

CHEMICKÝ POHLED NA LITHIUM-IONTOVÉ BATERIE

LUKÁŠ PAVLOVEC, JAN ŽITKA a ZBYNĚK
PIENTKA

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v. v. i., Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6
pavlovec@imc.cas.cz

Došlo 6.4.18, přijato 20.6.18.

Klíčová slova: lithium-iontová baterie, komponenty, elektrolyt, degradace

Obsah

1. Úvod
2. Komponenty baterie
 - 2.1. Anoda
 - 2.2. Katoda
 - 2.3. Elektrolyt
 - 2.3.1. Kapalný elektrolyt
 - 2.3.2. Rozhraní elektrolyt elektroda (SEI)
 - 2.3.3. Iontové kapaliny
 - 2.3.4. Lithné soli
 - 2.3.5. Pevné a gelové elektrolyty
 - 2.4. Aditiva
 - 2.4.1. Přepěťová ochrana
 - 2.4.2. Aditiva pro dodatečnou tvorbu SEI
 - 2.4.3. Retardéry hoření
 - 2.5. Výsledná kompozice baterie
 - 2.5.1. Pojivo
 - 2.5.2. Separátor
3. Závěr

1. Úvod

Rozvoj kompaktních, lehkých, elektronických zařízení, jako jsou notebooky, mobilní telefony, aku náradí, by nebyl možný bez využití dlouhodobého napájení pomocí lithium-iontových baterií. Použití lithia jako nejlehčího kovu v periodické tabulce vede k nejvyšší energetické hustotě na kilogram oproti prvkům používaných v ostatních bateriích. Spolu s nízkou objemovou hustotou jsou lithium-iontové baterie lehké a malé svými rozměry. Z porovnání olovené baterie ($10\text{--}40\text{ W h kg}^{-1}$), nikl-kadmiové baterie ($40\text{--}60\text{ W h kg}^{-1}$) a nikl-metal hydridové baterie ($60\text{--}100\text{ W h kg}^{-1}$) plyne, že lithium-iontová baterie ($110\text{--}170\text{ W h kg}^{-1}$) dosahuje nejvyšší energetické hustoty¹.

Rozšíření a uplatnění lithium-iontových baterií oproti bateriím obsahujícím kovové lithium je hlavně z bezpečnostních důvodů. Lithiová baterie obsahující jako anodu kovové lithium má enormní kapacitu (3860 mA h g^{-1}). Pro porovnání grafit jako běžně používaná anoda v lithium-iontových bateriích má přibližně kapacitu 372 mA h g^{-1} (cit.²). Použití kovového lithia jako primární baterie (bez nabíjení) nečiní potíže, avšak použití pro sekundární baterie (nabíjitelné), vede k tvorbě jehličkovitých krystalů (dendritů) lithia. Tyto dendrity nejen, že vedou k úbytku kapacity baterie, ale hlavně prorůstají separátorem, až dojde ke kontaktu s katodou, což zapříčiní zkrat. Tím se baterie nafoukne, popřípadě dojde k úniku elektrolytu, či v nejhorším případě může dojít k požáru. Proto se začaly používat materiály, které umožňují inzerce či interkalaci (vmezeření) lithných iontů do své struktury³. Lithium-iontové baterie se však neomezují pouze na malá zařízení, ale uplatnění našly jako pohon pro elektromobily i pro uchování energie, zvláště v kombinaci s obnovitelnými zdroji, jako jsou fotovoltaické a větrné elektrárny⁴. Baterie je tvořena několika elektrochemickými celami, které jsou spojeny sériově nebo paralelně pro dosažení kýženého napětí a kapacity. Každou celou tvoří pozitivní a negativní elektroda, které jsou oddělené elektrolytem, což je roztok obsahující disociované soli lithia¹. Nedílnou součástí baterie jsou aditiva, která při prvním nabíjecím a vybíjecím cyklu tvoří ochrannou vrstvu na povrchu elektrod zamezující následné degradaci⁵. V tomto článku je stručně pojednáno o základních komponentech lithiové baterie spolu s nejběžnějšími aditivami, včetně občas opomíjených pojiv a separátoru elektrod.

2. Komponenty baterie

Katoda a anoda jsou části zodpovědné za energii uloženou v baterii. Pokud má anoda dvojnásobnou kapacitu oproti katodě, musíme pro vytvoření stabilního článku baterie použít dvojnásobné množství katodového materiálu k anodovému. To vede k nárůstu objemu a hmotnosti baterie. Proto je snaha stále vytvářet materiály s co největší kapacitou, bohužel dosažení vyšší kapacity je často vykoupeno tím, že tento vysokoenergetický materiál podléhá po několika cyklech nevratné degradaci. Elektrolyt tvoří prostředí, které obklopuje elektrody a zprostředkovává přenos lithného iontu od katody k anodě a zpět. Na typu elektrolytu tedy závisí rychlost vybíjení (poskytnutí okamžité energie) a nabíjení, včetně negativních reakcí, které se podílejí na degradaci elektrod. Zde nastává jiný problém, kdy komerční kapalné elektrolyty jsou dobře vodivé, ale jsou to nejčastěji hořlavé toxické kapaliny. Experimentálně používané polymerní elektrolyty jsou pro změnu daleko méně

hořlavé a netoxické, ale mají řádově menší vodivost. Výrobci baterií tedy musí volit určitý kompromis mezi velikostí, kapacitou, nabíjecími/vybíjecími proudy a bezpečností. Vhodnou volbou aditiv lze částečně tyto parametry optimalizovat.

2.1. Anoda

Jak bylo popsáno výše, nejvíce energie skrývá samotné kovové lithium, z bezpečnostních důvodů se však používá pouze v primárních knoflíkových bateriích (button cell). V komerčních celách se používá nejčastěji grafit. Vydrží velké množství cyklů a je to běžný a levný materiál^{6,7}. Bohužel specifická kapacita je limitována hodnotou 372 mA h g⁻¹ v důsledku interkalačního produktu LiC₆. Operační potenciál grafitu k Li⁺/Li⁰ je 0,1 V, což vede k částečné depozici lithia a ztrátě kapacity⁸.

Pozornost mnoha vědců směřuje k novému materiálu zvanému grafen⁹. Tento materiál vznikl v roce 2004 mikromechanickým odstraněním monovrstvy atomů z krystalu grafitu. Grafen je unikátní svými elektrickými vlastnostmi spolu s velkým specifickým povrchem (2630 m² g⁻¹). Jako anoda byl použit po modifikaci nanočásticemi oxidů přechodných kovů. Masovému rozšíření nejspíš brání náročná příprava a vysoká cena materiálu.

Slitiny na bázi lithia s různými kovy (Si, Mg, Al, Sb, Sn, Ca, Ge, Pb, As, Bi, Pt, Ag, Au, Zn, Cd, Hg) mohou také sloužit jako vhodný anodový materiál. Nicméně pouze prvních pět kovů bylo více studováno z důvodů dostupnosti, nízké ceny a nízké zátěže pro životní prostředí. Oproti grafitu mají slitiny lithia s křemíkem nebo hliníkem operační potenciál v rozmezí 0,3–0,4 V, takže nedochází k výrazné depozici lithia a zároveň je tento potenciál daleko nižší, než u dále zmíněného lithium-titanát-oxidu (LTO). Tím tyto materiály dosahují vyšší kapacity než LTO (cit.⁶). Výhodou použití křemíku jako anody je vysoká energetická kapacita (4200 mA h g⁻¹). Vysoké kapacity vyplývají z obecného vzorce Li_xM (x: 1–4,4; M je kov; pro grafit je x=0,17), avšak interkalací lithia do kovu nabývá anoda na objemu až o 300 %, což vede k pothání a nefunkčnosti anody.

V roce 2016 vyšel článek, ve kterém autoři propojili výhodu velké kapacity křemíku spolu s nízkou expanzí a stabilitou uhlíku¹⁰. Výsledkem je matrice SiOC, která po 250 nabíjecích cyklech měla vybíjecí kapacitu 800 mA h g⁻¹ při proudové hustotě 200 mA g⁻¹ a expanzní změna činila pouhých 7 %.

Spinel lithium-titanát-oxid Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) má stejnou strukturu jako mnoho katodových materiálů, používá se však jako anodový materiál. Operační potenciál je 1,5 V oproti Li⁺/Li⁰ tzn., že nedochází k depozici lithia jako u grafitu, a tudíž nedochází k nevratnému úbytku kapacity. Navíc při interkalaci lithia do výsledné struktury Li₇Ti₅O₁₂ nedochází ke kontrakčním změnám a elektroda je téměř neomezeně cyklovatelná. Tyto vynikající vlastnosti jsou však vykoupeny nízkou teoretickou kapacitou 175 mA h g⁻¹ a velmi malou elektronovou vodivostí 10⁻¹² mS cm⁻¹ (cit.¹¹). Malou kapacitu a nízkou vodivost se věd-

ci snaží obejít zmenšením částic do nanovelikosti¹² nebo přípravou kompozitu s uhlíkovými nanotrubičkami či grafenem^{11,13}.

2.2. Katoda

Pokud jako anodu použijeme grafit nebo jiný materiál, sloužící pro interkalaci lithia, musí katoda sloužit jako zdroj lithia¹. Strukturálně lze katody rozdělit na tři hlavní typy: vrstevnaté oxidy kovů (LiCoO₂), spinely (LiMn₂O₄) a olivíny [LiFe(PO₄)] (cit.¹⁴). V roce 1990 společnost Sony poprvé komercializovala lithium-iontovou baterii. Jako anodu použila grafit a jako katodu oxid kobaltito-lithný LiCoO₂. Tento materiál se stále používá ve většině komerčních cel^{15,16}. Jednoduchá příprava a dobrá cyklovatelnost učinila materiál vhodným kandidátem pro širokou distribuci. Z důvodu strukturální nestability však nemůže být polovina lithia deinterkalována a teoretická hodnota kapacity 274 mA h g⁻¹ tak klesne téměř na polovinu¹⁷.

Jako náhrada za toxický a drahý kobalt jsou zkoumány oxidy niklu a manganu. Přestože nikl je levný kov, nebyl komercializován, důvodem je pokles kapacity, stejně jako u LiCoO₂ a navíc LiNiO₂ má dvě strukturální modifikace, z nichž pouze jedna je elektrochemicky aktivní¹⁸. Další nevýhodou je, že zatímco LiCoO₂ lze připravit sintrací téměř jakéhokoliv zdroje lithia, kobaltu a kyslíku s následnou vysokoteplotní úpravou, pro přípravu oxidu nikelnatého je potřeba náročných speciálních podmínek. Nicméně byly připraveny materiály se směsným zastoupením niklu a kobaltu, které měly větší nabíjecí kapacitu oproti samotnému LiCoO₂ a LiNiO₂, ale nižší operační potenciál ukončil snahu vývoje jako vysokokapacitního materiálu¹⁹.

Mangan jako dostupný, levný a netoxický materiál se jevil jako slibná náhrada za kobalt. Snadno připravitelný spinel LiMn₂O₄ je bezpečný i při podmínkách, kdy baterie obsahující LiCoO₂ nebo LiNiO₂ zahoří¹⁵ (thermal runaway). Nevýhody úbytku kapacity strukturálními změnami, rozpouštěním manganu elektrolytem a snadnou poruchou krystalové mřížky²⁰ se vědecké týmy snaží kompenzovat především úpravou povrchu spinelu anorganickou vrstvou Al₂O₃, AlPO₄, AlF₃, ZrO₂ nebo SiO₂ (cit.²¹). Úspěšnou metodou je kombinace manganu s niklem či kobaltem²². Typickým příkladem je vrstevnatý oxid Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂, který se používá v mnoha komerčních celách¹⁴.

LiFe(PO₄) patří mezi typické zástupce materiálů se strukturou olivínu. Fosforečnan železnato-lithný má několik nesporných výhod: vysokou teplotní stabilitu (při 350 °C v atmosféře N₂ nebo O₂ nedochází k žádným změnám); dosahuje tisíce cyklů bez poklesu kapacity²³; je to přírodní minerál tryfilin vyskytující se i v Čechách²⁴ a výroba je velmi levná díky běžně dostupným surovinám. Vysokého počtu cyklů je dosaženo tím, že forma bez lithia FePO₄ má stejnou strukturu jako forma LiFe(PO₄) a 7% objemová změna přibližně odpovídá objemové změně grafitu při interkalaci lithia. Navíc nižší potenciál 3,45 V vůči lithiu činí tento materiál stabilní v běžně používaných elektrolytech (karbonátech). Ačkoliv je dosahováno 90% teoretické

kapacity 170 mA h g^{-1} , kvůli nižšímu potenciálu baterie nedosahuje energetické kapacity jako ostatní katody²³. Daleko větším problémem je však nízká elektronová vodivost a s ní spojená i nižší difuze Li^+ iontů. Tyto nedostatky se řeší zmenšováním částic a pokrýváním povrchu vodivými materiály, jako jsou grafit, polyanilin nebo iontové kapaliny²⁵.

2.3. Elektrolyt

Elektrolyt v lithium-iontových bateriích je tvořen médiem, které obsahuje rozpuštěnou lithnou sůl a zprostředkovává tak přenos Li^+ z katody k anodě při nabíjení a zpět při vybíjení. Elektrolyt použitelný do komerčních baterií musí splňovat několik následujících podmínek:

- 1) Musí mít co nejširší elektrochemické potenciálové okno, tzn. velké rozpětí potenciálu, kdy nedochází k redukci nebo oxidaci elektrolytu.
- 2) Musí zajistit dostatečný kontakt s elektrodami, které během nabíjení mění svůj objem.
- 3) Musí být dostatečně vodivý pro Li^+ ionty, $\sigma_{\text{Li}^+} > 0,1 \text{ mS cm}^{-1}$ v takovém teplotním rozpětí, při jakém bude pracovat baterie.
- 4) Musí být elektronový izolant $\sigma_e < 10^{-7} \text{ mS cm}^{-1}$.
- 5) Přenosové číslo lithných iontů by mělo být $\sigma_{\text{Li}^+}/\sigma_{\text{celek}} \approx 1$, aby elektrolyt zbytečně nevodil ostatní přítomné ionty.
- 6) Musí být elektrochemicky stabilní v širokém teplotním rozmezí i při vysokém proudovém zatížení.
- 7) Musí být chemicky stabilní vůči elektrodám, tzn., aby byl schopen vytvořit ochrannou vrstvu SEI (solid electrolyte interface, viz níže). Tento produkt musí být kineticky stabilní, pokud potenciál elektrod leží mimo rozpětí elektrochemického okna elektrolytu.
- 8) Jsou preferovány materiály, které jsou nehořlavé, při zkratu neexplodují a zároveň aby byly netoxické a levné.

Z výše zmíněných bodů je vidět, že splnit všechny nároky dohromady je obtížné²⁶. V zásadě lze elektrolyty rozdělit na dvě až tři kategorie. Elektrolyty kapalné (karbonáty, iontové kapaliny) a gelové nebo tuhé elektrolyty (zde se literatura prolíná v pojmenování, většinou se však jedná o polymerní matici zbotnalou kapalinou).

2.3.1. Kapalný elektrolyt

Spolu s výše uvedenými nároky musí být kapalný elektrolyt dostatečně polární. Jako levné polární netoxické

rozpuštědlo se nabízí voda, bohužel elektrochemické potenciálové okno vody je nízké (1,23 V) (cit.²⁷). Navíc nemohou být použita ani jiná protická rozpouštědla, protože k redukci protonu, či oxidaci odpovídajícího aniontu dochází v rozmezí 2,0–4,0 V vůči Li^+ (cit.³). Dostatečnou elektrochemickou stabilitu (0–5 V), spolu s velkou polaritou splňují organické estery kyseliny uhličitě²⁸. V převážné míře se stále v komerčních bateriích používá elektrochemicky stabilní lithná sůl, rozpuštěná ve směsi ethylenkarbonátu (EC) s jedním z některých lineárních karbonátů (obr. 1). Směs se používá, protože je téměř nemožné pokrýt všechny nároky kladené na elektrolyt, jako je např. nízká viskozita spolu s vysokou dielektrickou konstantou (čím vyšší, tím lépe rozpouští polární soli). Na druhou stranu kombinace lithných solí se neujala kvůli menšímu výběru a navíc pozitivní přínosy nebyly prokázány.

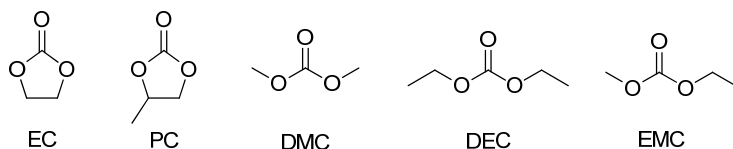
Jako první karbonát, který byl použit v patentu SONY z roku 1990, byl propylenkarbonát (PC) (cit.²⁹). Výhodou PC je nízká teplota tání ($-49 \text{ }^\circ\text{C}$), nízká viskozita a schopnost rozpouštět širokou škálu lithných solí. Záhy se však ukázalo, že baterie s PC mají rychlý úbytek kapacity³. Příčinu lze hledat v rozkladu karbonátu na grafitické anodě a navíc se PC dokáže vmezit do grafitu stejně jako Li^+ . Navíc propylenkarbonát je v porovnání s lithným iontem daleko větší molekula, která napomáhá exfoliaci (oddělení jednotlivých vrstev grafitu), což vede k rozpadu anody³⁰.

Ethylenkarbonát (EC) má podobnou viskozitu jako PC, má dokonce větší dielektrickou konstantu než voda³. Kvůli vysokému bodu tání ($36 \text{ }^\circ\text{C}$) nebyl používán. Až práce Dahna³⁰ ukázala, že směs EC/PC vede k tvorbě SEI (vysvětleno v následující kapitole), a tím nedochází k poklesu kapacity (kromě prvního cyklu, kdy se SEI tvoří).

Lineární karbonáty, jako jsou dimethylkarbonát (DMC), diethylkarbonát (DEC), ethylmethylkarbonát (EMC), mají oproti cyklickým karbonátům nižší viskozitu (větší iontová vodivost), menší bod tání (použitelné při teplotách pod bodem mrazu), ale zato mají menší dielektrickou konstantu. Již ustálený elektrolyt EC/DMC/1 M-LiPF₆ je tekutý i při $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ a má navíc vysoké elektrochemické okno (5 V). Proto také pod názvem LP 30 našel uplatnění jako komerčně dostupný elektrolyt pro lithiové baterie³¹.

2.3.2. Rozhraní elektrolyt elektroda (SEI)

Výše zmíněné rozhraní SEI (solid electrolyte interface) nebo spíše vrstva vzniká pouze při použití grafitu jako anody a směsi karbonátů s lithnou solí jako elektrolytem,



Obr. 1. **Cyklické a lineární karbonáty:** ethylenkarbonát (EC), propylenkarbonát (PC), dimethylkarbonát (DMC), diethylkarbonát (DEC), ethylmethylkarbonát (EMC)

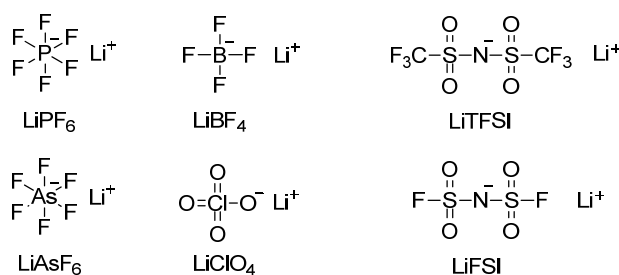
což je nejčastější konfigurace komerčních lithium-iontových baterií. Roztok elektrolytu je při nízkých a stejně tak při vysokých potenciálech vůči Li^+/Li^0 termodynamicky nestálý³². Proto se při prvním nabíjení roztok redukuje či degraduje za tvorby vrstvy na povrchu grafitu. Spolu s použitým rozpouštědlem se rozkládá i lithná sůl v něm rozpuštěná a vrstva na povrchu grafitu je tak tvořena pestrou paletou organických i anorganických sloučenin. Tvorba SEI má dvě strany mince, na jednu stranu zamezuje další degradaci elektrolytu a vmezezení rozpouštědla mezi vrstvy grafitu s následnou exfoliací, zároveň však rozklad elektrolytu a rozpuštěné soli způsobuje úbytek kapacity³³. V ideálním případě vrstva zamezí další degradaci elektrolytu tím, že blokuje přestup elektronů z elektrody k elektrolytu, souběžně je však propustná pro Li^+ a umožňuje tak další interkalaci lithia do anody. Úbytek kapacity se však neděje pouze rozkladem elektrolytu, ale elektrony vyskytující se při tvorbě a dekompozici SEI mohou reagovat s lithným iontem za tvorby povlaku kovového lithia na povrchu anody (lithium plating). Další úbytek také nastane, pokud se část lithiovaného grafitu oddělí od celku a tím i od zdroje elektronů z kolektoru, čímž se stane inaktivní částí³⁴.

2.3.3. Iontové kapaliny

Iontové kapaliny (IL), nejčastěji na bázi kationtu imidazolia, pyrrolidinia nebo piperidinia, se zdají být funkční náhradou výše zmíněných toxických a vysoce hořlavých karbonátů. Mezi výhody iontových kapalin patří téměř nulová tenze par, nehořlavost, dobré termické vlastnosti (>450 °C, cit.³⁵) a vysoká rozpustnost lithných solí. Velkou výhodou je i široké potenciálové okno až 5,3 V vůči Li^+/Li^0 (cit.²⁶). Mezi nevýhody patří vyšší viskozita, tím i menší pohyblivost iontů způsobující menší iontovou vodivost, včetně horší manipulace při plnění jednotlivých cel. Další zásadní nevýhodou je nedostatečná tvorba SEI, zapříčiněná nižší stabilitou kationtu v oblasti potenciálu, kdy dochází k interkalaci lithia³⁶. Proto je potřeba použít aditiva spolu s IL, která tvoří s grafitem stabilní SEI. Do IL se tak přidává ethylen-karbonát, vinyl-karbonát, akrylonitril nebo ethylensulfid (thiiran)³⁷. Několik hmotnostních procent karbonátů v IL dodá potřebný základ pro tvorbu SEI, zároveň poklesne viskozita a současně je potlačena i vysoká hořlavost samostatných karbonátů.

2.3.4. Lithné soli

Důvod, proč se nepoužívají základní levné sloučeniny jako jsou LiF a LiCl, je prostý – svou silnou elektrostatickou interakcí mezi kationtem a aniontem se stávají málo rozpustnými³. Nejúspěšnější lithná sůl v rámci komercializace je LiPF_6 (obr. 2). Nejedná se však o sůl, která by měla výjimečné vlastnosti, spíše se jedná o vyvážený průnik nároků kladených na sůl elektrolytu. Nepatrné množství vody obsažené v elektrolytu vede k hydrolyze této velmi hydrofobické látky³⁸. V první fázi se hexafluorofosfát rozloží na LiF a PF_5 , který následně s vodou uvolní fluorovodík. Fluorovodík má negativní dopad na ostatní komponenty baterie a může i rozrušovat SEI, nehledě na



Obr. 2. Lithné sole používané v kapalných elektrolytech

to, že větší množství plynu může nafouknout baterii. Dalším problémem je i termická nestabilita. K výraznému rozkladu a vzniku následných degradačních produktů LiF a PF_5 dochází již při 85 °C. Nehledě na tyto obtíže je stále LiPF_6 nejpoužívanější solí v kapalných elektrolytech.

Lithium-tetrafluorborát (LiBF_4) má stejně jako výše zmíněná sůl LiPF_6 kladné účinky na pasivaci hliníkového kolektoru (elektronově vodivá část spojena s katodou, na straně anody se používá měď)³⁹. Přestože LiBF_4 má lepší termickou a hydrolytickou odolnost než LiPF_6 , jejím rozšíření do komerčních baterií brání menší iontová vodivost a neschopnost tvorby stabilní vrstvy SEI.

Lithium-bis(trifluormethansulfonyl)imid (LiTFSI) je sůl velmi silné kyseliny, která je elektrochemicky i termicky velmi stabilní⁴⁰ (rozklad při 234 °C). Při použití nedochází k uvolňování HF jako v případě LiPF_6 a LiBF_4 , a tak k nežádoucím reakcím v cele baterie. Sůl LiTFSI také tvoří stabilní vrstvu SEI. Iontová vodivost $7,6 \text{ mS cm}^{-1}$ je o něco menší než u LiPF_6 ($9,3 \text{ mS cm}^{-1}$; měřeno při 25 °C v roztoku EC:EMC; 3:7)⁴¹, ale největším negativem solí jsou korozivní účinky na hliníkový kolektor. S dalším nabíjecím/vybíjecím cyklem v přítomnosti LiTFSI dochází k větší a větší degradaci hliníkového kolektoru, kdežto u LiPF_6 se po prvním cyklu vytvoří pasivační vrstva AlF_3 . Korozí kolektoru lze potlačit, přidá-li se k LiTFSI jedna z výše zmíněných perfluorovaných solí. Již přidávkem 5 mol.% LiPF_6 se zvýší potenciál pro korozí hliníku z 3,5 V na 4,2 V a dalším přidávkem nabývá ještě kladnějších hodnot⁴². Zajímavé je, že ke korozí hliníku nedochází, pokud se jako rozpouštědlo použije místo karbonátů iontová kapalina⁴³. Nejstabilnější ochranná vrstva se tvoří v přítomnosti fosfoniových iontových kapalin, tato vrstva je stabilní do teploty 55 °C, při 65 °C již dochází k její degradaci s následnou korozí.

Velmi podobnou solí k LiTFSI je lithium-bis-(fluorsulfonyl)imid (LiFSI)⁴¹. Stejně jako LiTFSI je elektrochemicky stabilní, odolná vůči hydrolyze a termicky odolná (taje při 145 °C, stabilní do 200 °C). Ze všech zmíněných solí má největší iontovou vodivost $9,7 \text{ mS cm}^{-1}$ (měřeno za stejných podmínek jako výše zmíněné soli). Bylo zjištěno, že ke korozí hliníkového kolektoru nedochází, pokud se LiFSI připraví ve velmi čisté formě. Již 50 ppm LiCl jako nečistoty plynoucí z přípravy stačí, aby začalo docházet k závažné korozí stejně jako u LiTFSI .

Další soli jako LiAsF_6 a LiClO_4 se komerčně nepoužívají, protože jsou buď toxické (hexafluorarseničnan) nebo nebezpečné v případě chloristanu⁴⁴. Přestože LiClO_4 je silné oxidační činidlo, které často prudce reaguje s organickými látkami, používá se v laboratorním měřítku pro svoji dobrou rozpustnost a iontovou vodivost³.

2.3.5. Pevné a gelové elektrolyty

Jak bylo popsáno u nároků na elektrolyt, ostrá hranice mezi gelovými a tuhými elektrolyty se často ztrácí. O rozdělení se pokusil Vito di Noto ve svém článku⁴⁵. Polymerní elektrolyty rozdělil do pěti hlavních skupin popsaných níže. Stále je však v této definici diskutabilní, kdy je použito velké množství rozpouštědla se solí, tudíž látek příslušejících do skupiny „gelový polymerní elektrolyt“ a kdy malé množství považované už za „změkčený polymerní elektrolyt“. Zavádějící je také samostatná skupina „polymerní elektrolyt na bázi iontové pryže“, i když v jiných skupinách je použití iontových kapalin také možné. Celkem logické se zdá vyčlenění skupiny „iontové vodivý polyelektrolyt“, kdy se jedná o polymer přímo nesoucí iontově vodivé skupiny na svém skeletu a poslední pátá skupina „polymerní elektrolyt“, zahrnující pouze jednofázový systém. Dále uvedl ještě jiné rozdělení podle toho, jaká anorganická plniva jsou obsažena v polymerní matici, ale těmito systémy se tento článek nezabývá.

Obširnější definici nabídl Yuping Wu ve své knize⁴⁶, kde píše, že zásadní rozdíl mezi gelovým a tuhým elektrolytem je, že gelový elektrolyt obsahuje vedle polymerní matrice i kapalně změkčovadlo. Výhody tuhých a gelových elektrolytů oproti kapalným jsou: jednodušší manu-fakturní výroba, předcházení úniku tekutého elektrolytu, možnost různého tvaru velmi tenkých baterií, dobrá tolerance k objemovým změnám během nabíjení/vybíjení elektrod, lepší elektrochemická stabilita, menší hořlavost i menší korozivní účinky na ostatní komponenty baterie a navíc odpadá použití separátoru (viz výsledná kompozice baterie), nutného u kapalných elektrolytů.

Čistě tuhých polymerních elektrolytů, kdy v polymeru je rozpuštěna lithná sůl (jedna fáze), není mnoho. Nejčastěji se jedná o poly(ethylenoxid) (PEO), popřípadě podobné polymery obsahující etherický můstek. Další často používané matrice jsou: polyakrylonitril (PAN); poly-(methylmetakrylát) (PMMA) nebo poly(vinylidenfluorid) (PVDF). Používají se hlavně jako zbotnalé membrány – gelový elektrolyt. Poprvé byly objeveny vodivé vlastnosti PEO s alkalickými kovy v roce 1973. Polymer spolu s rozpuštěnou solí vykazuje vodivost v rozsahu 10^{-5} až 10^{-1} mS cm^{-1} , v závislosti na teplotě (40–100 °C)⁴⁷. Předpokládá se, že vodivost Li^+ se odehrává především v amorfní fázi, kde volné elektronové páry kyslíku koordinují lithný ion a tepelným pohybem jej posouvají dál. Nízká konduktivita PEO je zapříčiněna větším podílem krystalické fáze a menší rozpustností solí. Zvýšení vodivosti se zkoušelo přípravou směsí, kopolymerů nebo zaváděním rozvětvených polymerů do matrice PEO pro snížení krystalinity.

Abrahamova studie⁴⁸ se zabývala vodivostí vzorků složených z 11–14 % PAN s 8–16 % LiPF_6 , LiAsF_6 a LiTFSI v roztocích EC a směsi EC s PC. Vzorky vykazovaly vodivosti 2,0–4,6 mS cm^{-1} při 30 °C. Problémem je rozměrová nestálost vzorků, protože se jedná spíše o gel než o pevný elektrolyt. Rajendran ve své studii⁴⁹ uvádí složení elektrolytu z 8 % LiClO_4 , s různým poměrem EC a PC. Přidávkem a zvýšením poměru PAN na 21 %, by měla být zaručena rozměrová stálost. Hodnoty vodivosti jsou v rozsahu 1,0–4,5 mS cm^{-1} při 28 °C.

V roce 1985 byl poprvé použit PMMA jako činidlo pro vznik gelu spolu s PC a LiClO_4 (cit.⁵⁰). Směs vykazovala vodivost okolo 1 mS cm^{-1} (25 °C), při molekulové hmotnosti 7000 a 15 hm.% polymeru se však jednalo spíše o velmi viskózní roztok než o gelový elektrolyt. Bohnke ve své studii⁵¹ uvedl stejnou kompozici PMMA- LiClO_4 -PC, kde ukázal na klesající vodivost (5–5·10⁻² mS cm^{-1}) se zvyšujícím se poměrem PMMA (0–45 hm.%). Poukázal, že pod 30 hm.% se polymer chová spíše jako pasivní komponenta ve viskózním roztoku a při zvyšující se koncentraci dochází k interakcím s vodivým médiem, vedoucím ke snížení vodivosti. Nedávno zveřejněná publikace⁵² přišla s trochu složitějším systémem. Jako matrice byl použit PMMA (75–90 hm.%) a jako plastické tuhé rozpouštědlo směs sukcinonitrilu spolu s IL na bázi pyrrolidinium⁺-TFSI⁻ a 0,5 M-LiTFSI jako soli. Systém vykazoval vodivost v rozsahu 0,1–1,7 mS cm^{-1} při teplotách –20–60 °C.

Poly(vinylidenfluorid) (PVDF) je používán jako mechanicky odolná, termicky stabilní matrice s dobrými elektrochemickými vlastnostmi pro přípravu gelových elektrolytů⁵³. Nicméně nízká vodivost solí v PVDF je dána jeho vysokou krystalinitou. Jak už bylo zmíněno výše, krystalinita poklesne větším přidávkem soli (nemusí se vždy rozpustit), jinými aditivami nebo kopolymerací. Jako vhodný kopolymer se jeví hexafluorpropylen (HFP). V nedávné práci Que⁵⁴ a spol. publikovali použití kopolymeru PVDF-HFP jako polymerní matrice, do které byl nasát elektrolyt složený z 1-ethyl-3-methylimidazolium⁺-TFSI⁻, s LiTFSI solí a polymerní třiramenné iontové kapaliny. Tato kompozice vedla k vodivosti 0,79 až 1,2 mS cm^{-1} , při 30 a 50 °C. Elektrolyt byl umístěn mezi anodu z kovového lithia a katodu z LiFePO_4 . Tato cela se dala ohýbat bez toho, aby nastal zkrat a vykazovala stabilní cyklovatelnost (20 cyklů), s kapacitou 151 mA h g^{-1} při 50 °C, (nabíjení i vybíjení probíhalo 6 h). Zároveň tento elektrolyt byl termicky stabilní do 370 °C a elektrochemicky stabilní do 4,8 V, vyšší hodnoty vedly ke zkratu.

2.4. Aditiva

Aditiva plní důležitou roli při plnění vysokých nároků kladených na funkčnost a bezpečnost baterie jako celku, což samotný elektrolyt nemůže vždy zaručit. Často se přidávají látky zajišťující přepětovou ochranu (pokud je baterie plně nabitá a dál do ní vniká proud, dochází k degradaci elektrolytu a elektrody). Dále v závislosti na druhu elek-

trolytu, katody a anody je potřeba přidat látky podporující dostatečnou tvorbu SEI nebo retardéry hoření. Tyto základní typy aditiv jsou stručně popsány níže.

2.4.1. Přepětová ochrana

V angličtině jsou tato aditiva popisována jako „redox shuttle“, což lze doslova přeložit jako redukčně-oxidační kyvadlová doprava. To plně vystihuje funkci přepětových aditiv, kdy nejstarší studovaný pár I_2/I_3^- je reverzibilně oxidován při potenciálu mírně vyšším, než odpovídá maximální hodnotě pro kladnou elektrodu⁵⁵. Během přebíjení baterie je pomocná látka oxidována na kladné elektrodě a poté putuje k negativní elektrodě, kde přijmem elektronu se stane opět neutrální molekulou a celý cyklus může začít znovu. Tento redoxně-oxidační pár tedy slouží jako vnitřní vybíjecí systém a potenciál pozitivní elektrody je zafixován na hodnotě oxidačního potenciálu aditiva. Tato redox reakce musí být plně vratná, hodnota oxidačního potenciálu musí být o málo vyšší než potenciál pozitivní elektrody a zároveň nižší než hodnota, při které dochází k dekompozici elektrolytu. Dále je potřeba, aby oxidované i redukované formy sloučeniny byly velmi rozpustné a pohyblivé v elektrolytu. Výše uvedený redoxní pár jodu a trijodidu je použitelný pouze pro ochranu 3 V baterií. Pro baterie o vyšším napětí se používá několik základních typů sloučenin na bázi ferrocenu, tetramethylpiperidin-*N*-oxidu (TEMPO), fenothiazinu nebo dimethoxybenzenu⁵⁶. Posledně zmiňovanou látku lze snáze modifikovat pozici a druhem dalších substituentů na aromatickém jádře (*t*-butyl, fluoralkyl, halogen, alkyfosfin-oxid), a tím dosáhnout ideálních hodnot oxidačně-redukčního rozpětí.

2.4.2. Aditiva pro dodatečnou tvorbu SEI

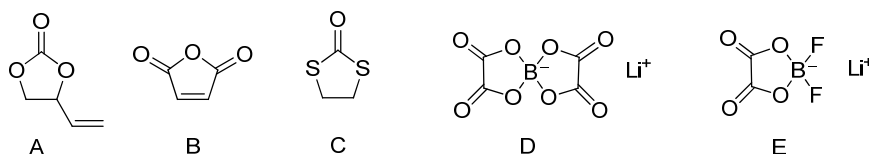
Látky napomáhající tvorbě SEI se přidávají z několika důvodů⁵⁵. Stabilizují vrstvu SEI v dlouhodobém měřítku; redukují tvorbu plynu (vzniklého dekompozicí elektrolytu) a snižují nevratnou ztrátu kapacity. Tato aditiva se dají rozdělit na dva typy podle způsobu tvorby SEI. První kategorie jsou redukční typy, což jsou látky, které se redukují během prvních nabíjení (interkalace Li^+ do grafitu) za vzniku nerozpustných sloučenin na povrchu anody. Do této kategorie patří polymerizovatelné monomery, jako jsou různé karbonáty nesoucí vinylovou skupinu nebo vinyl-acetát, maleinanhydrid (obr. 3). Stejně tak poslouží i sloučeniny obsahující síru, jako je CS_2 , polysulfidy nebo ethylen-sulfid. Výhodou sloučenin síry je, že tvoří vrstvu SEI, která je propustnější pro difuzi lithných iontů, nevý-

hodou je velká míra samovybíjení baterie při vyšším stupni nabíjení.

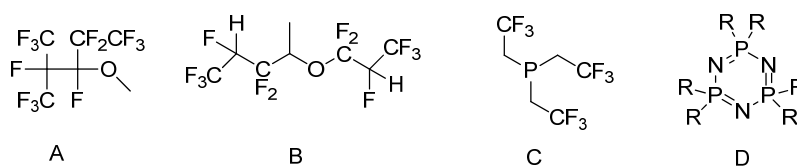
Druhá kategorie látek jsou tzv. reakční typy, které reagují s anion-radikály, popř. reagují již s látkami, které tvoří ochrannou vrstvu SEI za vzniku stabilnějších struktur. Velmi se osvědčily organické komplexy boru, hlavně bis(oxaláto)borát (LiBOB) nebo lithium-oxalátodifluorborát. Při použití LiBOB může být elektrolyt tvořen pouze z PC, aniž by docházelo k velkým degradačním procesům elektrolytu, navíc PC má nízký bod tuhnutí (použití pod $-20\text{ }^\circ\text{C}$) a je levný⁵⁷. Také bylo publikováno, že při použití soli LiTFSI spolu s LiBOB nedochází k nežádoucí korozi hliníkového kolektoru⁵⁸.

2.4.3. Retardéry hoření

K zahoření lithium-iontových baterií může dojít jednak při komplementaci baterií různými defekty nebo přehřátím, ale také při nesprávné manipulaci uživatelem, jako je mechanické poškození, vystavení baterie vysokým teplotám nebo nesprávné nabíjení⁵⁹. Při všech těchto procesech naroste vnitřní teplota baterie, vedoucí k rozkladu elektrolytu, úniku plyných produktů, popř. k vzniku ohně. Základem pro hoření je palivo, oksylichodadlo a teplo, pokud se jeden ze zdrojů vyčerpá, oheň uhasne. Klíčovou roli v hoření má nejspíš tvorba vodíkových radikálů z organických látek (palivo) spolu s velmi reaktivním singletovým kyslíkem vznikajícím z kyslíku (oksylichodadlo). Jednou z možností, jak potlačit vznik ohně, je přidávek látek pohlcující tyto radikály. Mezi takové látky patří především sloučeniny obsahující fosfor: fosfáty, fosfonáty, fluorované fosfáty, fosfity nebo fosfazeny (obr. 4). Obecně je přijímán mechanismus, že rozkladné produkty fluorofosforových sloučenin mohou pohlcovat vodíkové radikály nebo v určitých případech zabránit ohni karbonizací povrchu materiálu. Velmi účinnou látkou se zdá být tris-(2,2,2-trifluorethyl)fosfin (TTFF) obsahující trojmocný fosfor⁶⁰. Přidávek 15–20 % této látky k elektrolytu složeného z 1 M- $LiPF_6$ v PC/EC/EMC (3/3/4) jej činí nehořlavým a iontová vodivost klesne z 8 mS cm^{-1} na hodnotu okolo 6 mS cm^{-1} . Navíc při zvýšené teplotě $60\text{ }^\circ\text{C}$ s přidávkem TTFF nedochází k výraznému poklesu kapacity. Další možností, jak potlačit hoření, je naředění hořlavých karbonátů ($> 50\text{ hm.}\%$) látkami, které nemají nebo mají velmi vysoký nejnižší bod vzplanutí⁵⁹. Mezi takové sloučeniny patří iontové kapaliny, které však svojí viskozitou snižují iontovou vodivost. Vhodným kandidátem se zdají být perfluorované ethery (PFE), vyobrazené na obr. 4,



Obr. 3. Aditiva podporující tvorbu SEI: (A) vinylethylen-karbonát, (B) maleinanhydrid, (C) ethylen-sulfid, (D) lithium-bis(oxaláto)borát, (E) lithium-oxalátodifluorborát



Obr. 4. **Retardéry hoření:** (A) 1,1,1,2,2,3,3,4,5,5,5-dekafluor-4-(trifluormethyl)-3-methoxy-pentan, PFE; (B) 4-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxy)-1,1,1,2,3,3-hexafluor-pentan); (C) tris(2,2,2-trifluorethyl)fosfin, TTFP; (D) cyklický fosfazen (R=alkyl, halogen)

spolu s některými dalšími retardéry hoření. Po přidavku PFE klesá vývoj plynů vzniklých degradací elektrolytu o 60 % a teplota, při které k tomuto ději dochází, naroste ze 160 °C na 240 °C.

2.5. Výsledná kompozice baterie

Komerční baterie není složená pouze z katody, anody elektrolytu a aditiv. Pro sestavení funkční baterie je potřeba ještě dalších látek, jako jsou pojivo (aby aktivní elektrodový materiál, který je ve formě prášku držel pohromadě a měl dostatečný kontakt s kolektorem) a separátor (nutný při použití kapalných elektrolytů, aby nedošlo k vnitřnímu zkratu). O těchto dvou posledních komponentách je pojednáno níže. Zároveň je však potřeba baterii jako celek zkompletovat do příslušného tvaru a obalu, to však není náplní tohoto článku, stejně tak pojednání o měděném či hliníkovém kolektoru.

2.5.1. Pojivo

Polymerní pojivo dodává mechanickou stabilitu aktivnímu materiálu a zaručuje dostatečný kontakt s kolektorem, čímž je nepřímo zodpovědné za elektrochemickou účinnost elektrod, jako je cyklovatelnost, vodivost iontů a elektronů, popř. za nevratnou ztrátu kapacity^{61,62}. V tradičních bateriích se používá PVDF, z důvodu dobré elektrochemické stability a akceptovatelné adheze. Tato adheze však není dostatečná pro vysokoenergetické anody, jako je křemík, který během nabíjení několikanásobně zvětšuje svůj objem. Navíc PVDF se zpracovává z vysokovroucího toxického rozpouštědla *N*-methylpyrrolidin-2-onu. V důsledku zvýšení adheze spolu s přihlédnutím k environmentálním a energetickým nárokům se hledají nová pojiva, která by se dala zpracovávat ve vodě. Jako náhrada se jeví chitosan, karboxymethylcelulóza, polyakryláty, styren-butadienový kaučuk, poly(vinylalkohol) nebo poly(methylmetakrylát).

2.5.2. Separátor

Separátor je mikroporézní membrána, která zabráňuje kontaktu mezi katodou a anodou. Zároveň musí být elektronově nevodivá a propustná pro ionty lithia. Materiálem bývá často polyethylen (PE) nebo polypropylen (PP), např. komerční produkt Celgard® tvořený třemi vrstvami PE/PP/

PE (cit.⁶³). Jako separátor lze použít i membránu z teflonu (PTFE) nebo z polyimidů, ty jsou velmi chemicky i tepelně odolné (některé vydrží trvale 450 °C), navíc při jejich použití odpadá potřeba retardérů hoření⁴⁶. Další zajímavou vlastností při použití PE a PP je, že při přetížení baterie a vzrůstu teploty na 120–140 °C se PE část rozteče a uzavře póry, čímž znemožní průchod Li^+ při nabíjení a zároveň slouží jako izolant pro případný zkrat, zatímco PP se svým vyšším bodem tání slouží jako mechanická podpora.

3. Závěr

Lithium iontové baterie od svého vzniku, resp. od uvedení na trh v roce 1991, prošly bouřlivým materiálovým vývojem. V roce 1991 byla cena za uložení 1 kW h více jak 3100 USD a kapacita typické cely formátu 18650 (cylindrická cely o průměru 18 mm a výšce 65 mm, nejčastěji tvoří obsah baterií pro notebook, aku náradí, ale byla obsažena i ve starších modelech automobilů Tesla) okolo 1 Ah. V roce 2017 byla tato hodnota díky optimalizaci materiálů a výrobních postupů zhruba 200 USD za kW h a kapacita se blížila 4 Ah pro celu 18650. Je zřejmé, že materiálově kapacita již naráží na své fyzikální limity, avšak masovou produkcí se dá očekávat další snížení ceny. Také lze očekávat další zvýšení cyklovatelnosti, tj. prodloužení životnosti.

Není moc známo, že elektrolyt spolu s lithnou solí se podílí méně než 15 % na celkové ceně baterie a největší cenovou položkou je katoda – zhruba 40 %. Z tohoto pohledu dnešní limitou ceny je cena kovů, jako nikl a kobalt. Vývoj však pokračuje i v oblasti organických katod. Díky vývoji si lithium-iontové baterie našly cestu do mobilní elektroniky a od určitého stupně vývoje byly zajímavé i pro elektromobilitu. Ta dnes pravděpodobně hraje prim v další akceleraci vývoje lithium-iontových baterií. Již dnes se výzkum také obrací k trendům tzv. „post lithiové“ éře, kde probíhá bouřlivý vývoj v oblasti „sodíko-iontových“ baterií, které však ještě nedosáhly úrovně, aby byly komerčně realizovatelné.

Tato práce vznikla za podpory MŠMT v rámci Národního programu udržitelnosti I, projekt LO1507 POLYMAT.

LITERATURA

1. Tarascon J.-M., Armand M.: *Nature* 414, 359 (2001).
2. Zhu X., Zhu Y., Murali S., Stoller M. D., Ruoff R. S.: *ACS Nano* 5, 3333 (2011).
3. Xu K.: *Chem. Rev.* 104, 4303 (2004).
4. Megahed S., Scrosati B.: *J. Power Sources* 51, 79 (1994).
5. Zhang S. S.: *J. Power Sources* 162, 1379 (2006).
6. Zhang W.-J.: *J. Power Sources* 196, 13 (2011).
7. Sun Y., Wu Q., Shi G.: *Energy Environ. Sci.* 4, 1113 (2011).
8. Winter M., Besenhard J. O., Spahr M. E., Novák P.: *Adv. Mater.* 10, 725 (1998).
9. Huang X., Qi X., Boey F., Zhang H.: *Chem. Soc. Rev.* 41, 666 (2012).
10. Halim M., Hudaya C., Kim A.-Y., Lee J. K.: *J. Mater. Chem. A* 4, 2651 (2016).
11. Wang L., Zhang H., Deng Q., Huang Z., Zhou A., Li J.: *Electrochim. Acta* 142, 202 (2014).
12. Singhal A., Skandan G., Amatucci G., Badway F., Ye N., Manthiram A., Ye H., Xu J. J.: *J. Power Sources* 129, 38 (2004).
13. Wei A., Li W., Zhang L., Ren B., Bai X., Liu Z.: *Solid State Ionics* 311, 98 (2017).
14. Nitta N., Wu F., Lee J. T., Yushin G.: *Mater. Today* 18, 252 (2015).
15. Ammundsen B., Paulsen J.: *Adv. Mater.* 13, 943 (2001).
16. Ellis B. L., Lee K. T., Nazar L. F.: *Chem. Mater.* 22, 691 (2010).
17. Amatucci G. G., Tarascon J. M., Klein L. C.: *Solid State Ionics* 83, 167 (1996).
18. Koksang R., Barker J., Shi H., Saïdi M. Y.: *Solid State Ionics* 84, 1 (1996).
19. Ohzuku T., Brodd R. J.: *J. Power Sources* 174, 449 (2007).
20. Mukherjee R., Krishnan R., Lu T.-M., Koratkar N.: *Nano Energy* 1, 518 (2012).
21. Lee M.-J., Lee S., Oh P., Kim Y., Cho J.: *Nano Lett.* 14, 993 (2014).
22. Shaju K. M., Bruce P. G.: *Adv. Mater.* 18, 2330 (2006).
23. Yuan L.-X., Wang Z.-H., Zhang W.-X., Hu X.-L., Chen J.-T., Huang Y.-H., Goodenough J. B.: *Energy Environ. Sci.* 4, 269 (2011).
24. <http://www.mineral.cz/mineraly-trifyl%C3%ADn-mineral-nerost-4502.html>, staženo 22. 2. 2018
25. Meng Y., Xia J., Wang L., Wang G., Zhu F., Zhang Y.: *Electrochim. Acta* 261, 96 (2018).
26. Goodenough J. B., Kim Y.: *Chem. Mater.* 22, 587 (2010).
27. Zhang Y., Ye R., Henkensmeier D., Hempelmann R., Chen R.: *Electrochim. Acta* 263, 47 (2018).
28. Xu K.: *Chem. Rev.* 114, 11503 (2014).
29. Nishi Y., Azuma H., Omaru A. (SONY Co.): US4959281 (A), (1990).
30. Fong R.: *J. Electrochem. Soc.* 137, 2009 (1990).
31. Tsurumaki A., Navarra M. A., Panero S., Scrosati B., Ohno H.: *J. Power Sources* 233, 104 (2013).
32. Verma P., Maire P., Novák P.: *Electrochim. Acta* 55, 6332 (2010).
33. Etacheri V., Marom R., Elazari R., Salitra G., Aurbach D.: *Energy Environ. Sci.* 4, 3243 (2011).
34. Holtstiege F., Wilken A., Winter M., Placke T.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 25905 (2017).
35. Sun X.-G., Liao C., Shao N., Bell J. R., Guo B., Luo H., Jiang D., Dai S.: *J. Power Sources* 237, 5 (2013).
36. Seki S., Kobayashi Y., Miyashiro H., Ohno Y., Usami A., Mita Y., Kihira N., Watanabe M., Terada N.: *J. Phys. Chem. B* 110, 10228 (2006).
37. Lewandowski A., Świdarska-Mocek A.: *J. Power Sources* 194, 601 (2009).
38. Plakhotnyk A. V., Ernst L., Schmutzler R.: *J. Fluor. Chem.* 126, 27 (2005).
39. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R.: *J. Electrochem. Soc.* 149, A586 (2002).
40. Andersson A. M., Herstedt M., Bishop A. G., Edström K.: *Electrochim. Acta* 47, 1885 (2002).
41. Han H.-B. a 11 spoluautorů: *J. Power Sources* 196, 3623 (2011).
42. Wang X., Yasukawa E., Mori S.: *Electrochim. Acta* 45, 2677 (2000).
43. Cha E.-H., Mun J.-Y., Cho E.-R., Yim T.-E., Kim Y.-G., Oh S.-M., Lim S.-A., Lim J.-W.: *J. Korean Electrochem. Soc.* 14, 152 (2011).
44. Younesi R., Veith G. M., Johansson P., Edström K., Vegge T.: *Energy Environ. Sci.* 8, 1905 (2015).
45. Di Noto V., Lavina S., Giffin G. A., Negro E., Scrosati B.: *Electrochim. Acta* 57, 4 (2011).
46. Wu Y.: *Lithium-ion batteries: fundamentals and applications*, CRC Press, Boca Raton 2015.
47. Manuel Stephan A.: *Eur. Polym. J.* 42, 21 (2006).
48. Abraham K. M., Choe H. S., Pasquariello D. M.: *Electrochim. Acta* 43, 2399 (1998).
49. Rajendran S., Kannan R., Mahendran O.: *Mater. Lett.* 48, 331 (2001).
50. Song J. Y., Wang Y. Y., Wan C. C.: *J. Power Sources* 77, 183 (1999).
51. Bohnke O., Frand G., Rezzazi M., Rousselot C., Truche C.: *Solid State Ion.* 66, 97 (1993).
52. Sen S., Malunavar S., Bhattacharyya A. J.: *J. Phys. Chem. B* 120, 10153 (2016).
53. Wang F., Li L., Yang X., You J., Xu Y., Wang H., Ma Y., Gao G.: *Sustainable Energy Fuels* 2, 492 (2018).
54. Que M., Tong Y., Wei G., Yuan K., Wei J., Jiang Y., Zhu H., Chen Y.: *J. Mater. Chem. A* 4, 14132 (2016).
55. Zhang S. S.: *J. Power Sources* 162, 1379 (2006).
56. Huang J. a 10 spoluautorů: *J. Mater. Chem. A* 3, 10710 (2015).
57. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R.: *J. Power Sources* 154, 276 (2006).
58. Zhang L., Chai L., Zhang L., Shen M., Zhang X., Battaglia V. S., Stephenson T., Zheng H.: *Electrochim. Acta* 127, 39 (2014).
59. Nagasubramanian G., Fenton K.: *Electrochim. Acta*

- 101, 3 (2013).
60. Zhang S. S., Xu K., Jow T. R.: *J. Power Sources* 113, 166 (2003).
 61. Song J., Zhou M., Yi R., Xu T., Gordin M. L., Tang D., Yu Z., Regula M., Wang D.: *Adv. Funct. Mater.* 24, 5904 (2014).
 62. He J., Zhong H., Zhang L.: *J. Appl. Polym. Sci.* 135, n/a (2018).
 63. Li Y., Pu H., Wei Y.: *Electrochim. Acta* 264, 140 (2018).

L. Pavlovec, J. Žitka, and Z. Pientka (*Institute of Macromolecular Chemistry, Czech Academy of Sciences, Prague*): **Chemical View on Lithium-Ion Batteries**

The basic components of the lithium ion batteries are anode, cathode and electrolyte. Other invaluable parts are additives such as fire retardants or substances useful in creating a protective microscopic layer during the first charge and discharge cycle. Further charging and discharging cycles performed without this microscopic layer lead to a degradation process on a surface of an electrode material, resulting in the decrease of the capacity and the increase of internal resistance of the battery. In this review, all the parts of the batteries mentioned above are described along with other materials that are necessary in the design of a functional lithium ion battery.

Keywords: lithium-ion battery, components, electrolyte, degradation