

SUPERKONCENTROVANÉ ROZTOKY ELEKTROLYTŮ PRO BEZPEČNĚJŠÍ BATERIE

Článek je věnován významnému životnímu jubileu profesora Jiřího Zimy.

LADISLAV KAVAN

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i., Dolejškova 3, 182 00, Praha 8, Česká republika
ladislav.kavan@jh-inst.cas.cz

Došlo 15.12.25, přijato 16.2.26.

Superkoncentrované vodné roztoky elektrolytů (tzv. „water-in-salt“, WiSE) připomínají svou strukturou i fyzikálně-chemickými vlastnostmi iontové kapaliny. Díky vysoké koncentraci soli a faktické absenci volných molekul vody se rozšiřuje potenciálové okno elektrochemické stability, posouvají se redoxní potenciály a potlačují parazitní reakce, jako je vývoj plynů, koroze či tvorba dendritů během vylučování kovů. Baterie využívající WiSE neobsahují hořlavá organická rozpouštědla, a proto jsou bezpečnější než klasické Li-ion baterie. Výzkum se zaměřuje na hledání nových materiálů a optimalizaci stávajících s cílem zvýšit pracovní napětí, kapacitu i životnost baterií. Význam těchto studií podtrhuje rostoucí poptávka po bateriích v oblasti elektromobility, obnovitelných zdrojů energie a spotřební elektroniky.

Klíčová slova: Li-baterie, Zn-baterie, roztoky elektrolytů, voda v soli

Obsah

- Motivace
 - Problémy Li-ion baterií
 - Terminologie
 - Definice superkoncentrovaného roztoku elektrolytu
- Vlastnosti superkoncentrovaných roztoků elektrolytů
 - Elektrochemické vlastnosti
- Využití v bateriích
 - Li-ion baterie
 - Zn-ion baterie
- Závěr

1. Motivace

Baterie nás provázejí doslova na každém kroku v mobilních telefonech, počítačích a dalších přístrojích spotřební elektroniky. Dynamicky se rozvíjí oblast elektromobility, a to i zásluhou značky Škoda. Elektromobily

mají hlavní podíl na světové poptávce po bateriích (1,7 TWh/rok) s perspektivou nárůstu na cca 4,7 TWh/rok v roce 2030. Baterie jsou klíčovou technologií pro stacionární úložiště energie z obnovitelných zdrojů, větrných a fotovoltaických elektráren, a to jak v malých domácích instalacích, tak i při velkokapacitní výrobě elektřiny. V této oblasti je jedním z hlavních úkolů stabilizace frekvence distribuovaného střídavého napětí (50 Hz). Až do nedávna byla většina energie pro stabilizaci sítě akumulována pomocí přečerpávacích elektráren¹.

V roce 2020 baterie přispívaly k instalovanému výkonu stacionárních úložišť pouze 10 %, avšak s masivním nárůstem podílu i objemu až na více než 50 % v roce 2025, kdy celkový výkon přesahoval 150 GW. Ve všech oblastech použití (spotřební elektronika, elektromobily, ukládání energie z obnovitelných zdrojů i stabilizace elektrické sítě) převládají dobýjecí lithium-iontové (Li-ion) baterie, neboť nabízejí nejvyšší napětí, stabilitu a kapacitu². Objevitelé lithiové baterie, John Goodenough, Stanley Whittingham a Akira Yoshino, byli v roce 2019 oceněni Nobelovou cenou za chemii¹. Shodou okolností se tak

¹ Jedním z příkladů je největší česká přečerpávací elektrárna Dlouhé Stráně s instalovaným výkonem 650 MW, která navíc jen minimálně narušuje okolní přírodu v CHKO Jeseník.

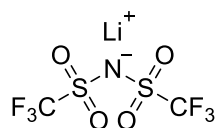
² Výraz „kapacita“ se u baterií používá pro fyzikální veličinu, která, přísně vzato, není kapacitou (jednotka farad), nýbrž „nábojem“ (jednotka coulomb, resp. Ah). Tato nepřesnost však v oboru zdomácněla, a tak by bylo asi pošetilé ji odstraňovat; další terminologické prořešky probereme v kap. 1.2.

stalo – na den přesně – 60 let po udělení téže ceny Jaroslava Heyrovskému, čímž se rozrostla dosud nepřilíš početná skupina laureátů z řad elektrochemiků.

1.1. Problémy Li-baterií

Rozvoj moderních technologií přináší nejen společenské benefity, ale také problémy. V oblasti baterií je to např. omezená dostupnost klíčových surovin – zejména kovů, jako lithium a kobalt, ale také nikl či mangan, a v budoucnu pravděpodobně i měď a zinek. Dalším problémem je ekologická zátěž při výrobě i následné likvidaci vysloužilých baterií. K tomu se přidávají rizika požárů a explozí. Nedostatek primárních materiálů je zřejmě řešitelný recyklací. Získávání surovin z vyřazených baterií je však zatím asi pětikrát dražší než těžba nových.

Ekologické problémy i riziko exploze či požáru u Li-ion baterií vyplývají z povahy roztoků elektrolytůⁱⁱⁱ. Obsahují totiž toxické či korozivní soli, např. LiPF₆, LiNO₃, LiClO₄ a LiTFSI (TFSI = bis(trifluormethylsulfonyl)imid, viz obr. 1), a hořlavá organická rozpouštědla, např. ethylenkarbonát, diethylkarbonát, 1,2-dimethoxyethan a 1,3-dioxolan.



Obr. 1. LiTFSI: bis(trifluoromethylsulfonyl)imid lithný

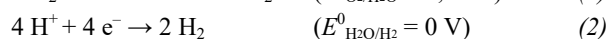
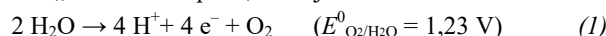
Roztoky elektrolytů se mohou na elektrodách rozkládat za vzniku plynů (CO₂, CO, HF, NO_x aj.), jejichž tlak může baterii až roztrhnout. Dílo zkázy ukončí reakce materiálu záporné elektrody se vzdušnou vlhkostí a kyslíkem, případně vnitřní zkrat, způsobený růstem dendritů lithia na negativní elektrodě a průrazem separátoru mezi elektrodami. Následný požár nejen způsobí materiální škody, ale také zamoří okolí toxickými plyny. Nehody baterií jsou předmětem velkého zájmu sdělovacích prostředků; v paměti je dosud aféra Samsung Galaxy Note 7, nebo, z poslední doby, požár 300MW bateriového úložiště firmy Vistra v Moss Landing Power Plant v Kalifornii, USA, se škodou 400 milionů USD a nutností evakuace 1200 osob z postižené oblasti.

Riziko nehod lze snížit pomocí řídicí elektroniky (tzv. „battery management system“, BMS), která monitoruje proud, napětí, kapacitu a teplotu každého článku. Další cesta je vývoj bezpečnějších rozpouštědel, elektrolytů a elektrodových materiálů. Optimalizace baterií je ovšem kompromisem výkonu a bezpečnosti; zkrátka vždy je „něco za něco“. Připustíme-li jisté snížení výkonu baterie

(v praxi obvykle nižší provozní napětí článku), otevírá se prostor pro dvě hlavní strategie: a) nahrazení organických rozpouštědel vodou a b) nahrazení lithia (čistého nebo ve sloučenině/slitině s grafitem nebo křemíkem) bezpečnějšími materiály, např. zinkem. Bohužel ani zinku nemáme právě nadbytek.

Zemská kůra obsahuje průměrně 79 ppm zinku, což je asi čtyřnásobek koncentrace lithia². V absolutních číslech jde zhruba o 20–70 milionů tun Li v zemské kůře (bez oceánů). Při přepočtu na hmotnost lithia potřebného pro jeden elektromobil (cca 20–50 kg) by světové zásoby Li vystačily asi na 1–3 miliardy vozů. To není mnoho, uvážíme-li, že v současnosti je na světě v provozu asi 1,6 miliardy automobilů (údaj z ledna 2025), tj. cca 5 lidí na auto. I když se počet vozů asi nebude již dramaticky zvyšovat, lithium potřebujeme také pro bateriová úložiště a spotřební elektroniku. Lithium se rovněž využívá ve speciální keramice (např. varné desky), mazivech (Li-stearát), chladičích (LiBr) a farmacii (antidepresiva^{iv})³. Cena lithia je momentálně poněkud turbulentní, ale s jejím poklesem nelze příliš počítat. To je pro českou i evropskou ekonomiku dobrá zpráva vzhledem k zásobám lithia, které máme v okolí Cínovce.

Baterie, která používá vodný roztok elektrolytu a zinek jako zápornou elektrodu, rozhodně není žádnou horkou novinkou. Vynález je připisován Alessandru Voltovi (nar. 18. 2. 1745; proto je někde slaven 18. únor jako „Den baterií“). Na jeho počest je také pojmenována jednotka elektrického napětí (V), nikoli však symbol pro velikost baterie (AA, AAA), jak se občas nesprávně uvádí. O další přelom se zasloužil v roce 1866 Georges Leclanché. Zkonstruoval Zn/MnO₂ baterii, kterou zná a používá asi každý. Obecným úskalím vody jako rozpouštědla je tzv. „rozkladné napětí“, které je definováno reakcemi:



(v závorce jsou příslušné standardní redoxní potenciály).

Termodynamicky vzato by tedy žádný článek s vodným roztokem elektrolytu neměl mít větší napětí než 1,23 V, neboť při nabíjení za většího napětí by se přeměnil na elektrolyzér produkující H₂ a O₂, tzv. „třaskavý plyn“ (reakce (1), (2)). Zde však šedá teorie kulhá za zeleným stromem života. Může za to přepětí (η), což je rozdíl vloženého potenciálu a standardního elektrochemického potenciálu dané reakce (E^0). Exaktněji ho definuje Butle-rova-Volmerova rovnice pro hustotu proudu j , normalizovanou na výměnnou proudovou hustotu j_0 (která je přímo úměrná rychlostní konstantě dané reakce):

$$\frac{j}{j_0} = \exp\left(\frac{\alpha_a z F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c z F \eta}{RT}\right) \quad (3)$$

ⁱⁱⁱ Korektní elektrochemická terminologie vyhrazuje termín „elektrolyt“ pro rozpuštěnou sůl, nikoli pro její roztok, ale i toto by bylo bláhové napravovat, viz výše.

^{iv} Koncentrace Li ve vodovodní vodě je údajně nepřímo úměrná počtu dokonaných sebevražd v daném regionu, viz citace³.

α_a a α_c jsou koeficienty přenosu náboje pro katodický a anodický děj ($\alpha_a + \alpha_c = 1$), z je počet elektronů v elektrochemické reakci, F je Faradayova konstanta, R je molární plynová konstanta a T je absolutní teplota. Pro vyšší hodnoty přepětí lze druhý člen rovnice (3) zanedbat, čímž dostaneme tzv. Tafelovu rovnici:

$$\eta = A_T \cdot \log \frac{j}{j_0} \quad (4)$$

kde A_T je Tafelova směrnice. Přepětí η je mírou elektrokatalytických vlastností elektrodového materiálu. Pozoruhodným příkladem je přepětí pro reakci (2) na kapalné rtuti, které pomohlo Jaroslavu Heyrovskému vyvinout polarografii. Jiným prakticky významným důsledkem přepětí jsou procesy v olověném akumulátoru. Poprvé ho zkonstruoval v roce 1859 Gaston Planté, čímž zároveň vynalezl i nabíjecí baterii. Majitelé aut starší generace možná pamatují, že akumulátor bylo nutné občas dolévat destilovanou vodou, přičemž napětí baterie, která má 6 článků, je 12 V; tedy podstatně víc, než by dovolilo rozkladné napětí vody, 1,23 V. Tento rozpor asi motoristé moc neřeší; navíc – dnes už se (díky novým elektrodovým materiálům s přísadkou Sb a Se) olověné akumulátory dolévat nemusejí. Všechny tyto efekty způsobuje přepětí η z rovnic (3) a (4)^v.

V roce 2015 bylo zjištěno, že kromě efektů elektrokatalýzy lze přepětí pro elektrolýzu vody zvýšit i pouhým zvýšením koncentrace roztoku elektrolytu nad hodnoty, jež jsou v elektrochemii obvyklé (0,1 až 1 mol dm⁻³). Tento objev byl poprvé učiněn (jak jinak) v oboru Li-ion baterií⁴, nicméně o 3 roky později byl přenesen i do oblasti Zn-ion baterií⁵. V následujícím desetiletí se tato tematika rychle rozvíjela a v současnosti je námětem cca 120 odborných článků ročně (obr. 2).

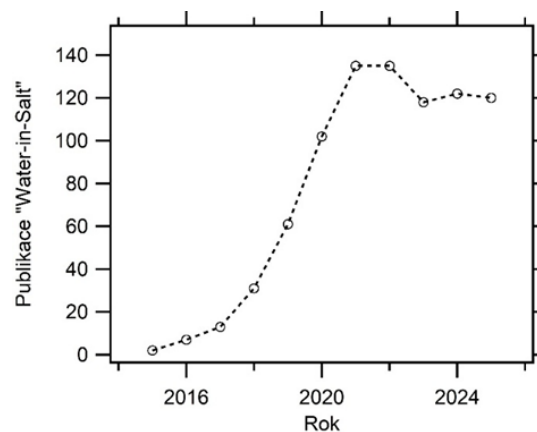
1.2. Terminologie

Nedávno publikovaný Editorial v časopise *Nature Nanotechnology*⁶ si povzdechl, že výzkum baterií je elektrochemická disciplína, která je snad nejvíce kontaminovaná nesprávným názvoslovím. Několik příkladů již bylo uvedeno výše. Další termíny, které se zasloužily o toto nechvalné prvenství, jsou výrazy „anoda“ a „katoda“^{6,7}. Dle doporučení IUPAC⁸ je název „anoda“ vyhrazen pro elektrodu, kterou protéká proud a převažující faradaickou reakcí je oxidace. Zrcadlová definice platí pro katodu (redukce). Při nabíjení/vybíjení se ale periodicky mění směr elektrického proudu, čímž každá elektroda osciluje mezi katodou a anodou. Z tohoto důvodu je doporučeno používat termíny „pozitivní elektroda“ a „negativní elektroda“. Výhodou je, že polarita elektrod zůstává i po změně proudu (při nabíjení/vybíjení i při otevřeném obvodu)

zachována; nevýhodou je neobratnost dvouslovného názvu. V roce 2015 navrhl George Z. Chen zjednodušené termíny „positroda“ a „negatroda“ (a analogicky „posilyt“ a „negalyt“ pro roztoky elektrolytů v tzv. redox-flow bateriích). Termíny se v uplynulém desetiletí sporadicky používaly, nicméně je pravděpodobné, že je stihne osud chemického názvosloví z dob národního obrození.

Jazykový purista by dále vyhradil název „baterie“ (z francouzského „*batterie*“ = bít, tlouci; původně pro skupinu děl) soustavě *několika*, obvykle sériově propojených elektrochemických článků. Tato nekonzistence se dokonce vloudila i do zmíněného Editorialu⁶, bojujícího za správné názvosloví. Rovněž Akademický slovník současné češtiny^{vi} zde trochu tápe, neboť vedle korektní definice, baterie = „zdroj elektrické energie vytvořený spojením *několika* stejných elektrických článků“, najdeme i dosti nešťastnou formulaci „suchý elektrochemický článek používaný jako zdroj elektrické energie zejména v přenosných zařízeních, monočlánek“. Situaci dále komplikuje pojem „akumulátor“, který duplikuje populární, leč ne vždy správný, termín „nabíjecí baterie“. Chaos dovršují dnes již mírně zastaralé názvy „primární baterie“ a „sekundární baterie“. Primární baterii lze vybit pouze jednou, sekundární je možno opakovaně nabíjet/vybíjet. Název „baterie“ nicméně zakotvil v běžné i odborné terminologii natolik, že jazykový purismus zde nemá šanci. Tolerantní přístup je ostatně uplatněn i v tomto textu.

V publikacích o elektrodových materiálech pro baterie se často vyskytují pojmy „interkalace“ a „inzerce“. První termín^{vii} je dle doporučení IUPAC z roku 1995 vyhrazen pouze pro laminární hostitelské struktury, např. grafit nebo LiCoO₂. Právě z těchto materiálů sestavil J. B. Goodenough svou první baterii, kterou v roce 1991 ko-



Obr. 2. Počet publikací v databázi Web of Science, které obsahují klíčové slovo „water-in-salt“. (Analýza nezahrnuje další publikace o superkoncentrovaných roztocích elektrolytů, které tento termín z různých důvodů nepoužívají)

^v Francouzské rčení „*cherchez la femme*“ se v elektrochemii mění na „*cherchez la surtension*“.

^{vi} Ústav pro jazyk český AV ČR, v.v.i., Praha, 2017–2025; <https://slovníkcestiny.cz>.

^{vii} Z latinského „*intercalare*“, popisujícího přidání dalšího měsíce; *mensis intercalaris*, při juliánské reformě kalendáře v roce 46 př. n. l.

mercializovala firma Sony. Pro ukládání Li^+ do materiálů, které nemají vrstevnatou krystalovou strukturu (např. do spinelů $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiMn_2O_4 , nebo olivínů LiFePO_4 , LiMnPO_4) je vhodnější termín „inzerce“. Další doporučení IUPAC z roku 2007 však tuto podmínku změkčilo a připustilo použití termínu „interkalace“ pro libovolné jedno-, dvoj- nebo trojrozměrné hostitele. Interkalace do nevrstevnatých struktur je tedy jazykově přijatelná, i když autoři spíše upřednostňují tradiční termín „inzerce“⁷.

Problém je rovněž s názvy „potenciál“ a „napětí“, které se někdy zaměňují⁶. Prohřešky se objevují i v teoreticky orientovaných studiích, které často vyjadřují energie elektronických stavů pomocí elektrochemických potenciálů (s nulovou hodnotou potenciálu standardní vodíkové elektrody) a porovnávají je s energiemi ve fyzikální škále (s nulovou hodnotou potenciální energie elektronu, nekonečně vzdáleného od dalších částic a v referenční souřadné soustavě v klidu). Tento přístup ignoruje fakt, že obě škály nelze z fundamentálních důvodů korelovat, nehledě na to, že energie (jednotka joule) se nevyjadřuje pomocí potenciálu (jednotka volt)^{7,9}.

Z dalších, spíše již „školáckých“, chyb je třeba upozornit na občasné zaměňování „molarity“ (C_M , symbol M) a „molality“ (C_m , symbol m). Jak vtípně glosuje citovaný Editorial⁶, chemici by měli bedlivě rozlišovat velká a malá písmena (viz např. CO a Co). Vzhledem k tomu, že molalita zdomácněla u silně koncentrovaných roztoků, je vhodné připomenout převodní vztah:

$$C_M = \frac{1000 \cdot C_m \cdot \rho}{1000 + C_m M_S} \quad (5)$$

(ρ je hustota roztoku a M_S je molekulová váha rozpuštěné soli; rovnice platí pro vodné i nevodné roztoky). Ač se to zdá triviální, tyto dva způsoby vyjádření koncentrace si pletou nejen školáci, ale i autoři v tzv. „prestižních“ časopisech¹⁰, jak ještě uvidíme později.

1.3. Definice superkoncentrovaného roztoku elektrolytu

V elektrochemii obvykle používané roztoky (0,1–1 M) bychom mohli nazvat „sůl ve vodě“. Přesněji je tento termín vyhrazen pro roztoky, ve kterých je *hmotnostní* poměr sůl/voda menší než 1. Při hmotnostním poměru sůl/voda > 1 nazýváme roztok „voda v soli“ (water-in-salt electrolyte, WiSE). V této kategorii lze ještě vyčlenit vysoce koncentrované roztoky, u kterých je *molární* poměr vody k soli (n) menší než 3; ty nazýváme „tavenina hydrátu“¹⁰. Graficky to znázorňuje obr. 3 na příkladu $\text{ZnCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Tato sůl je ideální pro přípravu superkoncen-

trovaných roztoků, neboť je v učebnicích uváděna jako vůbec *nejrozpuštěnější anorganická sůl*¹⁰. (Rozpuštěnost činí 4,32 g ZnCl_2 v 1 g vody, při 25 °C, což odpovídá $n = 1,75$, resp. koncentraci 31 m.)

2. Vlastnosti superkoncentrovaných roztoků elektrolytů

Koncentrované roztoky elektrolytů mají obecně větší viskozitu. Závislost viskozity na koncentraci však zpravidla není lineární, podobně jako u směsi dvou kapalin¹¹, což má zajímavé důsledky^{viii}. Viskozita je také hlavní příčinou menší mobility iontů. Popisuje to Stokesova-Einsteinova rovnice^{ix}, dle které je difúzní koeficient D nepřímo úměrný viskozitě (η_V ; tento symbol volíme poněkud nestandardně, aby se nepletl s přepětím, viz výše):

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_V r} \quad (6)$$

k_B je Boltzmannova konstanta a r je hydrodynamický poloměr iontu, za předpokladu sférických částic. Tak např. viskozita 15 m ZnCl_2 je asi 20 cP, na rozdíl od 1 cP pro čistou vodu¹².

Běžné ionty mají difúzní koeficient při nekonečném zředění $D_\infty \approx 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Pro 15 m ZnCl_2 z rovnice (6) vychází $D_{\text{WiSE}} \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, což odpovídá experimentálním hodnotám. Potvrzuje se tím netriviální fakt, že hlavní příčinou zpomalení transportu hmoty ve WiSE je viskozita, byť subtilnější jevy jako iontové párování a klastrování se uplatňují také, jak ukazují simulace molekulární dynamiky¹³. Viskozita je jednou z příčin snížení molární elektrické vodivosti (A_m), i když ne vždy platí známé Waldenovo pravidlo:

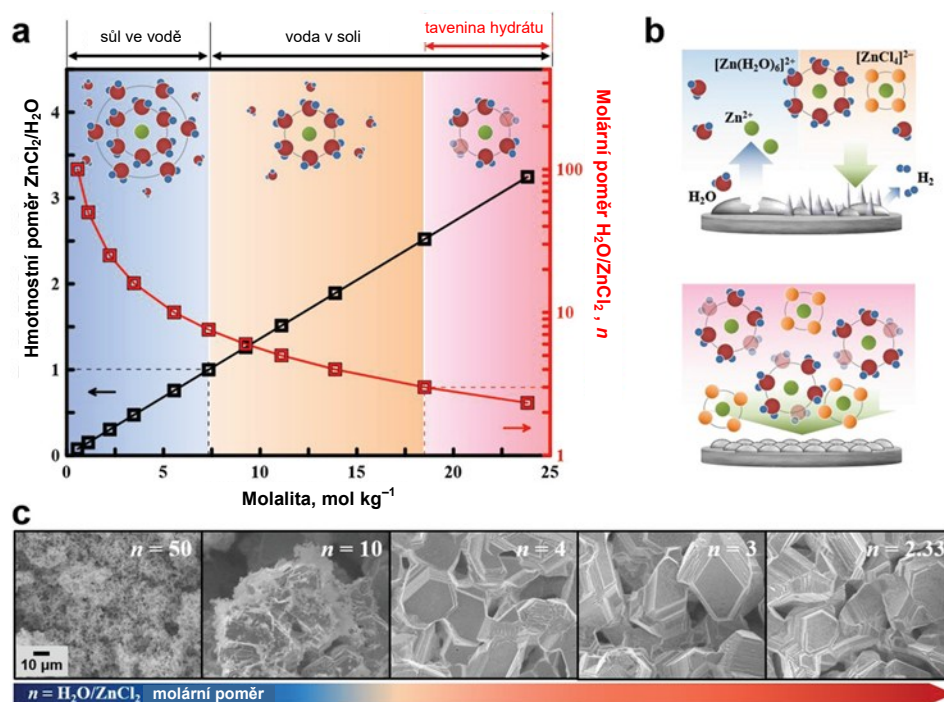
$$A_m \cdot \eta_V^\beta = \text{konst.} \quad (7)$$

kde β je tzv. rozdělovací koeficient, který popisuje odchylky způsobené iontovým transportem.

V superkoncentrovaných roztocích je většina molekul H_2O vázaná v hydratačních obalech iontů anebo přímo v koordinační sféře kationtů kovů. V roztoku tedy prakticky nejsou „volné“ molekuly H_2O , které by se mohly zapojit do nežádoucích reakcí (koroze, elektrolyza, tvorba dendritů). V superkoncentrovaných roztocích ZnCl_2 jsou základními strukturami oktaedrické komplexy $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}\text{Cl}_x]^{2-x}$ a tetraedrické komplexy $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_{4-x}\text{Cl}_x]^{2-x}$ ($0 \leq x \leq 4$). Velmi zajímavá je fáze pro $n = 3$ (tj. přesně na rozhraní WiSE a taveniny hydrátu; viz obr. 3). Má kongruentní bod tání 6 °C a za pokojové teploty se chová jako iontová kapalina o složení $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{ZnCl}_4]$.

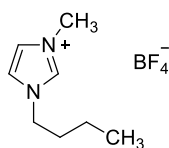
^{viii} Např. směs ethanol-voda má tuto závislost s maximem při ≈ 3 cP a koncentraci ethanolu 40 hm. %, což se blíží obvyklé koncentraci vodky a dalších lihovin. O toto doporučení se zasloužil otec periodické tabulky, D. I. Mendělejev, ale to je samozřejmě jiná story, viz též citace.

^{ix} Einstein uveřejnil tuto práci v roce 1905; vysvětlil v ní Brownův pohyb molekul a položil základy statistické a atomové fyziky. Ve stejném roce stihl ještě publikovat Nobelovskou studii o fotoelektrickém jevu i speciální teorii relativity!



Obr. 3. (a) Tři kategorie superkoncentrovaných roztoků ZnCl_2 definované podle hmotnostního poměru $\text{ZnCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (levá svislá osa) nebo molárního poměru $\text{H}_2\text{O}/\text{ZnCl}_2$ (n , pravá svislá osa). Na spodní vodorovné ose autoři v původní práci nesprávně uvádějí popis; místo „Molarita/mol dm^{-3} “ má být „Molalita/mol kg^{-1} “. (b – nahore) Schematická ilustrace růstu dendritů, změn morfologie a vylučování H_2 v konvenčním (zředěném) roztoku ZnCl_2 . (b – dole) Totéž pro superkoncentrovaný roztok, ve kterém je růst dendritů potlačen a díky absenci volných (tj. nekoordinovaných) molekul vody je rovněž zablokováno vylučování vodíku. (c) Mikroskopické snímky zinku elektrochemicky deponovaného na Ni-substrátu při $-0,2 \text{ V vs. Zn}^{2+}/\text{Zn}$ z různě koncentrovaných roztoků ZnCl_2 ; je patrná lepší morfologie Zn-depozitu při vysokých koncentracích roztoku. Upraveno a přetištěno z práce¹⁰ se souhlasem nakladatelství. Copyright © 2019 Wiley-VCH, GmBH & Co.

Analýza difrakce synchrotronového záření ukazuje, že tato struktura se víceméně zachovává při přechodu od krystalu do taveniny¹⁴. Je silným donorem vodíkové vazby, a proto funguje mj. jako výborné rozpouštědlo papíru (celulosa a jiných podobných biopolymerů), případně jako nemrznoucí přísada¹⁵. Její elektrická vodivost je $23,8 \text{ mS cm}^{-1}$, což je jen polovina hodnoty vodivosti běžného roztoku ZnCl_2 ($45,7 \text{ mS cm}^{-1}$ pro $n = 50$)¹⁰ a o řád lepší než vodivost obvyklých iontových kapalin, např. 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluorborátu (viz obr. 4).



Obr. 4. 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluorborát

Iontové kapaliny na bázi imidazolu jsou v elektrochemii populární pro široký rozsah potenciálů, při kterých lze pracovat, aniž by došlo k rozkladu elektrolytu (tzv. „okno elektrochemické stability“). Při pokojové tep-

lotě mají téměř nulový tlak nasycených par, čili jsou netěkavé, a jejich dobrá optická propustnost se využívá v *in-situ* Ramanově a optické spektroelektrochemii¹⁶ nebo v solární článcích¹⁷. Problém je vysoká cena a viskozita; proto se někdy míchají s organickými rozpouštědly. Elegantní alternativní řešení je použití WiSE.

2.1. Elektrochemické vlastnosti

Klasická Debyeova-Hückelova teorie (z roku 1923) aproximuje ionty jako bodové náboje, které jsou navzájem dostatečně vzdálené a umístěné v kontinuálním dielektrickém prostředí. Elektrostatické stínění iontů o koncentraci C popisuje aktivní koeficient γ :

$$\log \gamma = -Az_+z_- \sqrt{\frac{1}{2} \sum C_i z_i^2} \quad (8)$$

A je konstanta závislá na teplotě a rozpouštědle, z_+ a z_- jsou náboje kationtu a aniontu, a výraz pod odmocninou je tzv. iontová síla roztoku. Během posledních 100 let se teorie zpřesňovala pro ionty nenulových rozměrů a reálné

koncentrace elektrolytů (0,1–1 M), nicméně exaktní řešení přinesly až simulace metodami molekulové dynamiky¹⁸.

Většina chemiků má tendenci aktivní koeficient zanedbávat, tj. aktivitu nahrazovat koncentrací ($\gamma = 1$), i když asi málokdo pracuje v nekonečně zředěném roztoku. Ke správnému stanovení veličin, jako je elektrická vodivost, osmotický tlak apod. je tedy třeba používat aktivitu místo koncentrace. V elektrochemii se to týká zejména redoxního potenciálu (E), který je dán Nernstovou rovnicí. Např. pro lithiovou elektrodu (Li^+/Li) platí:

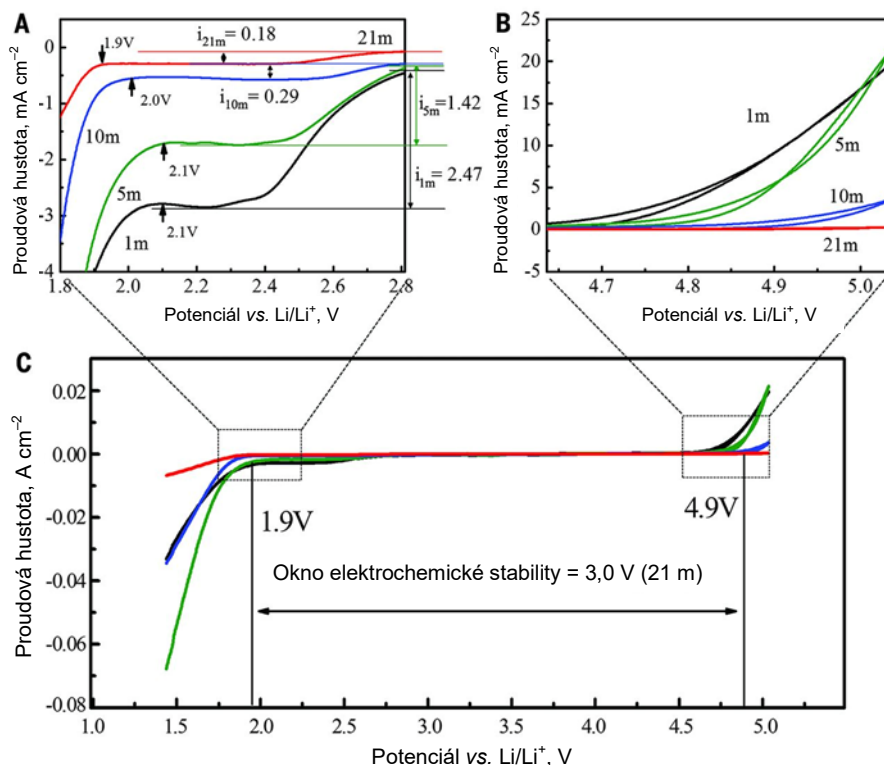
$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln(\gamma \cdot C_{\text{M},\text{Li}^+}) \quad (9)$$

($E^0 \approx -3,04$ V; mimochodem jedna z nejnižších hodnot v elektrochemii vůbec).

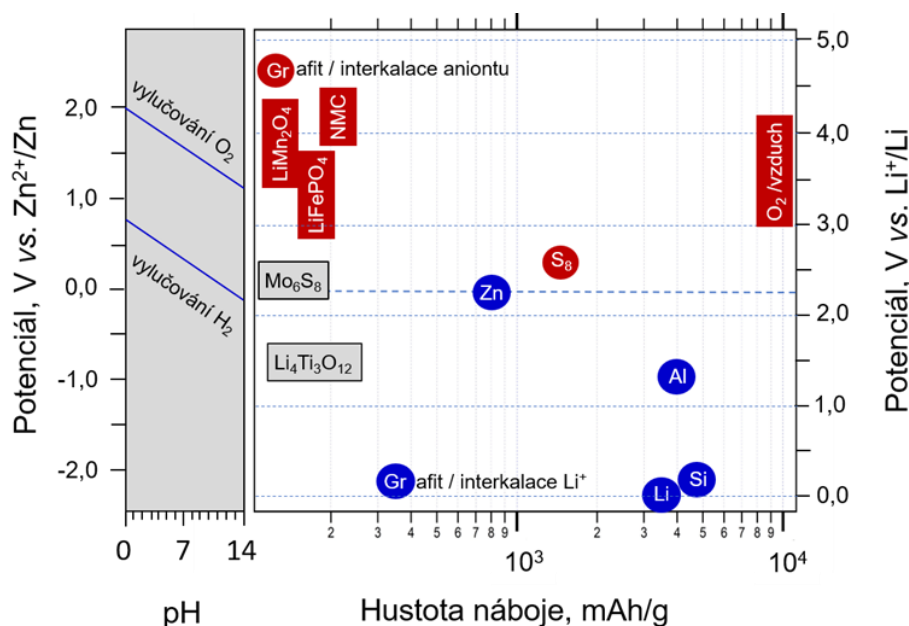
V roce 2024 zjistili Takenaka a spol.¹⁸, že potenciál Li-elektrody se v roztocích LiTFSI o koncentracích 2–8 m anomálně odchyluje do pozitivnějších hodnot. Jinak řečeno, Nernstova rovnice (9) by zde platila pouze za předpokladu kuriózně vysokých hodnot aktivního koeficientu $\gamma \approx 10^5$. Pro objasnění tohoto paradoxu použili tzv. Madelungův potenciál v kapalině. Koncept byl „vypůjčen“ z teorie iontových krystalů, kde ovšem ionty zaujímají

přesně definované pozice. Tento „quasi-solid“ model samozřejmě v kapalině neplatí, ale z molekulové dynamiky vychází řešení, pro které se ujal název „madelungovský posun“. Analogický potenciálový posun nastává i u Zn-elektrody. Pionýrská studie se týkala pouze aprotických rozpouštědel (ethylenkarbonát, propylenkarbonát a sulfolan)¹⁸. Rozšíření teorie do oblasti vodných roztoků (WiSE) a zahrnutí specifických efektů v elektrické dvojvrstvě podali nedávno Bažant a spol.¹⁹.

Popularita WiSE v elektrochemii obecně, a na poli baterií zejména, má dva hlavní důvody. Prvním je možnost rozšíření elektrochemického okna, jak poprvé ukázali Suo a spol.⁴. Obr. 5 dokumentuje, že elektrochemické okno 21 m vodného roztoku LiTFSI je mezi potenciály 1,9 V a 4,9 V vs. Li^+/Li . Do něj se pohodlně „vejdou“ např. negativní elektroda z Mo_6S_8 a pozitivní elektroda z LiMn_2O_4 (spinelu), tj. materiály používané v Li-ion bateriích s organickým roztokem elektrolytu (obr. 6). S vodným WiSE má tato baterie napětí 2,3 V a lze ji nabít/vybit až 1000× při relativně velkých proudech. Vybití/nabití plné kapacity se zvládne během 13 minut, což se označuje v oborové hantýrce jako „4,5 C-rate“. (C je proud, při kterém se vybití celková kapacita baterie za 1 h.) Tento nadějný výsledek otevřel cestu k vývoji vod-



Obr. 5. Cyklické voltamogramy vodného roztoku LiTFSI na elektrodě z nerezové oceli 316 (rychlost změny potenciálu 10 mV s⁻¹). Koncentrace roztoků jsou uvedeny v molalitách (symbol m). Potenciály (původně měřené proti Ag/AgCl elektrodě) jsou přepočtené k Li^+/Li elektrodě. (Pozn.: Dle konvence IUPAC se potenciály uvádějí jako redukční; v převzatém obrázku je to ale opačně). Upraveno a přečištěno z práce⁴ se souhlasem nakladatelství. Copyright © 2015 The American Association for the Advancement of Science



Obr. 6. Příklady elektrodových materiálů používaných v Li- a Zn-bateriích. Červeně jsou vyneseny materiály pro kladnou elektrodu, modře pro zápornou elektrodu a šedivě jsou vyneseny materiály, které mohou (podle typu baterie) fungovat jako kladná i jako záporná elektroda. Přehled znázorňuje specifickou coulombickou kapacitu pro nabíjení/vybíjení a formální redoxní potenciály vůči dvěma různými referenčním elektrodám. V případě O_2 (vzduch) je rozmezí potenciálů i kapacit závislé na konkrétním systému (např. O_2/Li_2O_2 , O_2/ZnO). NMC = $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ ($x + y + z = 1$). V levé část grafu jsou vyneseny redoxní potenciály pro elektrolyzu vody v závislosti na pH

ných Li-ion baterií, které řeší oba hlavní problémy tradičních baterií s nevodnými rozpouštědly, tj. cenu a hořlavost.

Koncepčně příbuzná studie, dokonce i z téhož týmu⁵, tuto myšlenku dále rozšířila pro vodné baterie s negativní elektrodou z kovového Zn. Autoři použili vodný roztok 1 m $Zn(TFSI)_2$ + 20 m LiTFSI, a dokonce i stejnou kladnou elektrodu, tj. $LiMn_2O_4$ (spinel), alternativně též elektrodu kyslíkovou, kterou známe z primárních baterií Zn-vzduch. V druhém případě bylo dosaženo specifické energie 300 Wh kg^{-1} (vztaheno na hmotnost obou elektrod) a stability přes 200 cyklů. Rozšíření elektrochemického okna je u WiSE připisováno faktické absenci volných molekul H_2O , které by bylo možné elektrolyzovat (viz obr. 3). Přesnější analýza poukázala i na efekty zpomaleného transportu a lokálního zvýšení pH na povrchu elektrody (dle Nernstovy rovnice se potenciál pro vylučování H_2 posune o 59 mV na každou jednotku pH, viz též obr. 6)²⁰.

Druhým důvodem obliby WiSE v oboru baterií je potlačení růstu dendritů. Tyto útvary rostou stejně snadno jako sněhová vločka (což je ostatně také dendrit) při zpětné depozici kovového Li nebo Zn na negativní elektrodě. Dokumentují to obr. 3b,c. Dendrity mohou prorůst až k pozitivní elektrodě, způsobit přehřívání baterie a následně vnitřní zkrat. Při růstu dendritů se porušuje ochranná

vrstva na Li či Zn, zvaná SEI („solid electrolyte interfacce“), při jejím obnovování se spotřebovává roztok elektrolytu, a klesá tak coulombická účinnost. Dendrity se obvykle nedaří při zpětném nabíjení kompletně rozpustit, čímž vzniká tzv. „mrtvý kov“. Důsledkem je pokles kapacity baterie.

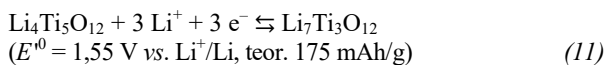
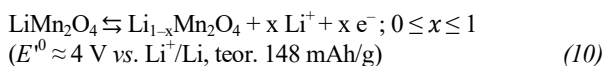
3. Využití v bateriích

3.1. Li-ion baterie

Pionýrský článek⁴ o vodné baterii $Mo_6S_8/LiMn_2O_4$ spustil lavinu dalších prací^{21–24} (viz též obr. 2). Většinou využívaly roztoky LiTFSI, který je rozpustný až do koncentrace 21 m ($n = 2,7$). Přidavek asymetrické amonné soli, $Me_3EtN^+TFSI^-$, zvyšuje rozpustnost LiTFSI téměř na dvojnásobek^x. Tímto trikem byl připraven roztok o neuvěřitelné koncentraci 63 m (42 m LiTFSI + 21 m $Me_3EtN^+TFSI^-$), který má stále přijatelnou vodivost ($0,91 \text{ mS cm}^{-1}$) i viskozitu (407 cP , což je zhruba viskozita motorového oleje)²⁵. V tomto prostředí je elektrochemické okno mezi 1,75 V a 5,0 V vs. Li^+/Li . Lze v něm provozovat baterii složenou z elektrodových materiálů standardně používaných u nevodných baterií Li-ion, např. spinelů

^x Je zajímavé, že samotný $Me_3EtN^+TFSI^-$ se ve vodě téměř nerozpouští.

LiMn_2O_4 a $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Reakce na elektrodách jsou:

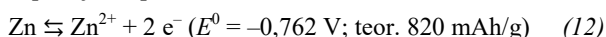


Dodejme, že $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ se „vešel“ do dostupného elektrochemického okna jenom díky obrovské koncentraci Li^+ v použitém WiSE (42 m). Uplatnil se zde, kromě vsudypřítomného přepětí, také Nernstovský-Madelungovský posun ($\Delta E \approx 0,3 \text{ V}$, viz rov. (9))²⁵. Stejný posun nastává i u kladné elektrody, takže na celkovém napětí baterie nijak netratíme. Tento méně známý benefit superkoncentrovaných roztoků je podrobněji diskutován v pracích^{18,19,26,27}.

Vodná baterie $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ má napětí 2,5 V, zajímavou hustotu energie 145 Wh kg^{-1} a lze ji cyklovat více než 150× (cit.²⁵). Další příklady vodných Li-baterií jsou popsány v pracích^{21,22,24}. Dosažené parametry (napětí, kapacita a počet cyklů) jsou obecně horší než u klasických Li-ion baterií s organickými rozpouštědly, ale to je cena za jejich bezpečnost. Pro přípravu WiSE se občas používají i další soli (LiCl, LiBr a LiNO_3 ; rozpustnost kolem 20 m) a LiClO_4 (rozpustnost cca 9,5 m)²⁸. Nicméně LiTFSI je využíván nejčastěji, i když je jeho výroba poměrně neekologická a drahá²⁹. Tyto problémy jsou samozřejmě akcentovány u superkoncentrovaných roztoků, což je jeden z důvodů, proč se technologie Li-WiSE zatím nerozvinula do průmyslového měřítka²⁹.

3.2. Zn-ion baterie

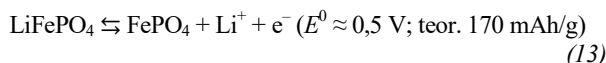
Baterie s negativní Zn-elektrodou jsou druhým a ještě významnějším příkladem systémů se superkoncentrovanými vodnými roztoky. První dobíjecí Zn-baterie používaly zředěné roztoky ZnSO_4 nebo $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ a jako kladnou elektrodu oxid manganičitý^{30,31}. Na rozdíl od veledůspěšné primární (nenabíjecí) baterie Zn/ MnO_2 však trpěly řadou neduhů, hlavně v důsledku komplikované elektrochemie MnO_2 při cyklování³². Na záporné elektrodě se deponuje/rozpouští zinek:



Reakce (12) vypadá jednoduše, ale v praxi je komplikovaná tvorbou Zn-dendritů, parazitním vylučováním H_2 , korozi a závislostí na typu substrátu^{26,33–39}. Superkoncentrované roztoky (WiSE) tedy představují přímočaré řešení. Výhodou je vysoká rozpustnost ZnCl_2 (obr. 3) a některých

dalších běžných solí, např. ZnSO_4 či $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Pionýrská studie Wanga a spol.⁵ nicméně použila nepříliš rozpustný Zn(TFSI)₂. Tento nedostatek autoři „obešli“ přidávkem LiTFSI (20 m), čímž zároveň objevili i tzv. „duální“ (též zvanou „hybridní“) baterii Zn/Li-ion. Elektrochemických dějů se nezávisle účastní oba ionty, tj. reakce Zn^{2+} na záporné elektrodě (rov. (12)) je sprážená s reakcí Li^+ na kladné elektrodě. V uvedeném případě byl použit LiMn_2O_4 (spinel, viz rovnice (10)).

Systém se choval podobně jako při použití neduálního WiSE. Tvorba dendritů a další potíže Zn-elektrody byly významně potlačeny navzdory relativně nízké koncentraci Zn^{2+} . Tento slibný výsledek odstartoval další výzkum^{2,22,26,28,33–35,40–44}. V naší práci²⁶ jsme testovali jiný běžný materiál z Li-ion baterií, LiFePO_4 olivínové struktury^{xi}:



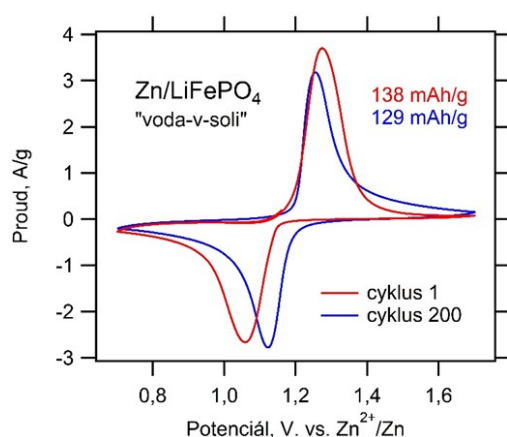
Elektrolyt jsme zjednodušili (a zlevnili) pomocí 15 m $\text{ZnCl}_2 + 1 \text{ m LiCl}$ (WiSE). Obr. 7 dokumentuje, že článek je možné dlouhodobě cyklovat prakticky na plnou kapacitu při rychlosti přibližně 3,6 C. (U klasických Li-ion baterií jsou obvyklé kapacity 120–160 mAh/g-olivínu.) Napětí baterie je cca 1,2 V (odpovídá rozdílu standardních potenciálů reakcí (12) a (13), viz též obr. 6). Napětí by teoreticky mohl zvýšit homologický olivín, LiMnPO_4 , který má redoxní potenciál o 0,5 V pozitivnější. Bohužel tento materiál obvykle nefunguje příliš dobře ani u klasických Li-ion baterií, hlavně kvůli malé elektrické vodivosti⁴⁵. Stejný problém komplikoval i práci v Zn-WiSE, což ale odhalilo zcela nečekaný efekt manganu, přítomného jako nečistota v komerčním chloridu zinečnatém^{xii}. Nečistota byla totiž elektrochemicky aktivnější než vlastní elektrodový materiál (LiMnPO_4) a při obrovské koncentraci ZnCl_2 (WiSE) se její efekt příslušně zesílil.

Logický další krok byl tedy záměrně přidávat mangan ve formě MnCl_2 přímo do roztoku. Taktó modifikovaný elektrochemický systém vykazoval při dlouhodobém cyklování specifickou hustotu náboje kolem 1 mAh cm^{-2} (což je dokonce ještě více než u LiFePO_4 olivínu²⁶)^{xiii}. V souvislosti s touto prací²⁶ stojí za zmínku, že s odstupem 6 dnů (!) byla ve stejném časopise zveřejněna publikace Wanga a spol.⁴⁶, která pro stejný systém, tj. Zn/ LiFePO_4 , avšak v „běžném“ roztoku (2 M ZnSO_4), uvádí kapacity 150 až 90 mAh/g-olivínu během 80 galvanostatických cyklů při 0,1 A g^{-1} (což odpovídá asi 1C rychlosti). I když se obě práce pochopitelně liší v experimentálních detailech, srovnatelná počáteční kapacita a podstatně lepší stabilita našeho systému (obr. 7)²⁶ favorizuje WiSE

^{xi} Také tento materiál zavedl do Li-ion baterií J. B. Goodenough. LiFePO_4 je laciný, stabilní a díky relativně menšímu redoxnímu potenciálu i poměrně bezpečný. Využívá se např. v elektrokolech, koloběžkách i levnějších elektromobilech.

^{xii} Např. ZnCl_2 p.a. od firmy Lachner obsahoval 0,17 hm. % Mn. Analogický produkt od firmy ABCR, GmbH, obsahoval manganu pouze stopová množství a v produktu firmy Sigma Aldrich byl mangan pod mezí detekce. Cena této chemikálie od různých dodavatelů tak kupařivě přesně koreluje s kvalitou, což je v principu dobrá zpráva.

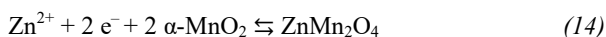
^{xiii} K tomu si nelze odpustit poznámku, že náhody tohoto typu se nedají naplánovat v sebelepším návrhu grantu. Osvícený sponzor by proto měl vědcům ponechat trochu „tvůrčí svobody“ pro náhodné objevy. Podpůrných příkladů je v historii spousta, viz např. objev fullerenů C_{60} .



Obr. 7. Cyklický voltamogram LiFePO₄ (olivínu) v roztoku 15 m ZnCl₂ + 1 m LiCl, rychlost změny potenciálu 1 mV s⁻¹. Pro lepší přehlednost je vyneseno pouze první (červeně) a dvoustý (modře) cyklus. Upraveno a přetištěno z práce²⁶ se souhlasem nakladatelství. Copyright © 2025 Elsevier, B.V.

nad zředěnými roztoky. To je ostatně v souladu s obecnými argumenty o rozšíření elektrochemického okna a potlačení růstu Zn-dendritů⁴⁷.

Z dalších Zn-baterií je možno zmínit systémy, které jsou přímou analogií Li-ion, tj. reakce na kladné elektrodě spočívá v interkalaci Zn²⁺ do hostitelské struktury, např. α-MnO₂ (cit.^{30,31,48}):



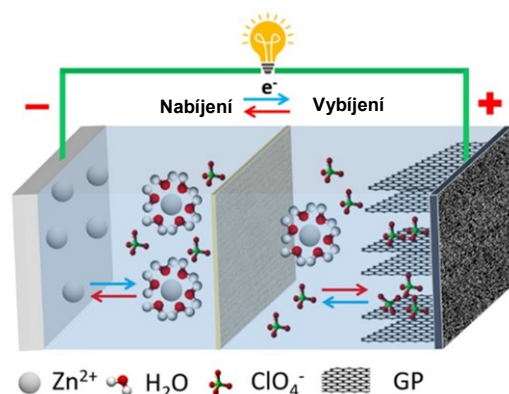
Tato reakce je však v praxi komplikovanější, neboť se nejedná o prostou topotaktickou interkalaci⁴⁸. Zajímavou variantu reakce (14) uvádí práce Červenky a spol.²⁸, kde se využilo interkalace anionů z elektrolytu (ClO₄⁻) do grafitu na kladné elektrodě (obr. 8). Jde tedy o obrácený systém než u klasických Li-ion baterií, kde grafit funguje jako hostitel pro Li⁺, a je tedy materiálem záporné elektrody (obr. 6). Baterie Zn/grafit s 8 m Zn(ClO₄)₂ poskytla při napětí 1,95 V vybíjecí kapacitu 45 mAh/g-grafitu a životnost přes 500 cyklů. I v tomto případě se jednoznačně osvědčil 8 m WiSE ve srovnání se stejnou baterií využívající roztok 0,5 m Zn(ClO₄)₂ (cit.²⁸).

Koncepčně odlišnou bateriovou chemii představují tzv. konverzní reakce. Na rozdíl od interkalace iontů, při které se struktura hostitele (až na drobnosti jako změna objemu krystalové mřížky) nemění, zde dochází k výraznějším změnám elektrodového materiálu. Největší naděje se vkládají do baterií Zn-síra⁴⁹, které jsou věrnou kopií známějších baterií Li-síra (dokonce i se stejnými problémy, např. nežádoucí tvorbou rozpustných polysulfidů). Sumární reakce je jednoduchá:



ale v reálu opět komplikovanější, hlavně tvorbou S_x²⁻ (2 ≤ x ≤ 8). Specifickým problémem baterie Zn-síra je nízké napětí, jen asi 0,5 V na článek (obr. 6). Většina experimentů byla zatím prováděna ve zředěných roztocích. První vlaštovkou, ohlašující nástup WiSE, byla studie v 3 m Zn(CF₃SO₃)₂. Přestože nešlo o extrémní koncentraci, autoři poukázali na zlepšené vlastnosti Zn-elektrody, větší kapacitu a stabilitu baterie⁵⁰.

Zn-síra je poměrně mladá technologie, nicméně dosahuje již nyní pozoruhodných hustot energie, 500–800 Wh/kg-síry (cit.^{49,51}). Je to dáno obrovskou coulombickou kapacitou síry (1675 mAh/g, viz rov. (15) a obr. 6), která je zhruba desetinásobkem kapacity běžných materiálů používaných pro kladnou elektrodu Li- či Zn-baterií^{xiv}. Očekává se proto, že vodná baterie Zn-síra by mohla být v budoucnu hlavním konkurentem baterií Li-ion⁵¹. Hustota energie 800 Wh kg⁻¹ se uvádí jako milník pro konstrukci plně elektrických letadel^{xv} o velikosti Airbusu A320 nebo Boeingu 737; tato technologie by mohla být dostupná snad kolem roku 2050 (cit.⁵²). Energetické hustotě leteckého paliva (cca 12 kWh kg⁻¹) zatím konkurovat nelze, avšak elektroletadla by mohla být použitelná pro krátké trasy do 1100 km, což reprezentuje asi 15 % letů globálně⁵².



Obr. 8. Schéma vodné baterie Zn/grafit s WiSE roztokem Zn(ClO₄)₂. Jako pozitivní elektroda byl použit „grafitový papír“ (GP), nabíjení/vybíjení probíhá mechanismem interkalace aniontů elektrolytu (ClO₄⁻). Na záporné elektrodě dochází k anodickému rozpouštění, resp. katodické depozici Zn. Vzhledem k absenci volných molekul H₂O nejsou reakce na záporné elektrodě komplikovány vylučováním vodíku, korozi ani tvorbou Zn dendritů. Upraveno a přetištěno z práce²⁸ se souhlasem nakladatelství. Copyright © 2022 Royal Society of Chemistry

^{xiv} Pro kladnou elektrodu mnoho dalších materiálů s tak vysokou kapacitou nemáme (kromě vzdušného O₂). Horní hranice uváděného rozpětí (800 Wh/kg-síry) se však v laboratorii dosahuje jen výjimečně, pokud vůbec.

^{xv} Jedná se však o hustotu energie normalizovanou na hmotnost celé baterie (tj. nikoli jen síry v kladné elektrodě).

4. Závěr

Tento článek není vyčerpávajícím přehledem baterií, ve kterých se uplatňují superkoncentrované vodné roztoky elektrolytů. Téma bylo již zpracováno v kvalitních a poměrně recentních přehledných pracích (viz seznam literatury), které nemá smysl duplikovat. Záměrem tohoto textu je shrnout obecná specifika těchto zajímavých, leč dosud nepříliš rozšířených roztoků elektrolytů. Článek poukazuje i na některé otevřené otázky, včetně terminologických, ale nemá ambici nabídnout jednoduchá řešení.

Superkoncentrované vodné roztoky elektrolytů se svou strukturou a vlastnostmi podobají iontovým kapalinám. Studium transportních dějů, simulace metodami molekulové dynamiky, strukturní analýza a elektrochemické experimenty unisono prokazují, že faktická absence volných molekul vody (mimo koordinační sféru a hydratační obaly iontů) zásadně mění elektrochemické vlastnosti těchto kapalin. WiSE tak nabízí jednoduchou cestu k rozšíření elektrochemického okna, manipulaci s redoxními potenciály a k potlačení parazitních reakcí, jako je elektrolytické vyvíjení H_2 a O_2 , koroze elektrodových materiálů či tvorba dendritů.

Díky absenci hořlavých složek jsou baterie s WiSE velmi bezpečné. Další úsilí se zřejmě soustředí na hledání nových materiálů a optimalizaci již známých systémů s cílem zlepšit pracovní napětí, kapacitu a životnost v širokém rozsahu proudových zatížení. Vědecký i technologický význam těchto prací je umocněn trvale rostoucí společenskou poptávkou po kvalitních bateriích pro elektromobily, obnovitelné zdroje energie a spotřební elektroniku.

Tato práce vznikla za podpory projektu „Konverze a skladování energie“, reg. č. CZ.02.01.01/00/22_008/0004617, financovaného z OP JAK v rámci výzvy Špičkový výzkum; projektu ANGeLiC financovaného z EU programu Horizon Europe, grant. č. 101202842; a projektu SUNFLOWERS č. 09102-03-V01-00022, financováno z EU NextGenerationEU prostřednictvím Plánu obnovy a odolnosti SR.

LITERATURA

- Valenta J.: Čs. Čas. Fyz. 72, 267 (2022).
- Khan Z., Kumar D., Crispin X.: Adv. Mater. 35, e2300369 (2023).
- Kapusta N. D., Mossaheb N., Etzersdorfer E., Hlavin G., Thau K., Willeit M., Praschak-Rieder N., Sonneck G., Leithner-Dziubas K.: Br. J. Psychiatry 198, 346 (2011).
- Suo L., Borodin O., Gao T., Olguin M., Ho J., Fan X., Luo C., Wang C., Xu K.: Science 350, 938 (2015).
- Wang F., Borodin O., Gao T., Fan X., Sun W., Han F., Faraone A., Dura J. A., Xu K., Wang C.: Nat. Mater. 17, 543 (2018).
- Editorial: Nat. Nanotechnol. 19, 1757 (2024).
- Kavan L.: J. Solid State Electrochem. 28, 829 (2024).
- Pingarrón J. M., Labuda J., Berek J., Brett C. M. A., Camões M. F., Fojta M., Hibbert D. B.: Pure Appl. Chem. 92, 641 (2020).
- Kavan L.: Catal. Today 328, 50 (2019).
- Chen C. Y., Matsumoto K., Kubota K., Hagiwara R., Xu Q.: Adv. Energy Mater. 9, 1900196 (2019).
- Shiltsev V.: Physics Today (2019). <https://doi.org/10.1063/pt.6.4.20190822a>.
- Irish D. E., McCarroll B., Young T. F.: J. Chem. Phys. 39, 3436 (1963).
- Dutta R. C., Bhatia S. K.: Electrochim. Acta 462, 142772 (2023).
- Wilcox R. J., Losey B. P., Folmer J. C., Martin J. D., Zeller M., Sommer R.: Inorg. Chem. 54, 1109 (2015).
- Zhang X. F., Ma X., Hou T., Guo K., Yin J., Wang Z., Shu L., He M., Yao J.: Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 58, 7366 (2019).
- Kavan L., Dunsch L.: ChemPhysChem 4, 944 (2003).
- Ferdowsi P., Saygili Y., Zakeeruddin S. M., Mokhtari J., Grätzel M., Hagfeldt A., Kavan L.: Electrochim. Acta 265, 194 (2018).
- Takenaka N., Ko S., Kitada A., Yamada A.: Nat. Commun. 15, 1319 (2024).
- Markiewitz D. M., Goodwin Z. A. H., Zheng Q., McEldrew M., Espinosa-Marzal R. M., Bazant M. Z.: ACS Appl. Mater. Interfaces 17, 29515 (2025).
- Gomez Vazquez D., Ingenmey J., Trapp K., Ciliak D., Salanne M., Lukatskaya M. R.: J. Am. Chem. Soc. 147, 35953 (2025).
- Xie J., Lu Y. C.: Adv. Mater. 37, e2312451 (2025).
- Chen S., Zhang M., Zou P., Sun B., Tao S.: Energy Environ. Sci. 15, 1805 (2022).
- Dong D., Zhao C. X., Zhang X., Wang C.: Adv. Mater. 37, e2418700 (2025).
- Sayah S., Ghosh A., Baazizi M., Amine R., Dahbi M., Amine Y., Ghamouss F., Amine K.: Nano Energy 98, 107336 (2022).
- Chen L. a 17 spoluautorů: ACS Energy Lett. 5, 968 (2020).
- Supíňková T., Zukalová M., Kakavas N., Xu J., Niu W., Eickemeyer F. T., Graetzel M., Kavan L.: J. Power Sources 655, 237983 (2025).
- Kang J., Lee H.: ACS Electrochem. 1, 419 (2025).
- Zafar Z. A., Abbas G., Knizek K., Silhavik M., Kumar P., Jiricek P., Houdková J., Frank O., Cervenkova J.: J. Mater. Chem. A 10, 2064 (2022).
- Burton T. F., Jommongkol R., Zhu Y., Deebansok S., Chitbankluai K., Deng J., Fontaine O.: Curr. Opin. Electrochem. 35, 101070 (2022).
- Shoji T., Hishinuma M., Yamamoto T.: J. Appl. Electrochem. 18, 521 (1988).
- Xu C., Li B., Du H., Kang F.: Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 51, 933 (2012).
- Ren Y., Li H., Rao Y., Zhou H., Guo S.: Energy Environ. Sci. 17, 425 (2024).
- Zhang C. a 10 spoluautorů: Chem. Commun. 54, 14097 (2018).

34. Zhu Y., Yin J., Zheng X., Emwas A.-H., Lei Y., Mohammed O. F., Cui Y., Alshareef H. N.: *Energy Environ. Sci.* **14**, 4463 (2021).
35. Yi Z., Chen G., Hou F., Wang L., Liang J.: *Adv. Energy Mater.* **11**, 2003065 (2020).
36. Nandi S., Pumera M.: *Small* **21**, 2412161 (2025).
37. Zhang B. a 15 spoluautorů: *Nat. Commun.* **16**, 71 (2025).
38. Sui Y., Liu C., Masse R. C., Neale Z. G., Atif M., AlSalhi M., Cao G.: *Energy Stor. Mater.* **25**, 1 (2020).
39. Zheng J. a 15 spoluautorů: *Science* **366**, 645 (2019).
40. Han J., Mariani A., Varzi A., Passerini S.: *J. Power Sources* **485**, 229329 (2021).
41. Zhang C. a 13 spoluautorů: *Carbon Energy* **3**, 339 (2020).
42. Rampal N., Wang H.-W., Biriukov D., Brady A. B., Neufeind J. C., Předota M., Stack A. G.: *J. Mol. Liquids* **340**, 116898 (2021).
43. Hsieh Y. Y., Tuan H. Y.: *Energy Stor. Mater.* **68**, 103361 (2024).
44. Wei J., Zhang P., Sun J., Liu Y., Li F., Xu H., Ye R., Tie Z., Sun L., Jin Z.: *Chem. Soc. Rev.* **53**, 10335 (2024).
45. Kavan L., Zukalová M., Exnar I., Zakeeruddin S. M., Grätzel M.: *Electrochem. Commun.* **11**, 2137 (2009).
46. Wang Y., Guo B., Duan S., Zhang Y.: *J. Power Sources* **655**, 237974 (2025).
47. Kavan L., Supíňková T., Mansfeldová V., Zukalová M., Živcová Vlčková Z., Eickemeyer F. T., Graetzel M.: *Electrochim. Acta* **558**, 148513 (2026).
48. Liu S. a 11 spoluautorů: *Batteries* **11**, 171 (2025).
49. Yin W., Xu H., Liu J.: *Adv. Funct. Mater.* **36**, e12784 (2025).
50. Xu Z., Zhang Y., Gou W., Liu M., Sun Y., Han X., Sun W., Li C.: *Chem. Commun.* **58**, 8145 (2022).
51. Patel D., Sharma A. K.: *Energy Fuels* **37**, 10897 (2023).
52. Schäfer A. W., Barrett S. R. H., Doyme K., Dray L. M., Gnadl A. R., Self R., O'Sullivan A., Synodinos A. P., Torija A. J.: *Nat. Energy* **4**, 160 (2018).

L. Kavan (*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry of the CAS, Prague, Czech Republic*):
Superconcentrated Electrolyte Solutions for Safer Batteries

Superconcentrated aqueous electrolyte solutions (water-in-salt, WiSE) exhibit structural and physicochemical characteristics similar to those of ionic liquids. Owing to the high salt content and the near absence of free water molecules, they expand the electrochemical stability window, shift redox potentials, and suppress parasitic processes such as gas evolution, corrosion, and dendrite formation during metal deposition. Batteries employing WiSE are inherently safer than conventional lithium-ion batteries, as they eliminate flammable organic solvents. Current research is focused on the development of novel electrolyte materials and the optimization of existing systems to enhance operating voltage, charge capacity, and long-term cycling stability. The importance of this research is emphasized by the growing demand for high-performance and safe energy storage technologies in electromobility, renewable energy sources, and consumer electronics.

Full text English translation is available in the on-line version.

Keywords: Li-batteries, Zn-batteries, electrolyte solutions, water-in-salt

Acknowledgments

This work was supported by the project "Energy Conversion and Storage", Reg. No. CZ.02.01.01/00/22_008/0004617, funded by OP JAK under the Cutting-Edge Research Call; the ANGeLiC project funded by the EU Horizon Europe program, grant No. 101202842; and the SUNFLOWERS project No. 09I02-03-V01-00022, funded by the EU through the NextGenerationEU Recovery and Resilience Plan of Slovakia.



Užití tohoto díla se řídí mezinárodní licencí Creative Commons Attribution License 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.cs>), která umožňuje neomezené využití, distribuci a kopírování díla pomocí jakéhokoliv média, za podmínky řádného uvedení názvu díla, autorů, zdroje a licence.