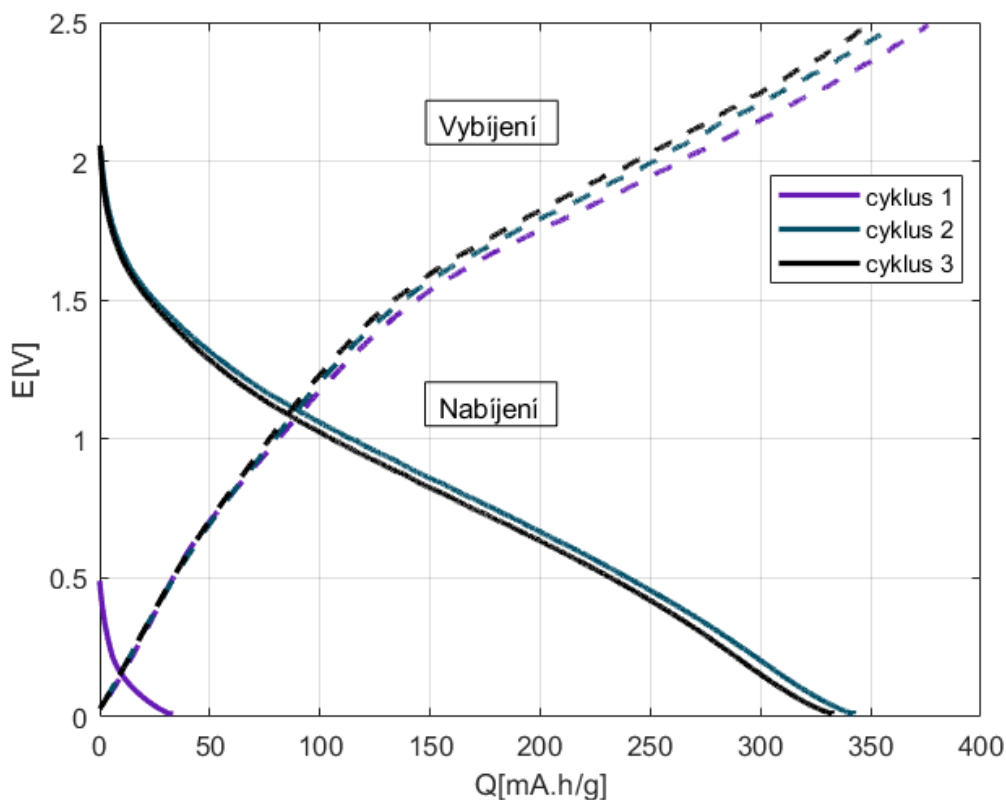
Průběh CV na grafu 2.4-A dosahuje nejvyšších hodnot proudu oproti ostatním, konkrétně maximum činí 1519 mA/g. Tento průběh je stabilní s podobnými velikostmi katodické a anodické části. V grafu 2.4-B nastal pokles obou proudů vůči

přechozímu grafu. Výrazný je pokles anodického proudu o necelých 1 000 mA/g na 562 mA/g, maximální hodnota se snížila na 2,07 V.

Třetí graf 2.4-C udržuje maximální hodnotu potenciálu na 2,07 V (stejně tak pro následující graf 2.4-D), avšak hodnota anodického proudu se opět snížila, nyní o poloviční hodnotu na 289 mA/g. Minimum ztelně pokleslo několikrát na -515 mA/g při $9,75 \cdot 10^{-3}$ V.

Poslední graf 2.4-D opět vykazuje nejnižší hodnoty. Maximální hodnota je 73 mA/g při stálých 2,07 V. Minimální činí -150 mA/g při $9,66 \cdot 10^{-3}$ V.

Test kapacity

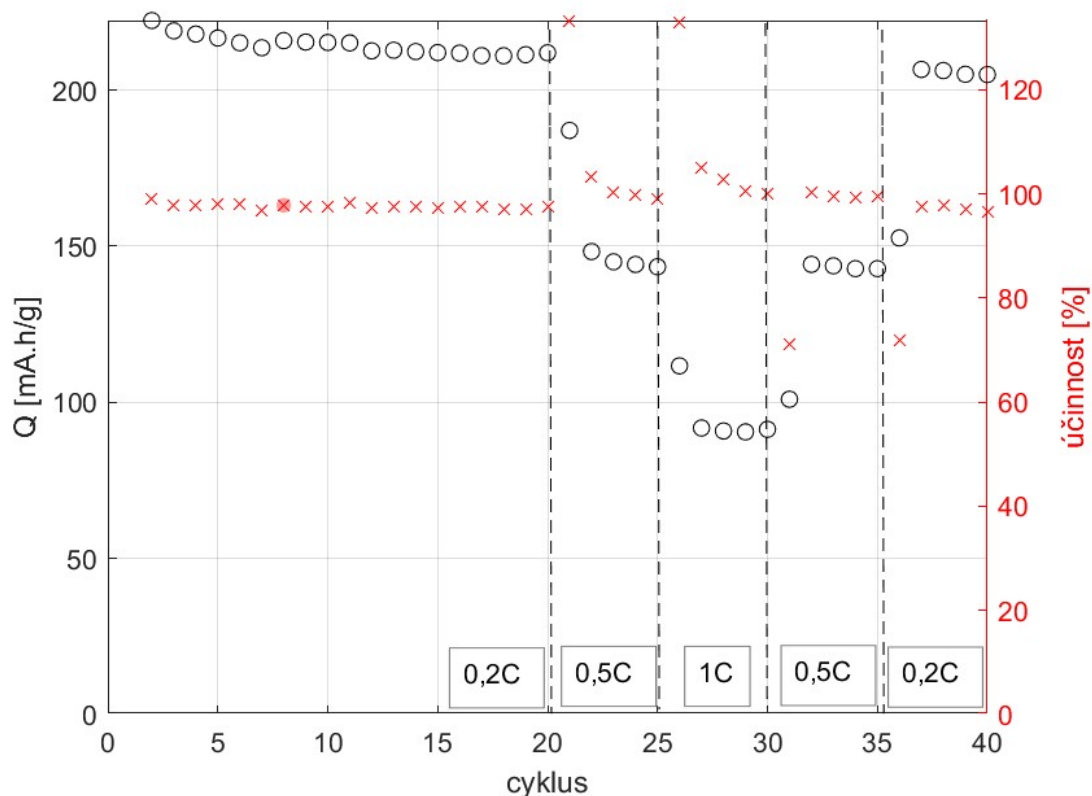


Obr. 2.5: Test kapacity článku Li-MgCoCuNiZnO

Tento článek viz Obr. 2.5 je při cyklování velmi stabilní. Maximální hodnoty kapacity dosahují téměř 350 mAh/g a jedná se o jediný testovací vzorek, který všemi svými vybíjecími cykly dosáhl hodnoty více než 300 mAh/g. Výsledky jsou tedy lepší než u předchozího článku. Kapacita vybíjení se dokonce udržuje blízkosti 350 mAh/g, konkrétně nejvyšší hodnoty nabyl první cyklus s 378 mAh/g. Tedy oproti třetímu cyklu (maximální hodnota 362 mAh/g) činí rozdíl pouze 16 mA/h.

Co se týče nabíjení jeho kapacita poklesla oproti poslednímu vybíjecímu cyklu o částku 57 mAh/g.

Galvanostatické cyklování

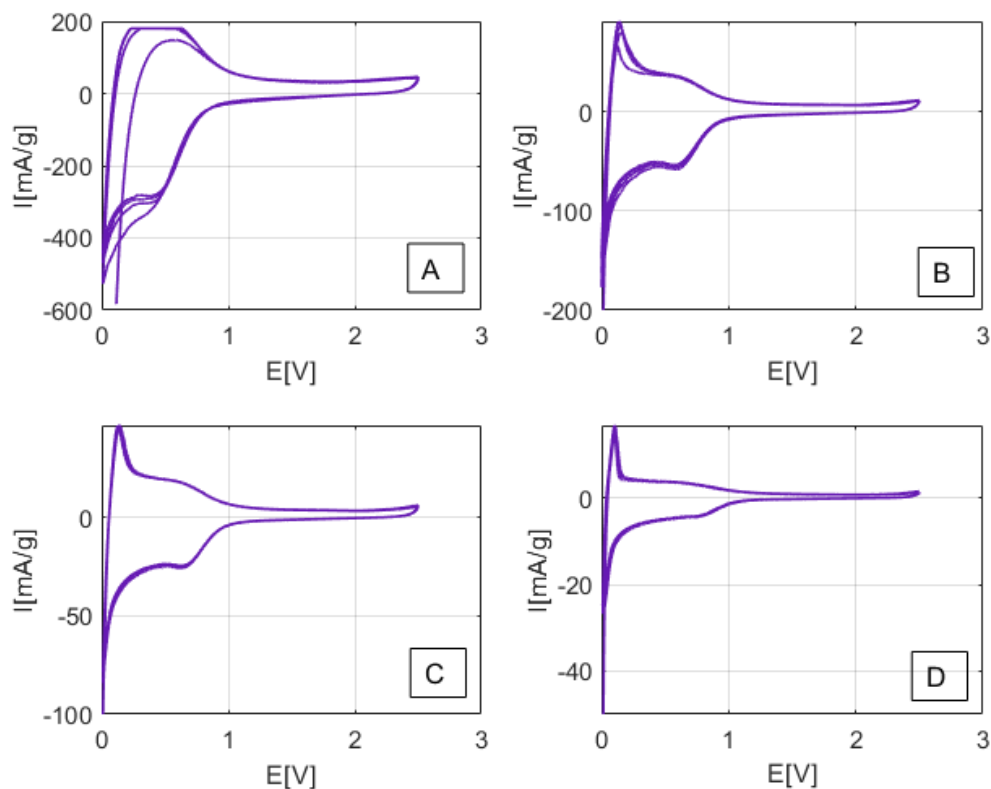


Obr. 2.6: Cyklování článku Li-MgCoCuNiZnO

Na Obr. 2.6 je znázorněno galvanostatické cyklování vzorku Li-MgCoCuNiZnO při různém proudovém zatížení v rozsahu od 0,2 C do 1 C. V prvním cyklování byla zaznamenána kapacita přesahující hodnotu 200 mAh/g, nevyšší je konkrétně 237 mAh/g. Po dvaceti cyklech a změně proudové hustoty na 0,5 C však kapacita klesla na přibližně 150 mAh/g, což odpovídá úbytku více než 70 mAh/g. Se zvyšujícím se zatížením byl pozorován další pokles dosažených kapacit – při zatížení 1 C kapacita ve finálním cyklu dosáhla hodnoty 98 mAh/g, což představuje pokles o více než 130 mAh/g vůči počáteční hodnotě. Zároveň lze sledovat, že při změně zatížení docházelo v následujících cyklech k mírnému nárůstu kapacity, což naznačuje schopnost materiálu adaptovat se na vyšší proudovou zátěž. Po opětovném snížení zatížení se kapacita částečně obnovila – při návratu k 0,2 C bylo dosaženo hodnoty 215 mAh/g, což odpovídá celkovému poklesu kapacity o přibližně 5 % v porovnání s prvním cyklem. Účinnost článku se během celého cyklování pohybovala blízko 100%.

2.0.4 Článek Na-CCC-A

CV



Obr. 2.7: Cyklická voltametrie článku Na-CCC-A
Rychlosti snímání: A) 5 mV/s B) 1 mV/s C) 0,5 mV/s D) 0,1 mV/s

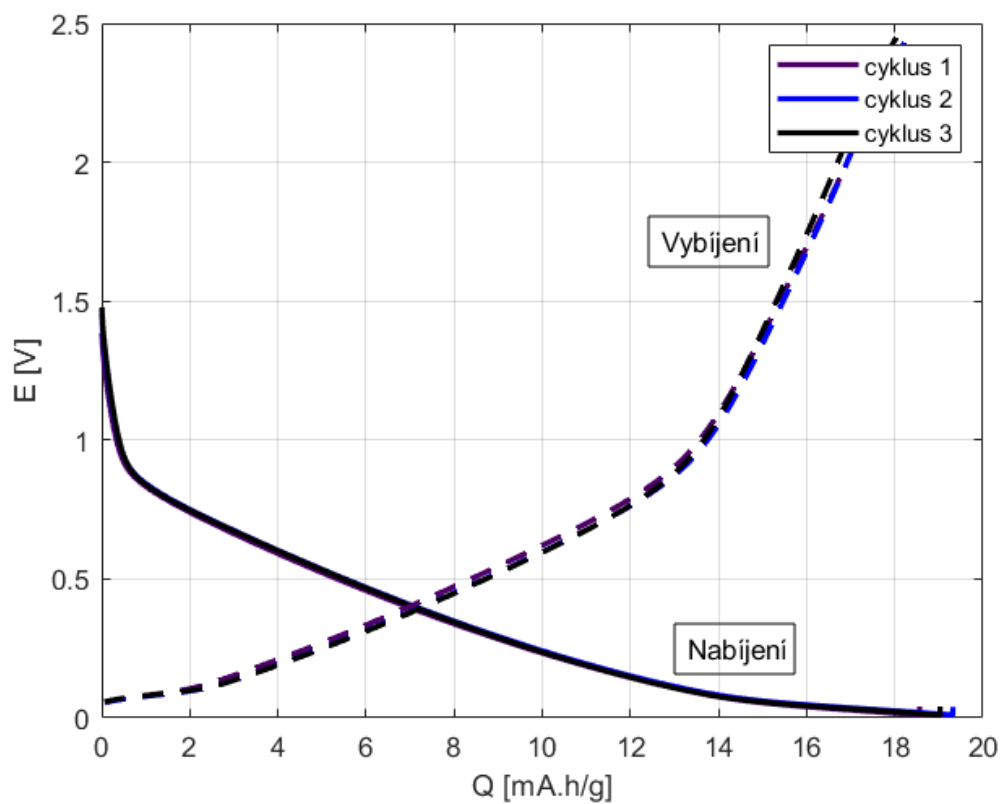
Tab. 2.3: Maximální a teoretické hodnoty potenciálu a proudu pro Na-CCC-A

Rychlosti skenu [mV/s]	Maximum		Minimum	
	E [V]	I [mA/g]	E [V]	I [mA/g]
5	$2,66 \cdot 10^{-1}$	307	$1,13 \cdot 10^{-2}$	-608
1	$2,59 \cdot 10^{-3}$	315	$8,97 \cdot 10^{-3}$	-423
0,5	$1,39 \cdot 10^{-1}$	47	$2,41 \cdot 10^{-3}$	-153
0,1	$1,05 \cdot 10^{-1}$	16	$1,12 \cdot 10^{-2}$	-75

S rostoucím počtem cyklů dochází k mírnému nárůstu anodického i katodického proudu. V porovnání s předchozími články jsou však dosažené hodnoty znatelně nižší. Při nejvyšší rychlosti skenu 5 mV/s (graf 2.7-A) je zaznamenán maximální anodický proud 307 mA/g při potenciálu 0,3 V a minimální katodický proud -608

mA/g při 0,01 V. Se snižováním rychlosti skenu dochází k poklesu velikosti proudů i ke zúžení voltametrické smyčky, což ukazuje na zpomalení elektrochemických dějů.

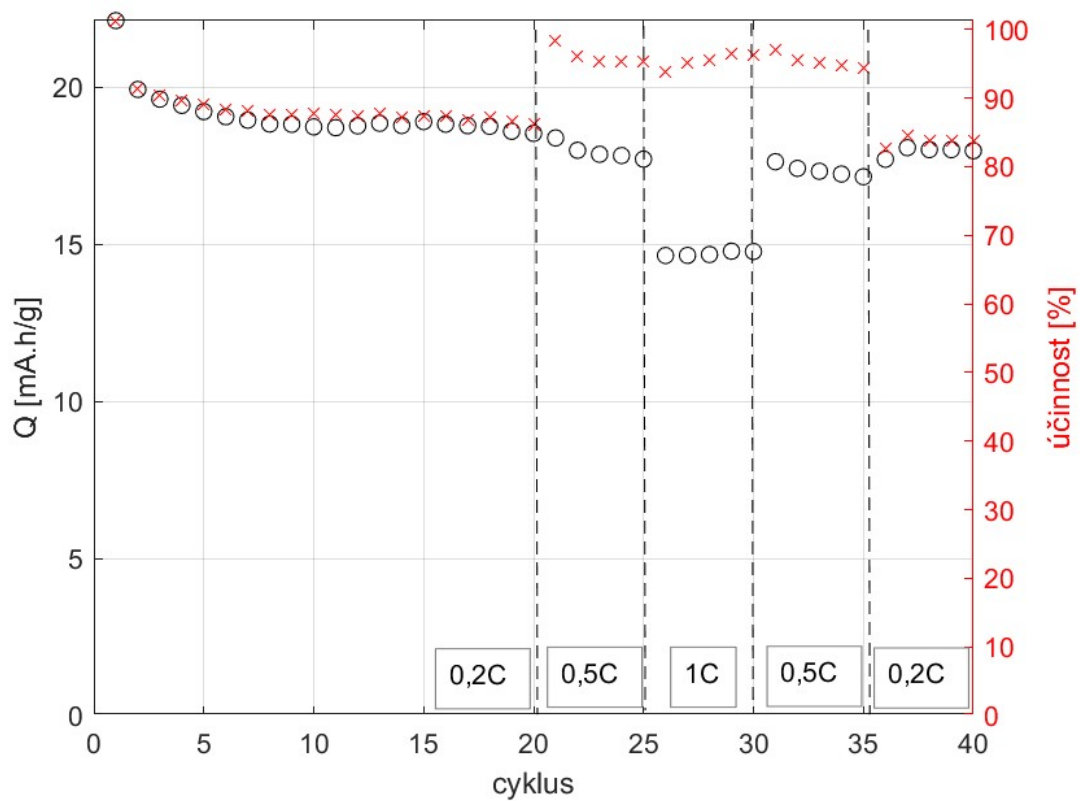
Test kapacity



Obr. 2.8: Test kapacity článku Na-CCC-A

Zde je znázorněn vývoj specifické kapacity vzorku Na-CCC-A během kapacitního testu. V prvním cyklu byla zaznamenána maximální kapacita dosahující hodnoty 18,7 mAh/g pro vybití a 19 mAh/g pro nabíjení. V následujících cyklech nedochází ke výraznému poklesu kapacity.

Galvanostatické cyklování

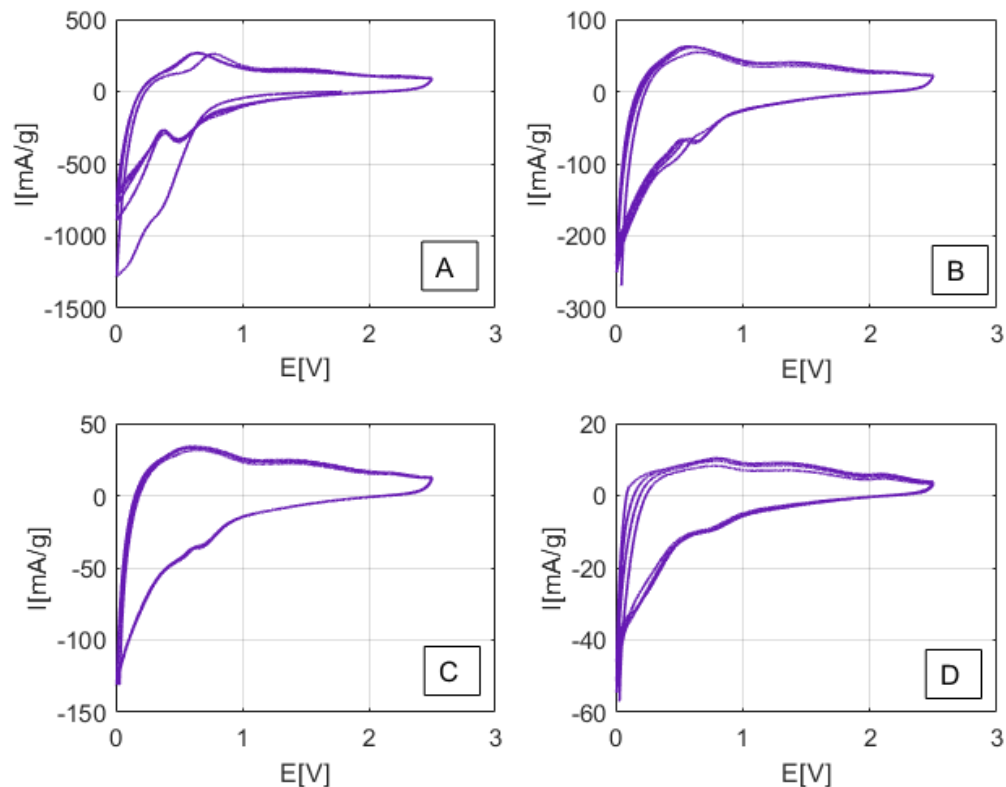


Obr. 2.9: Cyklování článku Na-CCC-A

Počáteční kapacita je přibližně 20 mAh/g, ale postupně se snižuje, i při nízké proudové hustotě 0,2 C. To naznačuje možnou degradaci elektrody nebo nestabilitu materiálu při dlouhodobém cyklování. Při 0,5 C a 1 C dochází k dalšímu významnému poklesu kapacity. Účinnost se drží poměrně stabilně nad 85 % ale mírně klesá.

2.0.5 Článek Na–MgCoCuNiZnO

CV



Obr. 2.10: Cyklická voltametrie článku Na–MgCoCuNiZnO
Rychlosti snímání: A) 5 mV/s B) 1 mV/s C) 0,5 mV/s D) 0,1 mV/s

Tab. 2.4: Maximální a teoretické hodnoty potenciálu a proudu pro Na–MgCoCuNiZnO

Rychlosti skenu [mV/s]	Maximum		Minimum	
	E [V]	I [mA/g]	E [V]	I [mA/g]
5	8.27×10^{-1}	133	4.32×10^{-2}	-1250
1	8.83×10^{-1}	23.81	8.97×10^{-3}	-275
0.5	3.63×10^{-1}	27.08	8.95×10^{-3}	-135
0,1	1.24×10^{-1}	9.74	9.98×10^{-3}	-59

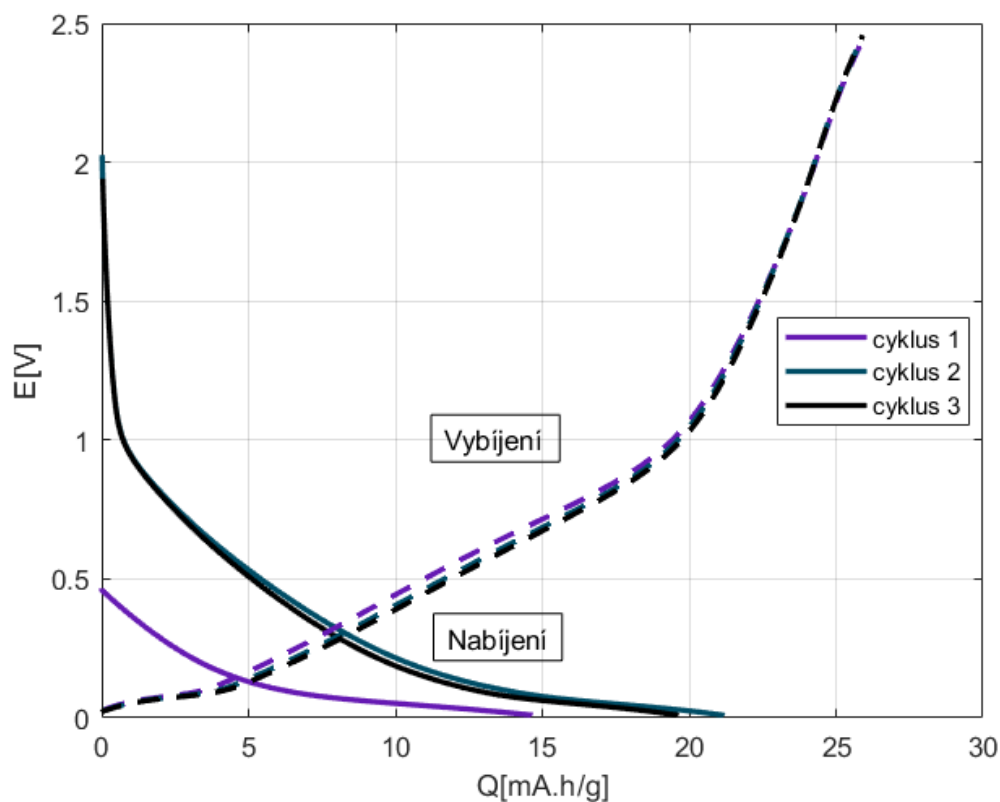
Graf 2.10-A má maximální anodickou hodnotu 267 mA/g při 0,6 V, což je výrazně nižší oproti přechozím vzorkům. Minimální hodnota je také nižší, dosahuje pouze -1 280 mA/g a potenciál je $8,75 \cdot 10^{-3}$ V.

Druhý graf 2.10-B opět zobrazuje snížení hodnot více jak o polovinu. Maximum se nachází v 62,41 mA/g při 0,5 V, zatímco minimum je -693 mA/g společně s mírně zvýšeným potenciálem $9,78 \cdot 10^{-3}$ V.

Graf 2.10-C vykazuje jistou pravidelnost, při každém dalším cyklu trajektorie průběhu kopíruje předchozí cyklus. Hodnoty anodického proudu poklesly na 34,15 mA/g, katodického na -213 mA/g.

Na posledním grafu 2.10-D jsou pozorovatelné nejnižší hodnoty. Maximální hodnota proudu dosahuje pouze 9,65 mA/g, zatímco minimální je -127 mA/g.

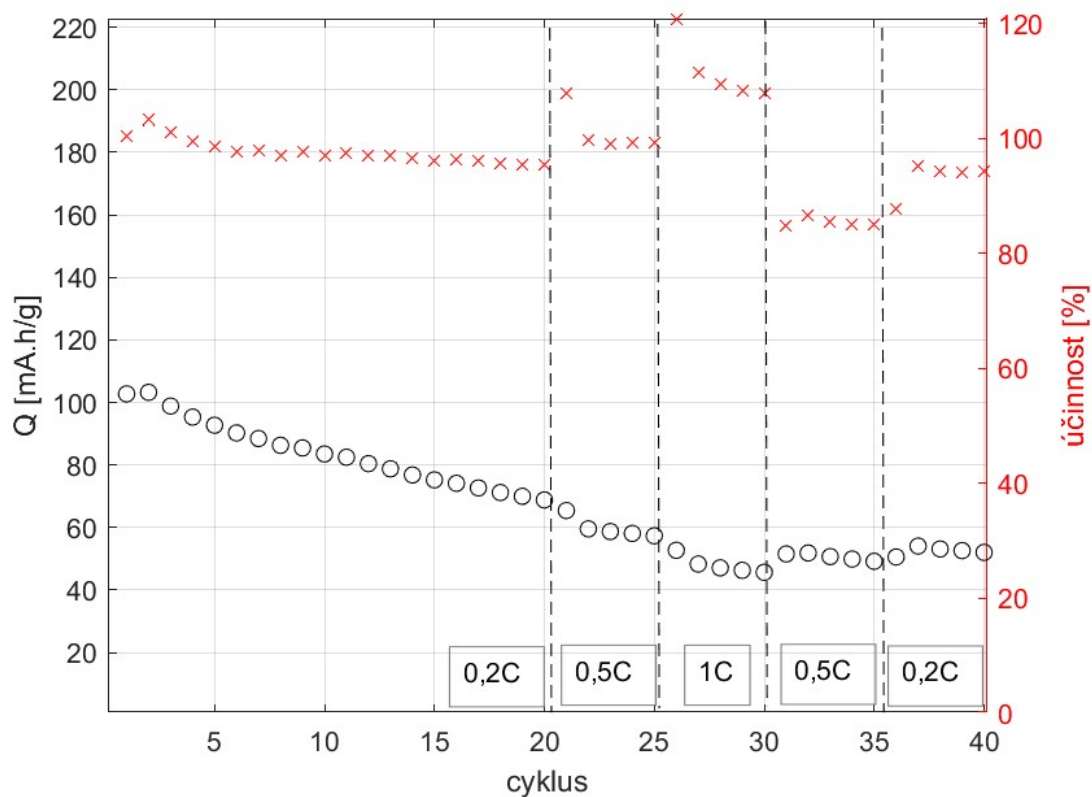
Test kapacity



Obr. 2.11: Test kapacity článku Na–MgCoCuNiZnO

Kapacita článku je v porovnání se vzorkem s Li elektrodou znatelně nižší. Počáteční specifická kapacita se pohybuje v řádu jednotek mAh/g a v dalších cyklech dochází k pozvolnému poklesu. Tento výsledek může naznačovat méně stabilní elektrochemické rozhraní mezi aktivním materiálem a elektrolytem. Pracovní okno (průsečník nabíjecích a vybíjecích cyklů) je posazen níže na napěťové ose. To znamená, že pro stabilní funkci článku je zapotřebí méně výkonu. Zároveň tento vzorek vykazuje výbornou stabilitu, lepší oproti ostatním vzorkům

Galvanostatická cyklometrie



Obr. 2.12: Cyklování článku Na–MgCoCuNiZnO

Výsledky galvanostatického měření ukazují, že tento vzorek nedosahuje takových kapacit jako Li-ion verze se stejným aktivním materiálem. V počátečních cyklech při nízké zátěži 0,2 C dosahoval článek specifické kapacity kolem 100 mAh/g až postupně klesl na 60 mA/g. Při vyšším zatížení kapacita výrazně nepoklesla ani nedošlo k počátečnímu skokovému snížení kapacity. Při proudové hustotě 1 C se hodnota kapacity pohybuje těsně nad 40 mAh/g s nejnižší hodnotou 41 mAh/g. Dále při návratu k zátěži 0,2 C se již kapacity nepřiblíží k počáteční hodnotě, poslední zaznamenaná hodnota je 54,8 mA/g.

2.0.6 Příprava elektrod

Pro přípravu elektrod byly využity vysoce entropické materiály dodané CEITEC VUT označené CCC-A a MgCoCuNiZnO. Anody byly připraveny ze zvodivujícího uhlíku Super P (10 % hmotnosti výsledného směsi), pojiva PVDF (polyvinyliden fluorid) (10 %) a aktivního materiálu (80 %). Příprava elektrodové pasty je pro CCC-A a MgCoCuNiZnO identická.

V prvním kroku bylo ve 1,4 ml NMP (N-methyl-2-pyrrolidon) pomocí magnetické míchačky ve vialce rozpuštěno pojivo PVDF a po jeho rozpuštění byl přidán zvodivující uhlík Super P a po jeho rozmíchání se v posledním kroku přidal aktivní materiál CCC-A nebo MgCoCuNiZnO. Celková hmotnost rozmíchávaných materiálů byla 0,4 g. Míchání probíhalo po dobu 24 hodin, dokud se směs dostatečně nepromíchala. Otáčky míchačky byly nastaveny na 500 ot/min.

Po 24 hodinách míchání byla připravená pasta nanášena na měděnou folii pomocí nanášecí tyče s tloušťkou vrstvy 200 μm . Měď byla vybrána právě proto, že ji lze použít jak pro Li-ion konfiguraci, tak i pro Na-ion konfiguraci. Následně byla nanášená vrstva vysoušena po dobu 24 hodin v sušárně při 50°C.

Po vysušení nanášených vrstev byly pomocí výsečnicku o průměru 18 mm vysekány elektrody a následně zalisovány tlakem 325 kg/cm². Takto vytvořené elektrody byly opětovně vysoušeny při teplotě 110 °C ve vakuu po dobu 24 hodin. Po tomto vysoušení byly voženy pomocí přechodové komory do rukavicového boxu.

2.0.7 Příprava elektrochemických testovacích cel

U rukavicovém boxu Jacomex s argonovou atmosférou a nízkým obsahem kyslíku a vody pod 1 ppm byly sestaveny elektrochemické testovací cely ElCell. Jako pracovní elektrody byly použity vytvořené elektrody s materiály CCC-A a MgCoCuNiZnO. Jako protielektroda byl použit disk z kovového lithia o průměru 18 mm nebo disk z kovového sodíku o stejném průměru. Separátor sloužící k oddělení elektrody byl na bázi skleněného vlákna. V případě varianty elektrochemické testovací cely s protielektrodou na bázi lithia byl tento separátor napuštěn elektrolytem 1 M LiPF₆ EC:DMC 1:1 a v případě varianty cely využívající jako protielektrodu sodík elektrolyt NaClO₄ EC:PC 1:1. Takto vytvořené elektrochemické testovací cely byly vytaženy z rukavicového boxu a byly připojeny k potenciostatu Biologic.

2.0.8 Aerogel

Tato práce vychází z metody výroby aerogelu použité v článku "Conductive copper ion-reinforced sodium alginate aerogel based free-standing Si anode for Li-ion storage", množství alginátu sodného bylo upraveno, stejně tak metoda, aby ji bylo možno provést v laboratoři VUT FEKT. Pro získání aerogelu bylo nejprve zapotřebí získat transparentní gel skládající se z deionizované vody a alginátu sodného. Alginát sodný o hmotnosti 150 mg se smíchal s 20 ml deionizované vody na magnetické míchačce po dobu nejméně osmi hodin, přičemž byly vyzkoušeny gely i s jiným hmotnostním poměrem, zmíněná hmotnost alginátu sodného se projevila jako nejvhodnější z pohledu vytvoření aerogelu. [70]



Obr. 2.13: Vlevo: aerogel s CCC-A, vpravo: čistý aerogel

Potom, co směs dosáhla gelovité textury, bylo do ní vmíseno oba typy HEO o hmotnosti 350 mg společně s 0,5 ml deionizované vody. Smíchaný gel s HEO byl zavakuován ve vakuovací krabici, následně vložen do mrazáku a zde ponechán 24 hodin při $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

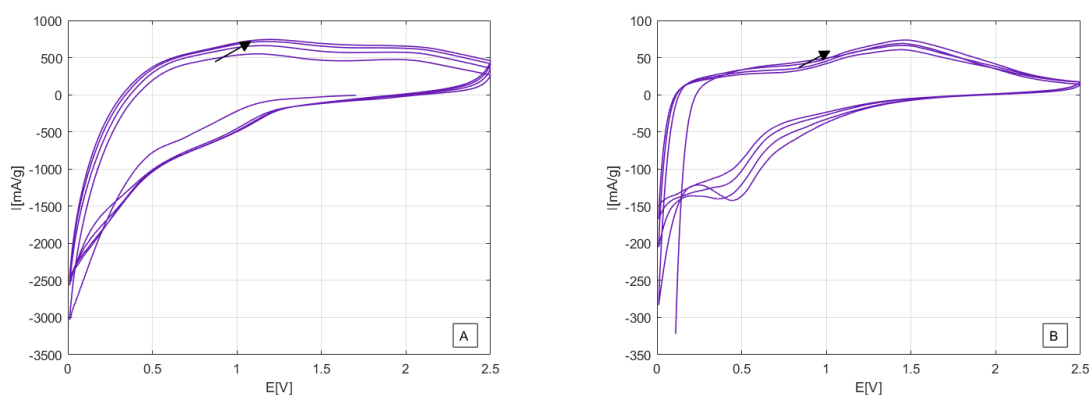


Obr. 2.14: Zmrzlý aerogel

Po zamrazení následovalo žhání aerogelu v Al_2O_3 žhací lodičce při $900\text{ }^\circ\text{C}$ s teplotním náběhem $1,5\text{ }^\circ\text{C/s}$ a v dusíkaté atmosféře. Když bylo žhání dokončeno, výsledný aerogel mohl být použit na vytvoření elektrod. Postup je stejný jako dříve, aerogel s HEO představující aktivní materiál zastával 80% hmotnosti. Dále bylo přimícháno 10 % pojiva PVDF, 10 % zvodivujícího uhlíku Super-P a 1,4 ml NMP.

Aerogel CV

Li - CCC-A s aerogelem



Obr. 2.15: Cyklická voltametrie článku Li - CCC-A s aerogelem
Rychlosti snímání: A) 5 mV/s B) 0,1 mV/s

Tab. 2.5: Maximální a minimální hodnoty potenciálu a proudu pro Li-CCC-A při různých rychlostech skenu

Rychlost skenu [mV/s]	E [V]	I [mA/g]	Změna*
Maximum			
5	1.2	744	- 28 %
0.1	1.5	74	- 27 %
Minimum			
5	1.3×10^{-2}	-3010	- 12 %
0.1	1.03×10^{-2}	-283	+ 27 %

*Zaznamenaná změna hodnot proudu oproti stejnému článku bez aerogelu

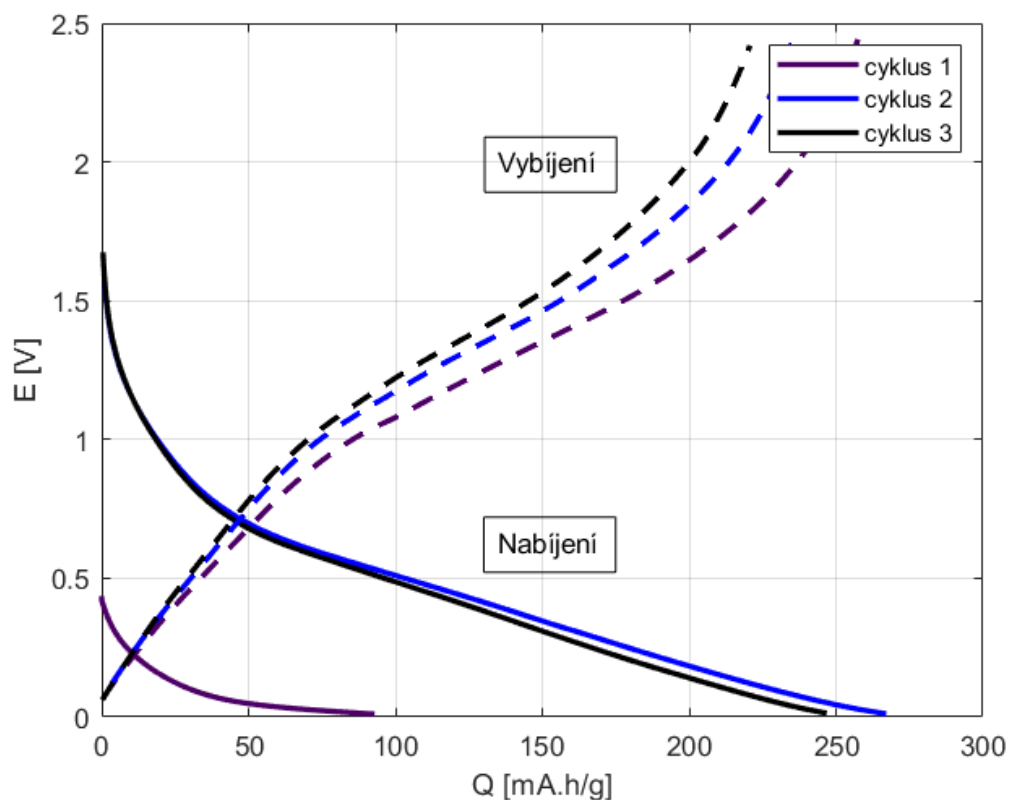
Na první pohled je zřejmé, že testovaný článek doplněný aerogelem je elektrochemicky aktivní. Nabíjení a vybíjení je stabilní, poměr anodické a katodické části je téměř stejný.

Při rychlosti snímání 5 mV/s maximum proudu činí 744 mA/g, to znamená značný úbytek oproti článku CCC-A - Li bez aerogelu, kdy tato hodnota byla 1 035 mA/g. Podobný pokles je zaznamenán i u minima, kdy tento článek dosahuje -3 010 mA/g při rychlosti snímání 5 mV/s, zatímco na článku z Obr. 2.1 bylo naměřeno -3 428 mA/g.

Na grafu B lze identifikovat dva katodické píky nacházející se pod úrovní 0,5 V. Anodická část také nese píky, přesněji tři, ale ty nejsou tolik výrazné. Maximum

proudové hustoty při této rychlosti snímání rovněž poklesla, ale minimum se navýšilo z hodnoty $-3\ 010\ \text{mA/g}$ na $-283\ \text{mA/g}$.

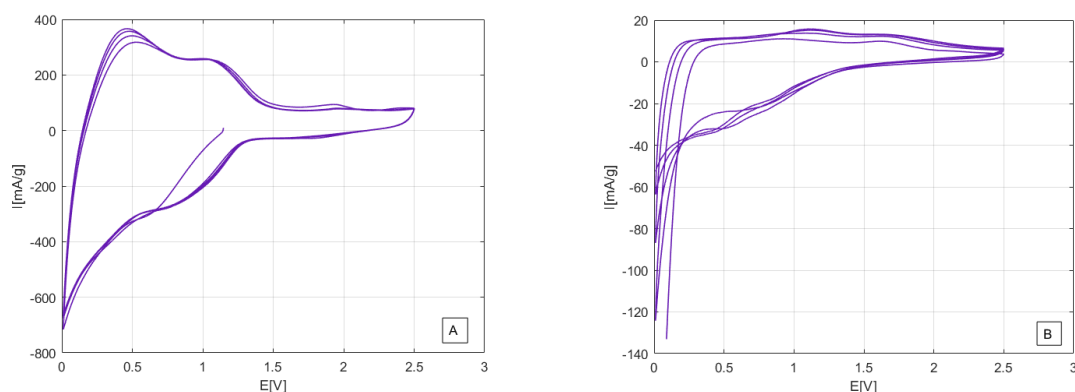
Test kapacity



Obr. 2.16: Test kapacity pro článek Li-CCC-A s aerogelem

Jestliže je tento graf na Obr. 2.16 porovnán se vzorkem stejného složení akorát bez aerogelu (Obr. 2.2), tak se může zdát, že nedošlo k výraznějším změnám. Ale při bližším pohledu je možné si povšimnout zvýšené stability materiálu s aerogelem. Naopak dosažená kapacita se snížila z hodnot pohybujících se kolem $300\ \text{mAh/g}$ do oblast hodnot kolem $250\ \text{mAh/g}$.

Li - MgCoCuZnNiO s aerogelem



Obr. 2.17: Cyklická voltametrie článku Li - MgCoCuZnNiO s aerogelem
Rychlosti snímání: A) 5 mV/s B) 0,1 mV/s

Tab. 2.6: Maximální a minimální hodnoty potenciálu a proudu pro Li-MgCoCuZnNiO při různých rychlostech skenu

Rychlost skenu [mV/s]	E [V]	I [mA/g]	Změna*
Maximum			
5	4.6×10^{-1}	366	- 76 %
0.1	1,1	15	- 78 %
Minimum			
5	1×10^{-2}	- 715	- 85 %
1,3	9.3×10^{-2}	- 121	- 68 %

*Zaznamenaná změna hodnot proudu oproti stejnému článku bez aerogelu

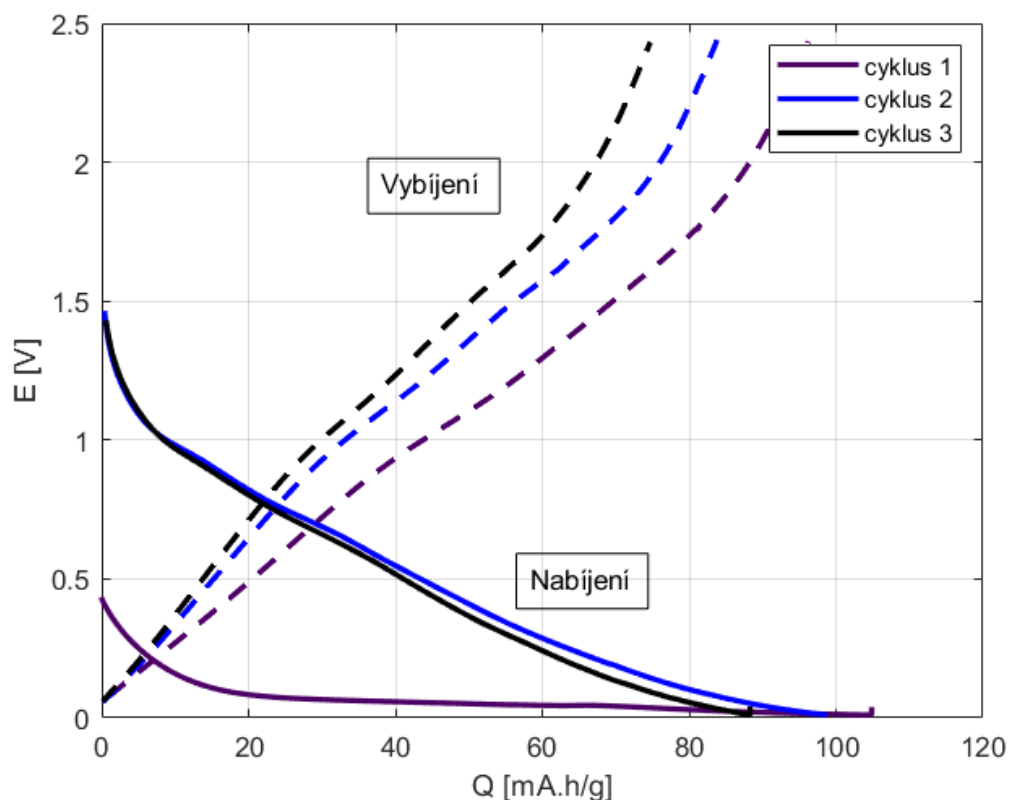
Tento článek pracoval velmi stabilně, oba dva průběhy mají dominantnější první katodický pík.

Graf na Obr. 2.16 - A je velmi rozdílný oproti grafu A na Obr. 2.4. Na tomto grafu je možné si všimnout strmých změn, které vedou k výrazným píkům. Maximum pro tuto rychlost snímání se zmenšilo až na 366 mA/g, což je pokles o 76 %. Snížení minima je ještě vyšší, až o 85 %, z hodnot 4 778 mA/g na 715 mA/g. Je patrné že se změnila reakce materiálu během CV aktivní oblast se posunula blíže k 0 V a jednotlivé píky jsou velmi dobře vykreslené.

Graf na Obr. 2.16 - B představuje činnost článku při rychlosti skenu 0,1 V/s. Ani zde nedošlo ke zlepšení, maximální anodický proud tak dosahoval pouze 15 mA/g, v anodické části grafu je pracovní plocha víceméně rovnoměrně rozprostřena po celém měřeném napětí.

Při změně z nabíjení na vybíjení článku dojde k markantnímu snížení proudové hustoty, tento odběr se rychle změní na nižší hodnoty, takže minimum proudové hustoty je 121 mA/g, ale pozdější hodnoty (při napětí vyšším jen o několik setin) se pohybují kolem 40 mA/g.

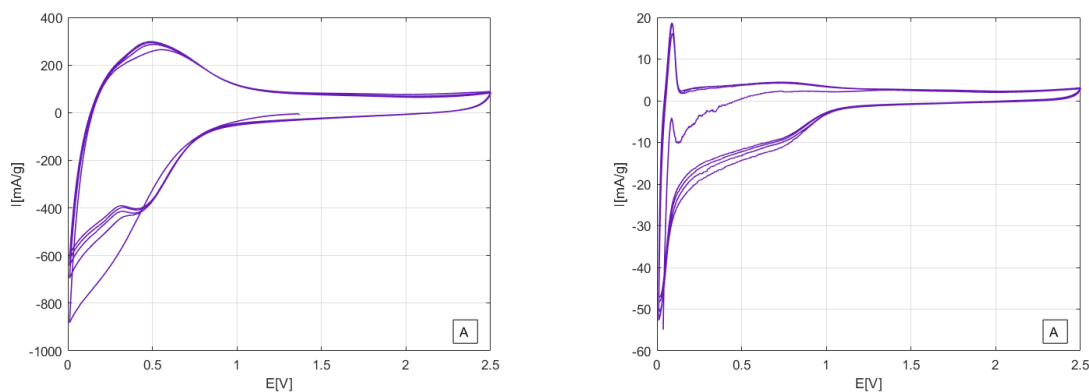
Test kapacity



Obr. 2.18: Test kapacity pro článek Li-MgCoCuZnNiO s aerogelem

Test kapacity pro článek Li-MgCoCuZnNiO nepřináší žádné lepší výsledky oproti článku bez aerogelu (viz Obr. 2.5). Stabilita článku při vybíjení není tak velká, zároveň se značně snížila kapacita nejméně o 200 mAh/g. Jediné pozitivum je posun pracovního okna na nižší napětí.

Na - CCC-A s aerogelem



Obr. 2.19: Cyklická voltametrie článku Na - CCC-A s aerogelem
Rychlosti snímání: A) 5 mV/s B) 0,1 mV/s

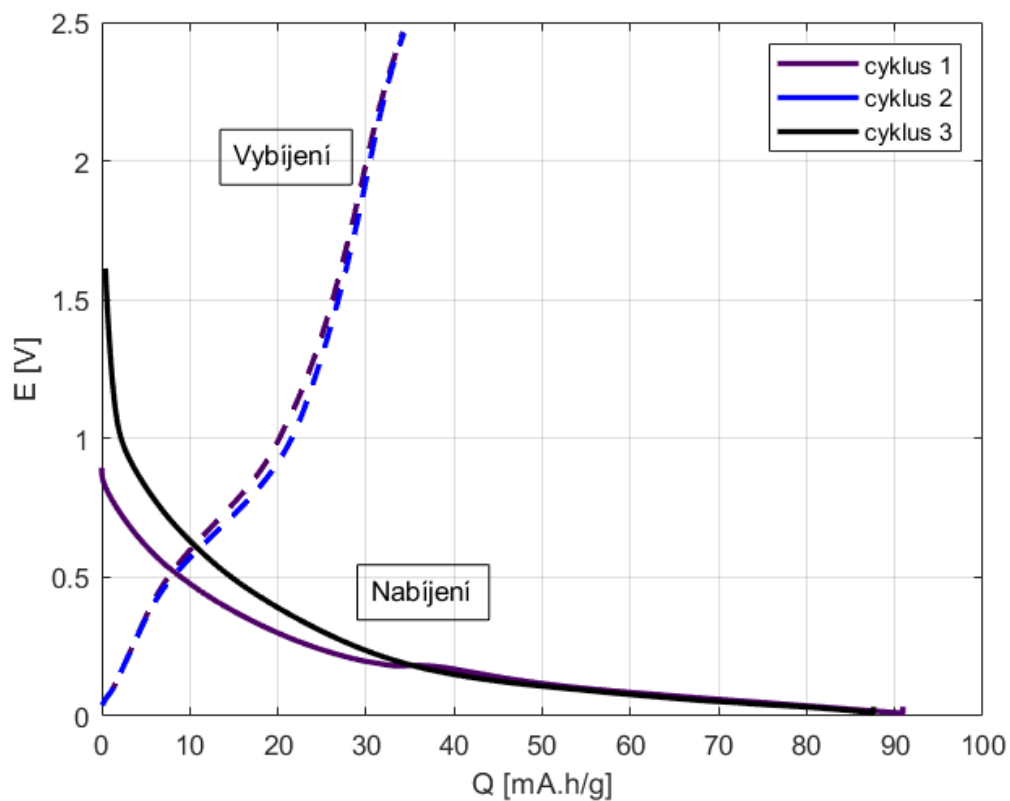
Tab. 2.7: Maximální a minimální hodnoty potenciálu a proudu pro Na-CCC-A při různých rychlostech skenu

Rychlost skenu [mV/s]	E [V]	I [mA/g]	Změna*
Maximum			
5	$4,9 \times 10^{-1}$	297	- 3 %
0.1	$8,8 \times 10^{-2}$	19	+ 19 %
Minimum			
5	1×10^{-2}	- 650	+ 45 %
1,3	$3,3 \times 10^{-2}$	- 48	- 15 %

*Zaznamenaná změna hodnot hustoty proudu oproti stejnému článku bez aerogelu.

Na grafu Obr. 2.17 - A se nachází nejrychlejší průběh skenu. Výsledky tohoto a následujícího grafu jsou příznivější než jak tomu je u předchozích článků s aerogelem. Tento průběh je velmi stabilní, anodická část má dva píky, katodická a anodická oblast je rovnoměrně rozdělena. Hodnoty maxima a minima zůstaly podobné, maximum u článku Na-CCC-A bez aerogelu je 307 mA/g, pro tento článek je 297 mA/g. Minimum pro tento článek je vyšší, z původních -608 mA/g se hodnota snížila na -650 mA/g.

Na grafu Obr. 2.17 - B obsahuje velmi vysoký pík při nižším napětím, tento pík rychle vzrůstá z minimálních hodnot do maximálních a posléze strmě klesá, poté anodická křivka se pohybuje kolem hodnot 5 mA/g. Nejvyšší hodnota proudu byla



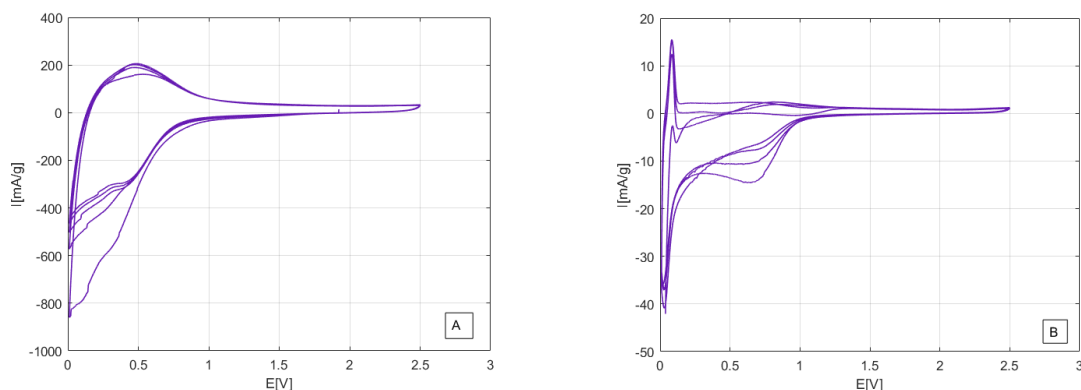
Obr. 2.20: Test kapacity článku Na-CCC-A s aerogelem

naměřena 19 mA/g, u článku Na-CCC-A bez aerogelu to bylo 16 mA/g, takže změna maxim je nepatrných 19 %. Navýšení minima oproti původnímu článku činí 45 %, to je zatím nejvíce ze všech testovaných článků.

Test kapacity

Test kapacity článku Na-CCC-A s aerogelem přináší zajímavé výsledky o změnách ve struktuře materiálu. Jako první je potřeba zmínit velké navýšení kapacity z původních 19 mAh/g na až 90 mAh/g. Ale při vybití si hodnota kapacity zachovala původní nízké hodnoty kolem 30 mAh/g, což může naznačovat neúplnou reverzibilitu elektrochemických reakcí.

Na - MgCoCuZnNiO s aerogelem



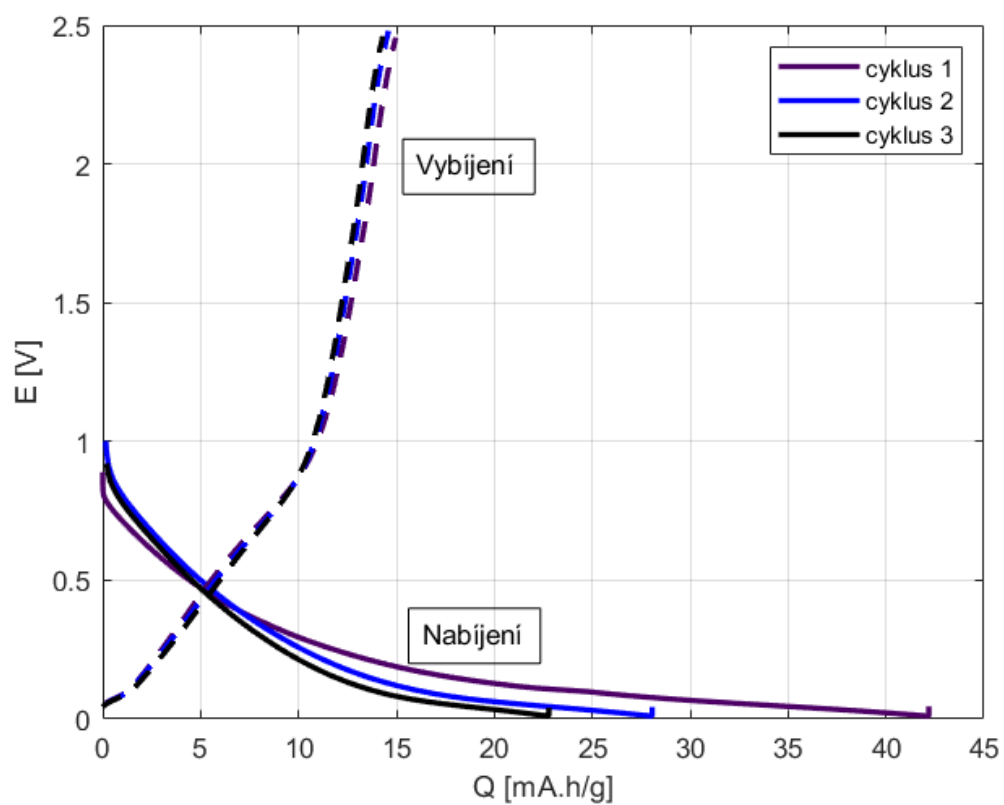
Obr. 2.21: Cyklická voltametrie článku Na - MgCoCuZnNiO s aerogelem
Rychlosti snímání: A) 5 mV/s B) 0,1 mV/s

Tab. 2.8: Maximální a minimální hodnoty potenciálu a proudu pro Na-CCC-A při různých rychlostech skenu

Rychlost skenu [mV/s]	E [V]	I [mA/g]	Změna*
Maximum			
5	$4,9 \times 10^{-1}$	206	+ 55 %
0.1	$8,4 \times 10^{-2}$	15,5	+ 59 %
Minimum			
5	1×10^{-2}	- 580	+ 142 %
1,3	$3,8 \times 10^{-2}$	- 42	- 12 %

*Zaznamenaná změna hodnot hustoty proudu oproti stejnému článku bez aerogelu

Stejně tak u předchozího článku, tak i průběhy na Obr. 2.18 se vyznačují ostrým katodickým píkem nacházející se v oblasti pod 1 V, během toho anodická část je více nižší, ale více vyrovnaná na napěťové ose. Co se týče grafu A, proudová hustota byla nejvyšší při 490 mV a byla 206 mA/g, takže se toto maximum zvýšilo o více než polovinu. V katodické části se minimum snížilo dokonce více jak dvakrát a to na -580 mA/g. Graf B vyobrazující odezvu článku při pomalém snímání 0,1 V/s nezaostává. Jeho hodnota maxima se zvětšila o téměř 60 %, z 9,74 mA/g na 15,5 mA/g. Minimum se nepatrně snížilo z 70,64 mA/g na 42 mA/g.



Obr. 2.22: Test kapacity článku Na–MgCoCuZnNiO a aerogelem

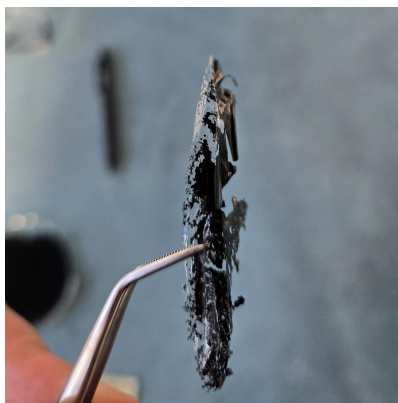
Test kapacity

Stejně jako přechází článek Na-CCC-A s aerogelem, tak i tento článek (viz Obr. 2.22) projevila změnu nabíjecí kapacity. Původní článek bez aerogelu (Obr. 2.11) dosahoval maximálně hodnoty 20 mAh/g co se týká nabíjecí kapacity, avšak článek s aerogelem dosahuje nabíjecí kapacity až 43 mAh/g při prvním cyklu, po zbylé kapacity se tato hodnota snížila na 23 mAh/g. Vybíjecí kapacita se ustálila na 15 mAh/g, což znamená zhoršení oproti původnímu článku bez aerogelu, kde vybíjecí kapacita činila 25 mAh/g.

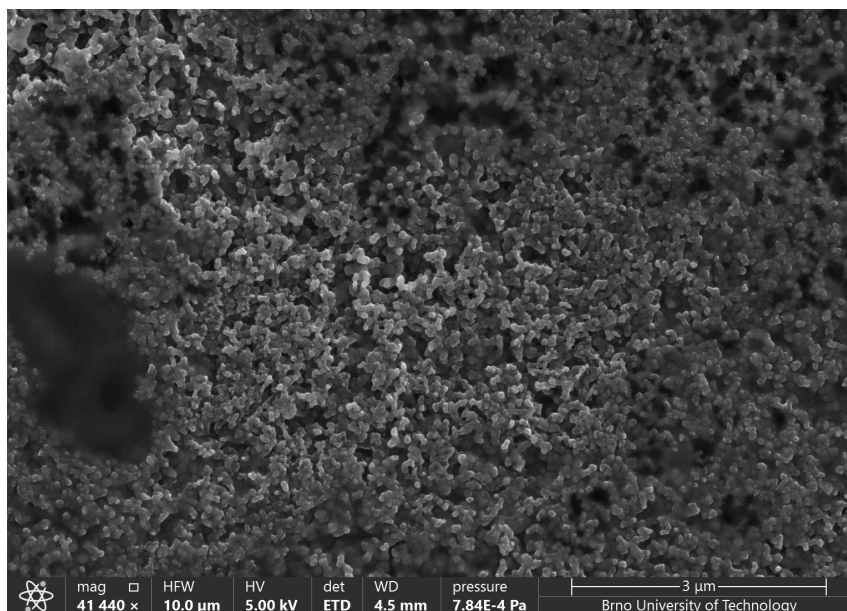
2.0.9 Elektronová mikroskopie

Uhlík Super-P s aerogelem

Pro doplnění práce byl zkoumána struktura i uhlíku Super-P v kombinaci s aerogelem, tento vzorek neprošel žíhacím procesem, což změnilo vzhled aerogelu viditelný na snímcích získaných elektronovou mikroskopií. Aerogel se ve struktuře uhlíku manifestuje v podobě mlhoviny, viz EM snímek. Aerogel je rozprostřen v prohloubených strukturách, takže pohled na částice jím obklopené je rozmazaný.



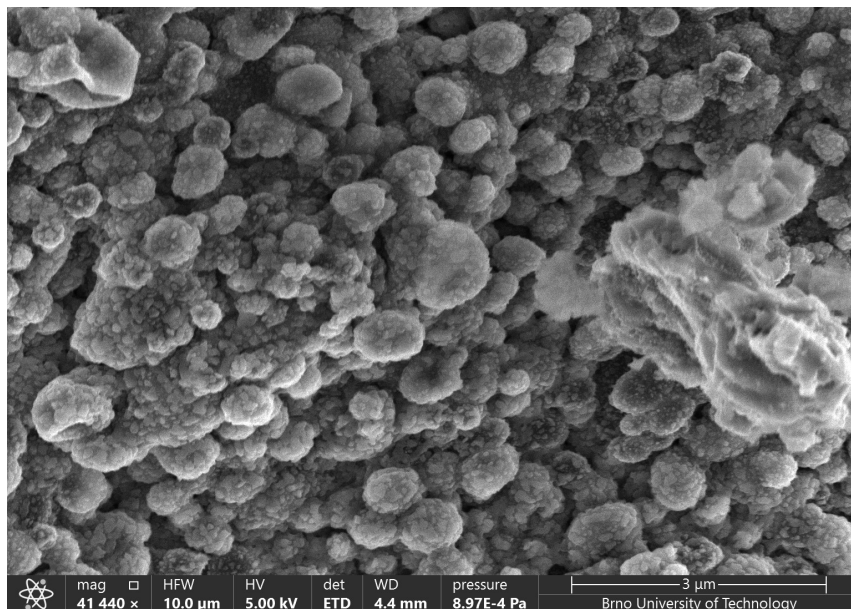
Obr. 2.23: Super-P po sušení



Obr. 2.24: Super P s aerogelem při velikosti zorného pole 10 μm

Křemík s aerogelem

Dále byl zkoumána struktura křemíku s aerogelem. Níže se nachází snímek při zvětšení taktéž 10 μm . Na snímku jsou zobrazeny shluky částic těsně uspořádané v rozmezí velikostí 0,5 μm až 1 μm . Na pravé straně snímku je zachycen objekt o velikosti 3 μm , pravděpodobně se jedná o sraženinu aerogelu uchycenou částicemi křemíku.



Obr. 2.25: Křemík s aerogelem při zvětšení 10 μm

Tab. 2.9: Si s aerogelem

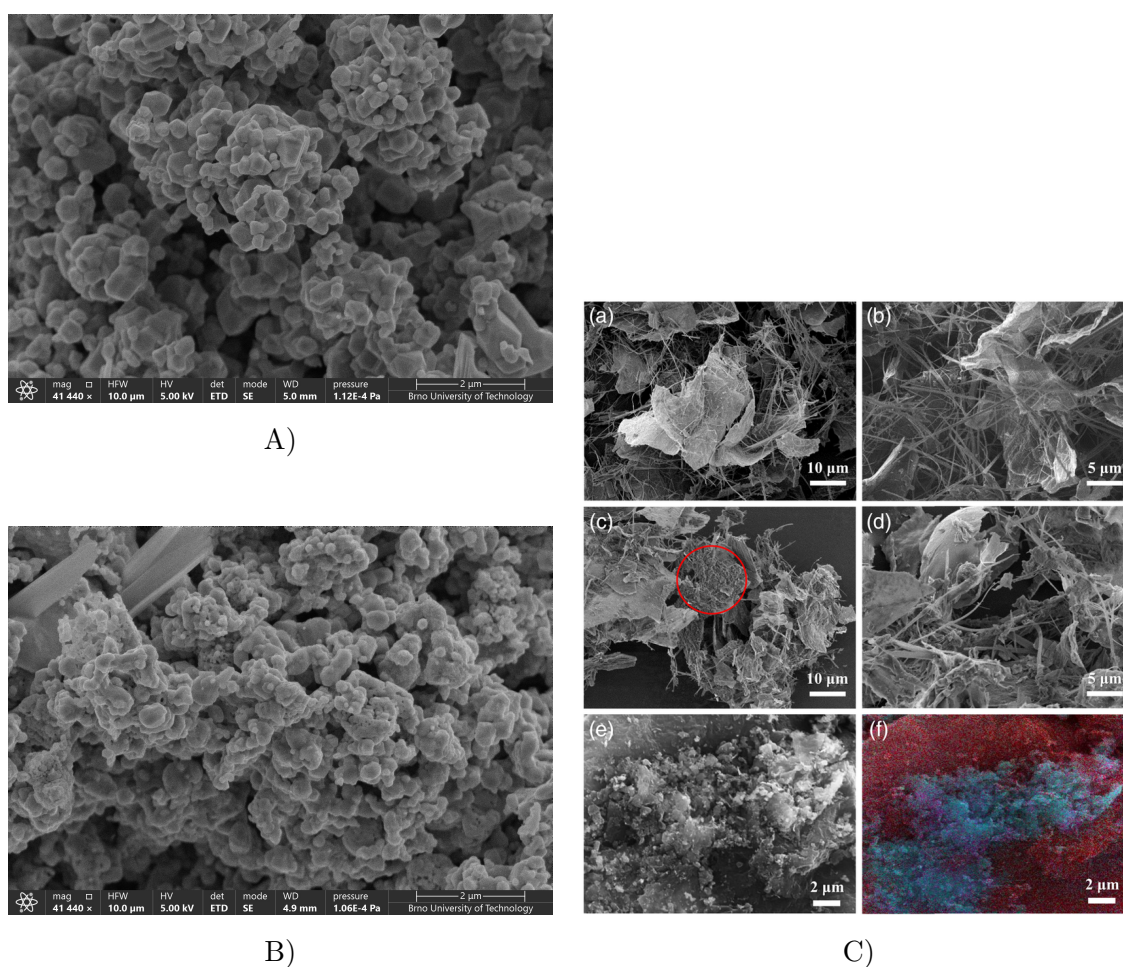
Prvek	Hm. %
C	12
O	39
Na	21
Al	0.4
Si	28
Ca	1

Z tabulky 2.9 je očividné, že O má nejvyšší zastoupení v materiálu, jako druhý se nejvíce vyskytuje Si a následně Na. Tyto tři prvky dominují materiálu, ostatní prvky C, Al a Ca se v materiálu nalézají v malém množství.

CCC-A

Ve vzorku CCC-A bez aerogelu se nacházejí shluky částic, které dosahují 4 μm , samotné částice jsou veliké v řádu desítek nm. Částice stejného HEO s aerogelem vypadají podobně, akorát se jeví menší a s více pórovitějším povrchem. To může být následkem žíhání, přičemž proběhla strukturální změna aerogelu. Zároveň na snímku b jsou patrné ostré podlouhlé tělesa připomínající jehly, které jsou pravděpodobně sodík jako pozůstatek aerogelu po žíhání.

Pro porovnání je pod vlastními vzorky umístěny snímky z práce jiných autorů, kteří se zaměřili na kombinaci grafenového aerogelu s oxidem ceřičitým CeO_2 v aplikaci Li-S akumulátorů. Tyto snímky také zaznamenaly existenci alginátu sodného v podobě jehel.



Obr. 2.26: Snímky z elektronového mikroskopu různých vzorků
A) CCC-A, B) CCC-A – aerogel, C) Snímky grafenového aerogelu s CeO_2 [64]

V tabulkách níže jsou představeny prvky obsaženy v materiálech. V prvním vzorku je v největším množství O v procentuálním zastoupení 23,2%. Další prvek s vysokým zastoupením je Co a Mn (15,8%), takže rozdíl mezi těmito prvky je 7%. U CCC-A s aerogelem je tyto procentuální poměry více vyrovnané. Rozdíly mezi dominantním O a ostatními prvky Mn, Cr, Fe, Co, Ni se pohybují pod 5%. Současně se zde potvrzuje přítomnost sodíku Na, jež se v materiálu objevuje v relativně malém množství.

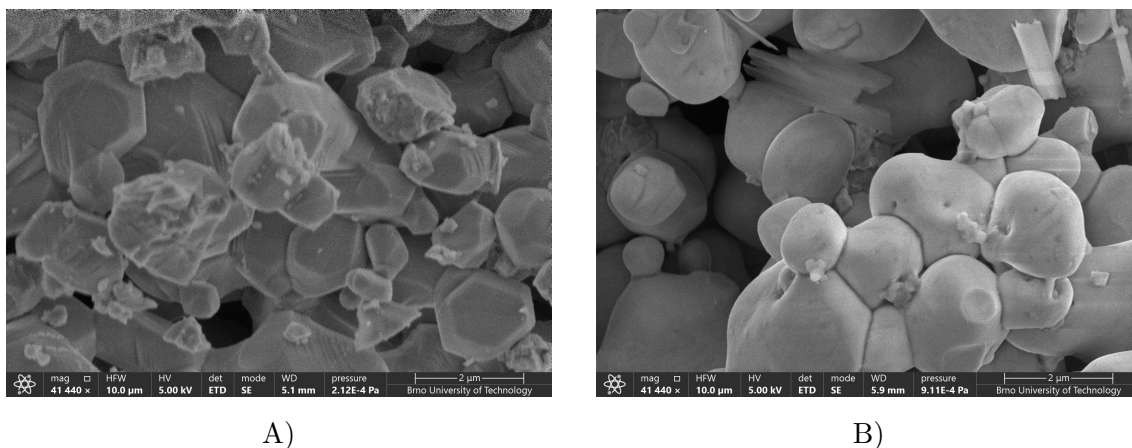
Hmotnost prvku C se nepatrně zmenší v materiálu s aerogelem. To může být zapříčiněno buď chybou měření (především pokud měření zapisovalo hodnoty pouze s jednou desetinnou) nebo výskyt Na snížil procentuální rozložení, jelikož hmotnost se navýšila.

Tab. 2.10: Výsledky EM analýzy – zastoupení prvků ve vzorku

CCC-A		CCC-A s aerogelem	
Prvek	Hm. %	Prvek	Hm. %
C	1.5	C	1.3
O	23.2	O	18.0
Cr	15.7	Na	2.2
Mn	15.8	Cr	16.7
Fe	14.9	Mn	17.0
Co	15.8	Fe	15.9
Ni	13.1	Co	15.9
		Ni	13.0

MgCoCuZnNiO

I u vzorku MgCoCuZnNiO s aerogelem jsou viditelné jehly představující Na (viz oblast v červeném kruhu). Také si můžeme všimnout, že částice MgCoCuZnNiO jsou více zaoblené oproti částicím stejného HEO bez aerogelu. Celková struktura je více nadýchanější oproti MgCoCuZnNiO bez aerogelu, což může potenciálně znamenat vyšší pórovitost materiálu. Analýza prvků v materiálu ukazuje nevelké změny v za-



Obr. 2.27: Snímky z elektronového mikroskopu při zorném poli 10 µm
A) MgCoCuZnNiO, B) MgCoCuZnNiO – aerogel

stoupení HEO a uhlíku, avšak na co je nutné upozornit, je detekce Al. Důvod jeho přítomnosti nelze v této fázi práce určit přesně, možná v procesu žhání nastala možnost vniknutí Al společně do materiálu nebo mohlo dojít ke kontaminaci použitého laboratorního náčiní.

Tab. 2.11: Výsledky EM analýzy – zastoupení prvků ve vzorku

MgCoCuZnNiO

Prvek	Hm. %
C	1.3
O	16.5
Mg	4.9
Co	20.2
Ni	19.8
Cu	19.6
Zn	17.7

MgCoCuZnNiO – aerogel

Prvek	Hm. %
C	1.2
O	19.0
Al	0.8
Si	0.2
Ca	0.2
Co	21.0
Ni	20.5
Cu	18.3
Zn	18.8

3 Závěr

V praktické části práce byly nejdříve získány nabíjecí charakteristiky vytvořených článků Li-ion a Na-ion. Tvorba potřebného materiálu a sestavení cel probíhala v laboratořích VUT Fekt, později byl přístroj měření nahrazen zapůjčeným z UPCE. Bylo zjištěno, že Li-ion akumulátory převyšují Na-ion svojí kapacitou, která dosahuje kapacity 336,5 mAh/g. Ale článek Na-ion ho zastiňuje co se týče stability.

Postupy aerogelu se ve vědeckých člancích liší, takže bylo potřeba zjistit správný postup svépomocí, tím se zkrátka dosáhlo pokusy. Nejprve se začalo s menší mírou alginátu sodného, který se rozpustil v deionizované vodě. Výsledek byl neuspokojivý, vzniklá hmota se dehydratovala a vytvořila na Petriho misce lepkavý a hlavně nepoužitelný materiál. Dále byl přidáván alginát sodný ve větší hmotnosti, dokud nevznikl gel. Míchání gelu trvalo aspoň 12 hodin, čili tento proces byl zdoluhavý. Později se objevily obavy při žíhání, kdy aerogel neutvořil typickou nadýchanou strukturu, jelikož se materiál stále propadal do sebe.

Výsledky CV pro články s aerogelem se liší. Kombinace Li s HEO a aerogelu se ze zaznamenaných charakteristik aktuálně nezdá jako dobrá volba, jelikož došlo k zhoršení hodnot hustoty proudu až o 85 % (tomu se stalo u článku Li-MgCoCuZnNiO). Na druhou stranu, sodíkové články s aerogelem si vedly dobře. Dokonce na článku Na-MgCoCuZnNi bylo naměřeno více než dvojnásobné zvýšení proudu. Články Na s HEO v kombinaci s aerogelem vykazují zajímavou změnu při testu kapacity, nabíjecí kapacita se zvýšila, avšak vybíjecí si udržuje původní hodnotu.

Počáteční myšlenka byla taková, že aerogel by mohl svými vlastnostmi doplňovat materiál pro anody. Například význačná poréznost aerogelu by mohla umožnit vyšší kapacity článku aerogel by aerogel mohl vytvořit stabilnější vazby mezi částicemi HEO. Několik již vydaných článků zkoumá tyto možnosti. Například článek s názvem "Conductive copper ion-reinforced sodium alginate aerogel based free-standing Si anode for Li-ion storage" vydaný minulého roku udává vysoké hodnoty kapacity kolem 800 mAh/g. Při měření článku za působení vysokých teplot se ukázalo, že článek dosahuje nízkých kapacit při pokojové teplotě, avšak při teplotách kolem 200 °C má kapacitu až 1000 mAh/g.[65]

V dalším článku "Silicon-Nanographite Aerogel-Based Anodes for High Performance Lithium Ion Batteries" se snaží vyřešit krátkou životnost a špatnou elektrickou vodivost Li-ion baterií přidáním křemíkového aerogelu do materiálu anody. Opět článek vylepšený aerogelem dosáhl vyšší kapacity (1072 mAh/g při druhém cyklu) než vzorky stejného složení bez aerogelu (kolem 500 mAh/g při druhém cyklu).[66]

Aerogel má svůj potenciál, na tomto výzkumu se může mnoho změnit, aby se dosáhlo validních výsledků. Například lyofilizace má velký vliv na danou strukturu, ale školní laboratoř neumožňuje takové efektivní mražení. Dále by bylo zajisté možné

snížit teplotu žhání z 900 °C, materiál by pak mohl být méně křehký. Rozhodně tato idea si zaslouží hlubší prozkoumání.

Literatura

- [1] Encyclopædia Britannica. *Alessandro Volta*. Online. 2024. Dostupné z: <https://www.britannica.com/biography/Alessandro-Volta>. [cit. 2024-09-22].
- [2] MURRAY, Charles J. *Who Really Invented the Rechargeable Lithium-Ion Battery?*. Online. 2023. Dostupné z: <https://spectrum.ieee.org/lithium-ion-battery-2662487214>. [cit. 2024-09-22].
- [3] J.-M., Tarascon a M., Armand. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*. 2001, roč. 414, č. 6861, s. 14.
- [4] PACALA, S., SOCOLOW, R. Stabilization wedges: Solving the climate problem for the next 50 years with current technologies. *Science*. 2004, roč. 305, č. 5686, s. 968–972.
- [5] NITTA, Naoki; WU, Feixiang; LEE, Jung Tae a YUSHIN, Gleb. Li-ion battery materials: present and future. Online. *Materials Today*. 2015, roč. 18, č. 5, s. 13. Dostupné z: <https://doi.org/Li-ionbatterymaterials:presentandfuture..> [cit. 2024- 09-22]
- [6] GUSH, Moritz a LEKER, Jens. Costs, carbon footprint, and environmental impacts of lithium-ion batteries – From cathode active material synthesis to cell manufacturing and recycling. Online. *Applied Energy*. 2024, roč. 353, č. B, s. 17. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261923014964#s0070>. [cit. 2024-09-23]
- [7] HOSSAIN, S.K.S. a HOQUE, M.E. Polymer-based Nanocomposites for Energy and Environmental Applications. Online. 2018. Woodhead Publishing, 2018. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B978008102262700009X>. [cit. 2024-09-23]
- [8] MULIK, Swapnajit V.; DELEKAR, Sagar D.; PATIL, Pramod S. a JADHAV, Sushilkumar A. Advances in Metal Oxides and Their Composites for Emerging Applications *Advances in Metal Oxides and Their Composites for Emerging Applications*. Online. 2022. Elsevier, 2022. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780323857055000063>. [cit. 2024-09-23].
- [9] Oil Embargo, 1973–1974. Online. Office Of The Historian. Dostupné z: <https://history.state.gov/milestones/1969-1976/oil-embargo>. [cit. 2024-09-27].

- [10] KUMSTÁT, Michal. Metabolismus. Online. Fyziologie výživy. Dostupné z: https://www.fsps.muni.cz/inovace-RVS/kurzy/fyziologie_vyzivy/8-metabolismus.html. [cit. 2024-09-28].
- [11] Energy storage: Applications and challenges. Online. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2014, roč. 120, č. A, s. 59-80. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024813004145>. [cit. 2024-09-28].
- [12] KŘEPELKOVÁ, Marta. Evolution of batteries: From experiments to everyday usage. 2017. Dostupné z: https://poster.fel.cvut.cz/poster2017/proceedings/Poster_2017/Section_HS/HS_034_Krepelkova.pdf. [cit. 2024-09-29].
- [13] G. J. S. Charles & Hagar, Everybody's Cyclopedia. New York, NY: Syndicate Publishing Company, 1912, p. 290. [cit. 2024-09-29].
- [14] SCROSATI, Bruno. History of lithium batteries. 2011. [cit. 2024-09-30].
- [15] BÍLEK, Lukáš. Výzkum interkalačních vlastností elektrodových materiálů založených na přírodním grafitu. Diplomová práce. Brno: Vysoké Učení Technické, 2020.
- [16] Mining companies, indigenous communities, and the state: The political ecology of lithium in Chile (Salar de Atacama) and Argentina (Salar de Olaroz-Cauchari). Journal of Political Ecology. 2022, roč. 29, s. 19.
- [17] MONOLITHICPOWER. An Introduction to Batteries: Components, Parameters, Types, and Chargers. 2023
- [18] HANDBOOK OF BATTERIES. 4. The McGraw-Hill Companies, 2011. ISBN 978-0-07-162419-0
- [19] BAŽURA, David. STUDIUM PROCESŮ PROBÍHAJÍCÍCH PŘI RECYKLACI ELEKTRODOVÝCH MATERIÁLŮ PRO LI-ION AKUMULÁTORY POMOCÍ ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPIE. Bakalářská práce. Brno: Vysoké Učení Technické, 2024.
- [20] BABIESKA, Lukáš. STUDIUM ŽIVOTNÍHO CYKLU AKUMULÁTORŮ. Bakalářská práce. Brno: Vysoké Učení Technické, 2020.
- [21] ŘEHÁK, Petr. STUDIUM VLIVU MODIFIKACE SEPARÁTORŮ NA VLASTNOSTI LI-S AKUMULÁTORŮ. Diplomová práce. Brno: Vysoké Učení Technické, 2021.

- [22] KEKELÁK, Miroslav. STUDIUM ELEKTRODOVÝCH MATERIÁLŮ PRO POST-LITHNO IONTOVÉ SYSTÉMY. Bakalářská práce. Brno: Vysoké Učení Technické, 2020.
- [23] Electrolytes in Lithium-Ion Batteries: Advancements in the Era of Twenties (2020's). Online. Materials Chemistry and Physics. 2024, roč. 131, č. 2, s. 13. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058423015043#sec2>. [cit. 2024-10-07].
- [24] WHITTINGHAM, Stanley M. Intercalation Chemistry. Academic Press, 2021. ISBN 0124120679.
- [25] GOODENOUGH, John B. a PARK, Kyu-Sung. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. Online. JACS. 2013, roč. 135, č. 4, s. 10. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/epdf/10.1021/ja3091438>. [cit. 2024-10-09].
- [26] KAZDA, Tomáš. Materiály pro Li-ion akumulátory – porovnání. Online. TZB - info. 2022. Dostupné z: <https://oze.tzb-info.cz/akumulace-elektriny/24535-materialy-pro-li-ion-akumulatory-porovnaní>. [cit. 2024-10-13].
- [27] WHITTINGHAM, M. Stanley. Lithium Batteries and Cathode Materials. Online. Chemical Reviews. 2004, roč. 104, č. 10, s. 4271–4302. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr020731c>. [cit. 2024-10-13].
- [28] Characteristics and electrochemical performance of cathode material Co-coated LiNiO₂ for Li-ion batteries. Online. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2006, roč. 16, č. 1, s. 137-141. [cit. 2024-10-14].
- [29] Ni-based cathode materials for Na-ion batteries. Online. Nano Research. Roč. 2019, č. 12, s. 2018–2030. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12274-019-2451-3>. [cit. 2024-10-17].
- [30] ŠÁTEK, Dominik. ZÁPORNÉ ELEKTRODY PRO SODNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY. Bakalářská práce. Brno: Vysoké Učení Technické, 2019.
- [31] Exploration of Advanced Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. Online. Advanced Energy Materials. 2018, roč. 9. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/aenm.201800212>. [cit. 2024-10-17].
- [32] A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries. Online. Energy & Environmental Science. 2014, roč. 12, s. 30. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/ee/c4ee01432d>. [cit. 2024-10-17].

- [33] Battery Separators. Online. Chemical Reviews. 2004, roč. 104, č. 10, s. 4419 - 4462. Dostupné z: https://pubs.acs.org/doi/epdf/10.1021/cr020738u?ref=article_openPDF. [cit. 2024- 10-17].
- [34] A comprehensive review of separator membranes in lithium-ion batteries. Online. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2023, roč. 187. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403212300583X>. [cit. 2024-10-19].
- [35] On battery materials and methods. Online. Materials Today Advances. 2020, roč. 6. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590049819301201#sec7>. [cit. 2024-10-19].
- [36] ZONGHAI, Chen a KHALIL, Amine. NON-AQUEOUSELECTROLYTES FOR LITHIUM ION BATTERIES. 2013. Dostupné také z: <https://patentimages.storage.googleapis.com/ee/0c/14/c5f5d53beb871f/US20130078532A1.pdf>. [cit. 2024-10-19].
- [37] Think global act local: The dependency of global lithium-ion battery emissions on production location and material source. Online. Journal of Cleaner Production. 2024, roč. 449. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652624011739>. [cit. 2024-10-23].
- [38] Review of cathode materials for sodium-ion batteries. Online. Progress in Solid State Chemistry. 2024, roč. 74, č. 100452, s. 16. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079678624000153>. [cit. 2024-11-17].
- [39] Recent Advances and Prospects of Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries. Online. Advanced Materials. 2015, roč. 27, č. 36, s. 22. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/adma.201501527>. [cit. 2024-11-17].
- [40] The Sol-Gel Handbook Sol–Gel Materials. Online. I. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2015. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527670819>. [cit. 2024-11- 17].
- [41] KISTLER, Samuel. COHERENT EXPANDED AEROGELS. Online. Nature. 1931, roč. 127, č. 3211, s. 13. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j150331a003>. [cit. 2024-11-17].
- [42] Nanocarbon and its Composites. Online. I. Woodhead Publishing, 2019. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780081025093000018>. [cit. 2024-11-17].

- [43] The 1990's: New Techniques and the Final Frontier. Online. Aerogel. Dostupné z: <http://www.aerogel.org/?p=826>. [cit. 2024-11-17].
- [44] Aerogels: Thinner, Lighter, Stronger. Online. NASA. 2011. Dostupné z: <https://www.nasa.gov/aeronautics/aerogels-thinner-lighter-stronger/>. [cit. 2024- 11-18].
- [45] Aerogel production: Current status, research directions, and future opportunities. Online. The Journal of Supercritical Fluids. 2018, roč. 134, s. 5. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844617307684>. [cit. 2024-11-18].
- [46] Recent progress in conjugated polymers composites with metal-organic frameworks as electrode materials for supercapacitors. Online. Applied Surface Science Advances. 2024, roč. 17, č. 100555, s. 20. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666523923001897>. [cit. 2024-11-20].
- [47] Building low-temperature batteries: Non-aqueous or aqueous electrolyte? Online. Current Opinion in Electrochemistry. 2022, roč. 33, č. 100949, s. 8. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S245191032200014X>. [cit. 2024-11-20].
- [48] Electrolytes in Lithium-Ion Batteries: Advancements in the Era of Twenties (2020's). Online. Elsevier Materials Chemistry and Physics. 2024, roč. 313, č. 128796, s. 13. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058423015043#sec2>. [cit. 2024-11-20].
- [49] Aerogels—Airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties. Online. Angewandte Chemie International Edition. 1998, roč. 37, č. 1-2, s. 24. Dostupné z: [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19980202\)37:1/2%22::AID-ANIE22%E3.0.CO;2-I](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1521-3773(19980202)37:1/2%22::AID-ANIE22%E3.0.CO;2-I). [cit. 2024-11-20].
- [50] Synthesis and biomedical applications of aerogels: Possibilities and challenges. Online. Advances in Colloid and Interface Science. 2016, roč. 236, s. 24. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868616300392>. [cit. 2024-11-20].
- [51] Aerogel. Online. 2009. Dostupné z: www.aerogel.org. [cit. 2024-11-20].
- [52] The Sol-Gel Process. Online. Chemical reviews. 1990, roč. 90, s. 39. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr00099a003>. [cit. 2024-11-20].

- [53] Silica Aerogel: Synthesis and Applications. Online. Journal of Nanomaterials. 2010, č. 409310, s. 11. Dostupné z: <https://pdfs.semanticscholar.org/160c/a5122c0abdbd141c3ff40a58a8aaa9c20820.pdf>. [cit. 2024-11-20].
- [54] Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. Online. Advances in Materials Science and Engineering. 2020, č. 1, s. 21. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1155/2021/5102014>. [cit. 2024-11-20].
- [55] Catching Comet Dust. Online. Solarsystem NASA. 2005. Dostupné z: <https://solarsystem.nasa.gov/stardust/tech/aerogel.html>. [cit. 2024-11-20]
- [56] A mini review on cathode materials for sodium-ion batteries. Online. International Journal of Applied Ceramic Technology. 2022, roč. 19, č. 2, s. 11. Dostupné z: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1111/ijac.13920>. [cit. 2024-11-20].
- [57] Sodium-ion battery anodes: Status and future trends. Online. EnergyChem. 2019, roč. 1, č. 100012, s. 43. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2589778019300156>. [cit. 2024-11-20].
- [58] A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. Online. Journal of Chemical Education. 2017, roč. 95, č. 2. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jchemed.7b00361>. [cit. 2024-12-27].
- [59] Využití elektrodoých materiálů na bázi rtuti ke studiu elektrochemické redukce vybraných žlučových kyselin. Online, Diplomová práce. Praha: Univerzita Karlova v Praze, 2015. Dostupné z: https://dspace.cuni.cz/bitstream/handle/20.500.11956/73596/DPTX_2013_1_11310_0_422629_0_139799.pdf. [cit. 2024-12-27].
- [60] Analysis of Simulated Reversible Cyclic Voltammetric Responses for a Charged Redox Species in the Absence of Added Electrolyte. Online. American Chemical Society. 1998, roč. 102, č. 49, s. 9966-9974. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/epdf/10.1021/jp9828437>. [cit. 2024- 12-27].
- [61] Voltametrické techniky v praktiku z analytické chemie. Online, Bakalářská práce. Brno: Masarykova univerzita, 2020. Dostupné z: https://is.muni.cz/th/fkhyt/Voltametricke_techiky_v_praktiku_z_analyticke_chemie.pdf. [cit. 2024-12-27].
- [62] BioLogic. EC-Lab, 11.5 [Windows 10]. 2014, 2024 [cit. 2024-12-27]. EULA licence

- [63] MathWorks. Matlab, R2024b [Windows 10]. 2024 [cit. 2025-03-07]. Closed Source licence
- [64] 3D Cellulose Graphene Aerogel with Self-Redox CeO₂ as Li₂S Host for High-Performance Li-S Battery. Online. Energy Technology. 2022, roč. 10, č. 12, Dostupné z: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/ente.202200616?saml_referrer=. [cit. 2025-05-29].
- [65] Conductive copper ion-reinforced sodium alginate aerogel based free-standing Si anode for Li-ion storage. Online. Solid State Ionics. 2024, Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273824000778#s0040>. [cit. 2025-05-29].
- [66] Silicon-Nanographite Aerogel-Based Anodes for High Performance Lithium Ion Batteries. Online. Nature Research. 2019, roč. 409, Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/s41598-019-51087-y>. [cit. 2025-05-29].
- [67] A Comprehensive Review: Recent Progress on Magnetic High Entropy Alloys and Oxides 2022, roč. 554, Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885322001093>. [cit. 2025-06-01].
- [68] A universal configurational entropy metric for high-entropy materials 2021, roč. 201, Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646221002542?ref=pdf_download&fr=RR-2&rr=948fd7a4d8e2f98a#bib0001. [cit. 2025-06-01].
- [69] Latest advances in imaging techniques for characterizing soft, multiphase food materials 2020, roč. 279, Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868619304567?via%3Dihub>. [cit. 2025-06-01].
- [70] Conductive copper ion-reinforced sodium alginate aerogel based free-standing Si anode for Li-ion storage , Solid State Ionics 2024, roč. 409, Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167273824000778> [cit. 2025-06-01].

Seznam symbolů a zkratek

Li-ion Lithno - iontová baterie

Na-ion Sodno - iontová baterie