

# Natrij ionske baterije: princip rada, građa baterije, degradacija elektrodnih materijala i svojstva baterije

---

**Zorić, Kristian**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2024**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:228512>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-12-19**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku – Odjel za kemiju  
Sveučilišni prijediplomski studij Kemija

Kristian Zorić

**Natrij ionske baterije: princip rada, građa  
baterije, degradacija elektrodnih materijala i  
svojstva baterije**

Završni rad

Osijek, 2024.

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku – Odjel za kemiju  
Sveučilišni prijediplomski studij Kemija

Kristian Zorić

**Natrij ionske baterije: princip rada, građa  
baterije, degradacija elektrodnih materijala i  
svojstva baterije**

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Aleksandar Sečenji

Osijek, 2024.

Naziv sveučilišta: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku – Odjel za kemiju

Naziv studija: Sveučilišni prijediplomski studij Kemija

Znanstveno područje: Prirodne znanosti

Znanstveno polje: Kemija

Znanstvena grana: Fizikalna kemija

## NATRIJ IONSKE BATERIJE: PRINCIP RADA, GRAĐA BATERIJE, DEGRADACIJA ELEKTRODNIH MATERIJALA I SVOJSTAVA BATERIJE

KRISTIAN ZORIĆ

**Rad je izrađen na:** Sveučilištu u Osijeku – Odjel za kemiju

**Mentor:** doc. dr. sc. Aleksandar Sečenji

**Sažetak:** Globalne promjene uzrokovane ljudskom djelatnošću pridonose hitnosti istraživanja novih oblika pohrane energije. Prvi korak je bio izum litij-ionske baterije no zbog nedostupnosti resursa i složenog procesa proizvodnje započeto je istraživanje natrij-ionskih baterija. Natrij-ionske baterije se mogu podijeliti na polučelijske i ćelijske sustave te je glavna razlika između tih sustava donor  $\text{Na}^+$  iona. Vrste natrij-ionskih baterija koje se istražuju su baterije na bazi oksida prijelaznih metala, polianiona, analoga prusko plave te natrij-sumporna baterija. Glavni problem natrij-ionskih baterija jest nedostatna količina  $\text{Na}^+$  iona što uzrokuje lošu elektrokemijsku učinkovitost i taloženje natrijevih iona na anodi što smanjuje ciklički vijek. Neke od strategija poboljšanja su modifikacija elektrodnih materijala, optimizacija elektrolita, nadopuna natrija i još neke metode poput upotrebe veziva. Važno je istaknuti i komercijalnu ulogu natrijevih baterija, koja bi u budućnosti mogla zasjeniti litij-ionske baterije po svim karakteristikama uz manje cijene i jednostavniji proces proizvodnje.

**Ključne riječi:** *natrij-ionska baterija, degradacija natrij-ionske baterije, mehanizmi natrij-ionske baterije.*

**Jezik izvornika:** hrvatski jezik

**Završni rad obuhvaća:** 25 stranica, 2 slika, 0 tablica, 21 literaturnih navoda, 0 priloga

**Rad prihvaćen:** 5. 7. 2024.

**Stručno povjerenstvo za ocjenu rada:**

1. izv. prof. dr. sc. Mirela Samardžić
2. doc. dr. sc. Aleksandar Sečenji
3. doc. dr. sc. Mateja Budetić
4. izv. prof. dr. sc. Marija Jozanović

**Rad je pohranjen:** Knjižnica Odjela za kemiju, Kuhačeva 20, 31000 Osijek  
Repozitorij Odjela za kemiju, Osijek

University Name: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek – Department of Chemistry**

Name of study programme: **University Undergraduate study programme in Chemistry**

**Scientific area:** Natural sciences

**Scientific field:** Chemistry

**Scientific branch:** Physical chemistry

**SODIUM-ION BATTERIES: WORKING PRINCIPLE, BATTERY CONSTRUCTION, ELECTRODE MATERIAL DEGRADATION, AND BATTERY PROPERTIES**

**KRISTIAN ZORIĆ**

**The paper was created on:** Department of Chemistry

**Supervisor:** Aleksandar Sečenji, PhD, assistant prof.

**Abstract:** Global changes caused by human activity contribute to the urgency of researching new forms of energy storage. The first step was the invention of the lithium-ion battery but due to resource unavailability and the complex manufacturing process, research into sodium-ion batteries has begun. Sodium-ion batteries can be divided into half-cell and full-cell systems, with the main difference between these systems being the donor of  $\text{Na}^+$  ions. Types of sodium-ion batteries being researched include transition metal oxide-based batteries, polyanion-based batteries, prussian blue analogs, and sodium-sulfur batteries. The main problem with sodium-ion batteries is the insufficient amount of  $\text{Na}^+$  ions which causes poor electrochemical efficiency and the deposition of sodium ions on the anode, reducing the cycle life. Some improvement strategies include electrode material modification, electrolyte optimization, sodium supplementation and other methods such as the use of binders. It is also important to highlight the commercial role of sodium-ion batteries which could potentially outshine lithium-ion batteries in all characteristics in the future at lower costs and with a simpler manufacturing process.

**Keywords:** *sodium-ion battery, sodium-ion battery degradation, sodium-ion battery mechanism of operation.*

**Original language:** Croatian language

**Thesis includes:** 25 pages, 2 figures, 0 tables, 21 references and 0 attachment

**Thesis accepted:** 5. 7. 2024.

**Reviewers:**

1. Mirela Samardžić, PhD, associate prof.
2. Aleksandar Sečenji, PhD, assistant prof.
3. Mateja Budetić, PhD, assistant prof.
4. Marija Jozanović, PhD, associate prof.

**Thesis deposited in:** Library of the Department of Chemistry, Ulica Franje Kuhača 20, Osijek,

Repository of the Department of Chemistry, Osijek

# SADRŽAJ

1. Uvod .....	1
2. Vrste električnih članaka .....	2
2.1 Polučelijske i ćelijske baterije.....	4
3. Princip rada natrij-ionske baterije.....	7
4. Katodni materijali .....	8
4.1 Baterije na bazi oksida tranzicijskih metala.....	8
4.2 Baterije na bazi polianiona.....	10
4.3 Baterije na bazi analoga prusko plave.....	11
4.4 Natrij-sumporne baterije .....	12
5. Strategije poboljšanja .....	13
5.1. Modifikacija elektrodnih materijala.....	13
5.1.1 Strategije za okside prijelaznih metala .....	14
5.1.2 Strategije za polianionske spojeve.....	15
5.1.3 Strategije za analoge prusko plave .....	16
5.2 Optimizacija elektrolita.....	17
5.3 Nadopuna natrija .....	18
5.3.1 Metoda prijenatifikacije .....	18
5.3.2 Žrtveni agens .....	18
5.4 Ostale strategije.....	19
6. Komercijalizacija.....	20
7. Zaključak .....	22
8. Popis Literature .....	23

## 1. UVOD

Globalno zatopljenje i brojne promjene koje ono nosi pojačavaju potrebu za istraživanjem novih tehnologija za proizvodnju i skladištenje električne energije. Fosilna goriva su glavni izvor energije na Zemlji i nemoguće ih je u potpunosti zamijeniti. Potrebna je sinergija između obnovljivih i neobnovljivih izvora energije. Prvi korak prema tome je bila litij-ionska baterija. Ona je uvela revoluciju u svijetu elektronike i pohrane energije no njezini nedostaci su ubrzo postali očiti. Mala količina resursa potrebnih za njenu izgradnju, veliko zagađenje te složeno i skupo recikliranje samo su neki od tih problema. Kako bi se ti problemi riješili, započeta su istraživanja u novom smjeru. Tako je nastala natrij-ionska baterija. Prvu natrijevu bateriju su izradili Kummer i Weber i to je bila natrij-sumpor (Na-S) baterija. S obzirom na uvjete rada koje je ta baterija zahtijevala, njezina proizvodnja nije zaživjela [1]. S obzirom da natrij-ionske baterije funkcioniraju na isti način kao i litij-ionske (princip ljujljajuće stolice), kroz naredna desetljeća razvoj natrijevih baterija doživljava procvat te u sadašnjosti postoje mnoge natrijeve baterije koje pokazuju obećavajuće rezultate [1]. Bez obzira na veću atomsku masu, veličinu iona i viši standardni potencijal natrijevih iona u odnosu na litijeve ione, obilje natrija u zemljinoj kori, niska cijena i stabilni lanac proizvodnje olakšavaju daljnji razvoj natrij-ionskih baterija [1].

## 2. VRSTE ELEKTRIČNIH ČLANAKA

Električni članak (ćelija) je pretvornik nekog oblika energiju u električnu energiju. Kad se govori o pretvorbi kemijske energije u električnu, postoje galvanski članak (primarni članak), akumulator (sekundarni članak) i gorivni članak. Za pretvorbu energije zračenja u električnu energiju koriste se svjetlosni i toplinski članak [2].

Galvanski članak jest električni članak koji se sastoji od dva različita metala između kojih se nalazi elektrolit. Najjednostavniji primjer galvanskog članka je Voltin članak koji se sastoji od dva štapa (bakreni i cinčani) uronjena u vodenu otopinu sumporne kiseline [3]. Elektrolit je vodena otopina sumporne kiseline ili natrijevog klorida. Elektrolit postoji u obliku  $2\text{H}^+$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ . Cink koji je viši u elektrokemijskom nizu od bakra i vodika, oksidira se u cinkove katione ( $\text{Zn}^{2+}$ ) i stvara elektrone koji se kreću prema bakrenoj elektrodi. Pozitivno nabijeni vodikovi ioni (protoni) hvataju elektrone s bakrene elektrode, stvarajući mjehuriće plinovitog vodika,  $\text{H}_2$ . To čini cinkovu šipku negativnom elektrodom, a bakrenu šipku pozitivnom elektrodom [4]. Kao elektrolit može poslužiti bilo koji spoj koji u otopini ili rastaljenom stanju sadrži ili stvara pokretljive ione koji mogu nositi električni naboj. Neki od primjera galvanskih članaka su već spomenut Voltin članak, Leclancheov članak, Westonova ćelija, živine te manganove ćelije. Najvažnija značajka (i nedostatak) galvanskog članka jest činjenica da je elektrokemijski proces koji se odvija u galvanskom članku ireverzibilan, dakle radi se o ćeliji koja se ne može ponovno napuniti, tzv. primarnom članku [3].

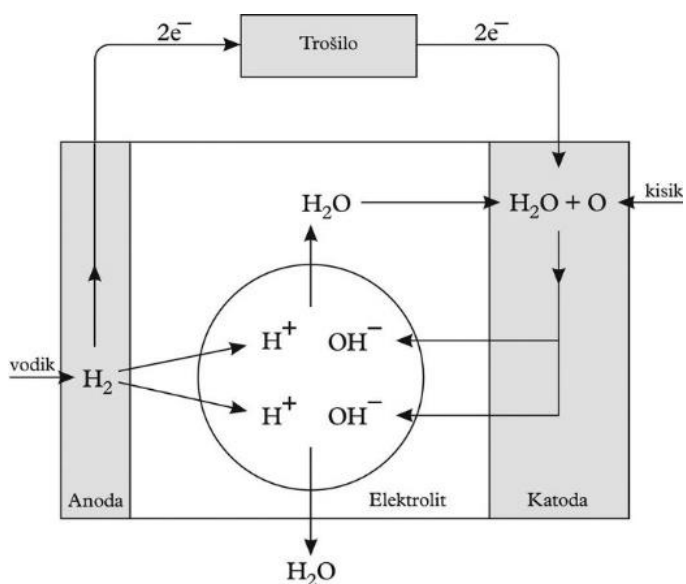
Akumulator je druga vrsta električnog članka. Za razliku od galvanskog članka, on se može ponovno napuniti te se još naziva sekundarni članak. U akumulatoru se električna energija pretvara u kemijsku (punjenje akumulatora) i zatim se pohranjena kemijska energija može pretvoriti u električnu energiju pri spajanju na trošilo. Prvi akumulator je izumio Gaston Plante 1859. godine. Razvoj akumulatora usmjeren je prema povećanju specifičnog kapaciteta, broja mogućih punjenja i pražnjenja te najveće dopuštene struje pražnjenja. U široj primjeni se koriste olovni, alkalijski akumulatori, akumulatori s čvrstim elektrolitom te s organskim tekućinama i polimerima. Na najjednostavnijem primjeru se može pokazati princip djelovanja akumulatora. Olovni akumulator se sastoji od dvije olovne ploče (elektrode) koje su uronjene u vodenu otopinu sumporne kiseline (elektrolit). Olovne ploče se u kiselini prevlače sa slojem olovnog sulfata na površini. Kod punjenja, olovni sulfat na anodi se reducira u olovo(IV) oksid ( $\text{PbO}_2$ ), a na katodi se reducira u metalno olovo. Punjenje



akumulatora traje sve dok se na elektrodama ne potroši sav olovni sulfat. Ako se tada ne prekine dovođenje električne struje dolazi do elektrolize vode (i oslobađanja kisika i vodika). Ako se na akumulator priključi trošilo, odvija se ista reakcija samo u obrnutom smjeru te u akumulatoru teče struja u smjeru suprotnom od smjera tijekom punjenja [5]. Ukupna se reakcija može prikazati jednadžbom 1:



Gorivni članak je elektrokemijski uređaj za direktnu pretvorbu kemijske energije u električnu bez prethodne pretvorbe u toplinsku energiju. On se sastoji od dvije elektrode koje su odvojene elektrolitom (Slika 1.). Radi se o poroznim elektrodama koje su prevučene slojem katalizatora od plemenitih kovina (platina, paladij) te su propusne za ione. Kao elektrolit se mogu koristiti mineralne kiseline, kalijeva lužina, karbonatna i kloridna talina itd. Na anodu se dovodi gorivo koje će se oksidirati a na katodu oksidans. Pri oksidaciji na anodi, gorivo stvara pozitivne ione i oslobađa elektrone. Elektroni se zatim s anode odvođe vanjskim vodičem preko trošila do katode. Na njoj se uz nastajanje negativnih iona oksidans reducira elektronima koji potječu s anode. Na taj način se anioni i kationi spajaju i nastali se produkt odvođi iz članka. Naziv gorivni članak potječe od činjenice da je konačni produkt reakcije isti kao da je gorivo izgorjelo u oksidansu uz izravnu pretvorbu kemijske energije u toplinsku [6].



**Slika 1.** Shema rada gorivnog članka [6]

## 2.1 Polučelijske i ćelijske baterije

Elektrokatalitička istraživanja materijala za elektrode mogu se podijeliti u dvije skupine: ćelijske i polučelijske sustave [7]. Značajke koje razlikuju ove dvije skupine su: donori Na<sup>+</sup> iona, usklađivanje kapaciteta, indikatori procjene i još nekoliko razlika.

Glavna razlika između ćelijskih i polučelijskih sustava jest donor Na<sup>+</sup> iona. Donor Na<sup>+</sup> iona kod polučelijskih sustava je najčešće natrijeva folija (Slika 2.) koja osigurava dovoljnu količinu iona za kontinuiranu reakciju i obnavlja iskorištene Na<sup>+</sup> ione potrošene stvaranjem međufaze čvrstog elektrolita i međureakcija između elektrolita i elektrode [1]. S druge strane, kod ćelijskih sustava uobičajen je nedostatak Na<sup>+</sup> iona zbog katode. Uz to, zbog natrijeve visoke reaktivnosti i niske temperature taljenja postoje i problemi vezani uz sigurnost tih sustava. Katoda, koja je glavni izvor natrijevih iona kod ćelijskih sustava (Slika 2.), je ograničena nedovoljnom količinom natrijevih iona što onemogućuje njenu mogućnost stvaranja reverzibilnih natrijevih iona koji će se koristiti u kontinuiranom ciklusu punjenja i pražnjenja. To uzrokuje lošu elektrokemijsku učinkovitost i mali reverzibilni kapacitet [1].

Druga bitna značajka je podešavanje kapaciteta. Kod polučelijskih sustava, podešavanje kapaciteta nije obavezno jer je natrij na strani anode pretežno u suvišku. S druge strane, podešavanje kapaciteta za anodu i katodu kod ćelijskih sustava je značajna stavka, iz razloga što oni mogu postići najveću učinkovitost samo ako su kapaciteti za anodu i katodu usklađeni [1]. Odnos masa-kapacitet između anode i katode se može prikazati jednadžbom 2:

$$\lambda = \frac{m^+}{m^-} = \frac{C^-}{C^+} \quad (2)$$

gdje  $\lambda$  predstavlja koeficijent omjera mase katode i anode,  $m^+$  i  $m^-$  mase elektroda, te  $C^+$  i  $C^-$  teoretske kapacitete pozitivnog i negativnog aktivnog materijala [1].

Kako bi se osiguralo usklađivanje kapaciteta na elektrodama, mora se razmotriti početna Coulombova efikasnost (PCE) (engl. *initial Coulombic efficiency*, ICE) kao ključni čimbenik elektroda. U standardnom sustavu natrijeve baterije (ćelijski sustav), PCE se koristi za mjerenje sposobnosti reverzibilne migracije natrijevih iona iz skladišta u prvom ciklusu punjenje/pražnjenje što je ključni parametar za anodne materijale natrijevih baterija. Niska PCE proizlazi iz ireverzibilnog zarobljavanja natrijevih iona u matrici tvrdog ugljika (HC) ili zbog formacije sloja međufaze čvrstog stanja. Za polučelijske sustave, važnost PCE-

e je manja jer je anoda u tom sustavu natrij u elementarnom stanju koji može osigurati dovoljnu količinu natrijevih iona matrici HC-a tijekom procesa pražnjenja. Kod ćelijskog sustava postoji određeni omjer materijala anode i katode kako bi se smanjila mogućnost problema uzrokovanih taloženjem natrija. Niska PCE HC-a bi potrošila ograničene zalihe natrija sa strane katode što uzrokuje nisku gustoću energije [8].

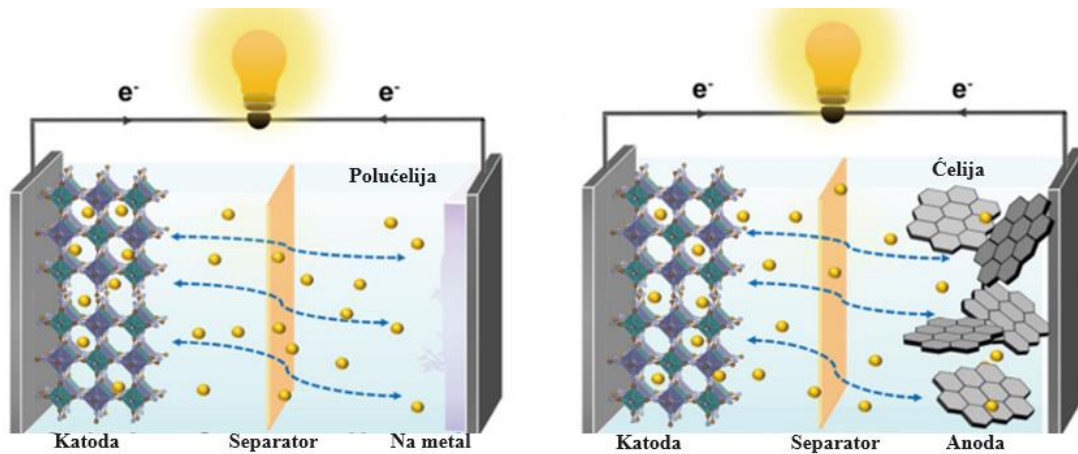
Kada je PCE katode ( $\eta_c$ ) veći od PCE-a anode ( $\eta_a$ ), kapacitet koji doprinosi katoda se može iskoristiti u potpunosti od strane anode u prvom procesu punjenja. Teoretski, u ovoj su situaciji kapaciteti anode i katode jednaki te dodatna anoda nije potrebna. Ukoliko je  $\eta_c$  manja od  $\eta_a$ , natrijevi ioni koji potječu s katode tijekom prvog punjenja se neće u potpunosti integrirati u strukturu anode, što uzrokuje taloženje natrija na površini anode što onemogućuje brzo punjenje i pražnjenje i povećava sigurnosni rizik. U tom slučaju je potrebna dodatna anoda. U većini situacija, anoda je neznatno veća kako bi se osiguralo normalno funkcioniranje ćelijskog sustava uzimajući u obzir pogreške pri radu, točnost opreme i slično [1].

Većina polućelijskih sustava ovisi isključivo o elektrokemijskim performansama jedne komponente (anode, katode ili elektrolita) u smislu pokazatelja kao što su unutarnji otpor, specifični kapacitet i ciklički vijek. U slučaju ćelijskih sustava ukupna izvedba može biti važnija. Osim već spomenutih pokazatelja procjene, trošak, radna temperatura, skladištenje i sigurnost također su ključni pokazatelji pri procjeni ćelijskih sustava. Kapacitet i cikličnost mogu izravno odrediti maksimalni radni vijek. Performanse skladištenja pokazuju koliko dugo se baterija može skladištiti. Volumetrijska energetska gustoća igra nezamjenjivu ulogu u predviđanju potencijalnih mjesta primjene natrijevih baterija sa ćelijskim sustavom [1].

Posebno je važno da se ćelijski sustavi moraju podvrgnuti raznim sigurnosnim testovima, uključujući prekomjerno punjenje, prekomjerno pražnjenje, kratke spojeve, gnječenje, teške udarce, probijanje oštrim predmetima, uranjanje i testove toplinske stabilnosti. Natrijeve baterije sa ćelijskim sustavom koje su prošle ove testove ne smiju gorjeti, eksplodirati ili curiti. Istraživanja toplinske stabilnosti dobila su znatnu pažnju u ovim sigurnosnim testovima jer je većina sigurnosnih incidenata popraćena toplinskim „*runaway*“ efektom u punim ćelijama [1].

Ostale značajke po kojima se razlikuju ćelijski i polućelijski sustavi su primjerice potreba za debljim mehaničkim brtvama kod ćelijskih sustava kako bi se održao visok unutrašnji tlak. Uz to, natrijeve anode (kod polućelijskih sustava) i ugljične anode (kod ćelijskih sustava)

pokazuju različite reakcije uslijed disocijacije iona prijelaznih metala tijekom ciklusa punjenja i pražnjenja. Ti ioni koji se talože na ugljičnim materijalima mogu poslužiti kao katalizator međureakcija, bez velikog utjecaja na natrijevu anodu što rezultira manjim brojem međureakcija i manjom potrošnjom natrijevih iona [1].



*Slika 2. Razlika između polućelijskog i ćelijskog sustava [1]*

### 3. PRINCIP RADA NATRIJ-IONSKE BATERIJE

Natrijeva baterija se sastoji od pozitivne elektrode (katoda) i negativne elektrode (anoda) koje su razdvojene separatorom i elektrolitom. Elektrolit sadrži natrijevu sol otopljenu u odgovarajućoj mješavini otapala te omogućuje prijenos natrijevih iona među elektrodama te je elektronički izoliran. Elektrolit mora osigurati nastajanje stabilnih interfaza na granici elektroda i elektrolita kako bi se spriječio raspad elektrolita pri visokim i niskim potencijalima. Sam elektrolit je u dodiru s nekoliko komponenti ćelije i mora biti u skladu s njima kako bi se osigurala najveća učinkovitost. Natrij-ionska baterija se obično sastavlja u ispražnjenom stanju. Pozitivna elektroda je izvor natrijevih iona i sadrži prenosive natrijeve ione, dok negativna elektroda ne sadrži natrij. Najčešće se za katodne materijale proučavaju oksidi prijelaznih metala i analozi prusko plave, dok se za anodne materijale proučava HC [9].

Tijekom početnog punjenja, električna energija se koristi za inicijaciju migracije elektrona s katode na anodu kroz vanjski strujni krug. Dok se to odvija, katoda oslobađa natrijeve ione u elektrolit kako bi se očuvala ravnoteža naboja. Natrijevi ioni se prenose do anode kroz elektrolite kako bi se ugradili u aktivni materijal. Prema tome se reakcije oksidacije (pozitivna elektroda) i redukcije (negativna elektroda) odvijaju na odgovarajućim elektrodama. Voltaža baterije se povećava njenim punjenjem. Najčešće korištene komponente elektrolita imaju ograničen raspon termodinamičke stabilnosti i raspadaju se na potencijalima iznad (katode) ili ispod (anode) njihove granice elektrokemijske stabilnosti. Kao posljedica raspada elektrolita, dolazi do formiranja međufaza koje izgrađuju produkti raspada na granici elektroda/elektrolit i to su međufaza katoda/elektrolit kod katode i međufaza čvrstog stanja kod anode. Nastanak tih međufaza je ključan za funkcioniranje baterije jer sprječavaju daljnju razgradnju elektrolita. Kako bi bile učinkovite, međufaze moraju biti elektronički izolirane ali moraju imati visoku sposobnost provođenja  $\text{Na}^+$  iona [9].

Dok se baterija puni, sve veći broj natrijevih iona se oslobađa s katode i pohranjuje se u anodu putem adsorpcije i mehanizama interkalacije. Stoga se voltaža ćelije postupno povećava dok se ne postigne određena voltaža. Tijekom pražnjenja, elektroni i natrijevi ioni se kreću u suprotnom smjeru, točnije od anode do katode. U tom slučaju, reakcija oksidacije se odvija na anodi, dok se reakcija redukcije odvija na katodi. Voltaža ćelije se smanjuje do

određene voltaže. U svakom ciklusu se natrijevi ioni tijekom punjenja gibaju s katode na anodu i obrnuto tijekom pražnjenja. Ključni čimbenici za velik broj ciklusa punjenje/pražnjenje su visoka reverzibilnost procesa pohrane natrijevih iona i visoka stabilnost elektrolita [9].

## 4. KATODNI MATERIJALI

Tri vrste natrij-ionskih baterija koje se temeljito istražuju zadnjih par godina su baterije na bazi oksida prijelaznih metala, gdje se katoda gradi od tih istih materijala, baterije na bazi polianiona gdje se koriste razni organski i anorganski kompleksni spojevi za izgradnju katode i baterije na bazi analoga prusko plave.

### 4.1 Baterije na bazi oksida tranzicijskih metala

Oksidi tranzicijskih metala postali su jedan od najperspektivnijih kandidata za katodne materijale natrij-ionskih baterija zbog njihovog visokog teorijskog kapaciteta, jednostavne metode sinteze, visoke ionske vodljivosti, ekološke prihvatljivosti i prikladnosti za industrijsku proizvodnju [10]. Međutim, postoji nekoliko ključnih problema:

1. transportna kinetika natrijevih iona je spora, što proizlazi iz problema kao što su kationsko uređenje, uređenje praznina natrijevih iona i uređenje naboja uzrokovano velikim ionskim radijusom natrijevih iona;
2. u elektrokemijskom procesu punjenja i pražnjenja, struktura se urušava i kapacitet brzo opada zbog problema kao što su nepovratna fazna tranzicija i otapanje iona prijelaznih metala;
3. stabilnost na zraku je slaba što nije pogodno za pripremu, skladištenje i transport materijala [10].

Tipične strategije istraživanja oksida prijelaznih metala usmjerene na poboljšanje odgovarajućih fizikalnih i kemijskih svojstava uključuju:

1. dopiranje elemenata. Ova metoda obično uključuje dopiranje metalima i nemetalima, što poboljšava intrinzična elektronička/ionska svojstva elektroda i svojstva baterije;
2. supstituciju elemenata. Ova metoda može ojačati inherentnu rešetkastu strukturu zamjenom određenog udjela iona kako bi se suzbila strukturna distorzija i poboljšala transportna kinetika natrijevih iona;

3. premazivanje. Površina materijala se modificira fizičkim i kemijskim premazivanjem kako bi se poboljšale karakteristike prijenosa elektrona/ion, stabilnost na zraku i stabilnost sučelja [10].

Jedan od načina rješavanja problema ovog tipa baterija je sinteza određenih mikrostruktura. Sporo odvijanje kinetike jedan je od glavnih problema u primjeni visokoučinkovitih katoda s natrijevim ionima ugrađenim u strukturu oksida (SLOC). SLOC s različitim specifičnim mikrostrukturama može učinkovito poboljšati svoju elektrokemijsku kinetiku, stabilne cikličke performanse i izvrsne brzinske performanse (brzina kojom se električna struja (ioni) može kretati kroz bateriju). Među svim vrstama mikroskopskih morfologija, mikrosferska struktura ne samo da može poboljšati volumetrijsku energetska gustoću povećanjem visoke zapremine nasipne gustoće, već također može ubrzati kretanje iona skraćivanjem difuzijskih putanja prijenosa elektrona/Na<sup>+</sup> [10].

Yu i suradnici [11] su razvili jednostavnu strategiju za sintezu uniformnih P2-Na<sub>0.7</sub>CoO<sub>2</sub> mikrosfera s vrhunskim performansama. Putem skenirajuće elektronske mikroskopije s emisijom polja, rendgenske difrakcije i drugih metoda karakterizacije, može se uočiti da CoCO<sub>3</sub> mikrosfere i Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mikrosfere pokazuju dobru strukturnu stabilnost nakon žarenja na zraku.

Sun i suradnici [12] su koristili jednostavnu hidrotermalnu metodu za sintezu sferičnog prekursora nikal-mangan-kobalt (NMC) karbonata koji je naknadno pomiješan s Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> za natrijizaciju i dobili su P2-Na<sub>0.66</sub>(Ni<sub>0.13</sub>Mn<sub>0.54</sub>Co<sub>0.13</sub>)O<sub>2</sub> (Na-NMC) sfere. Na-NMC ima uniformnu morfologiju, visoku volumetrijsku energetska gustoću i može održavati izvrstan broj ciklusa punjenja/pražnjenja na visokom graničnom naponu od 4,7 V (nakon 150 ciklusa pri 1 C u rasponu napona od 2 do 4,7 V, stopa zadržavanja kapaciteta iznosi do 90 %).

U usporedbi s konvencionalnim dizajnom mikrosferske morfologije, nova vrsta dizajna mikrosferske morfologije, poput nekih novih struktura koncentracijskog gradijenta, može donijeti bolje performanse za SLOC. Osim toga, radijalno raspoređena duga stupičasta struktura pomoći će smanjiti kontaktno područje između elektrode i elektrolita čime se smanjuje gubitak aktivnih materijala. Ova nova struktura koncentracijskog gradijenta može istovremeno pružiti visok kapacitet, izvanredno zadržavanje i brzinske performanse kao i toplinsku stabilnost [10].

Godine 2015., Hwang i suradnici [13] predložili su radijalno poravnatu hijerarhijsku kolumnarnu strukturu u sferičnim česticama čiji kemijski sastav počinje od unutarnjeg kraja strukture ( $\text{Na}[\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.23}]\text{O}_2$ ) do vanjskog kraja ( $\text{Na}[\text{Ni}_{0.58}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.36}]\text{O}_2$ ). Redoks reakcija  $\text{Ni}^{2+/3+/4+}$  posebno doprinosi poboljšanju kapaciteta baterije.

## 4.2 Baterije na bazi polianiona

Oksidi prijelaznih metala koji sadrže natrij obično imaju visoku energetska gustoću iako njihova slaba stabilnost ciklusa punjenja/pražnjenja i sigurnosni rizici uzrokovani nastajanjem kisika pri visokim naponima i dalje predstavljaju prepreke za njihovu praktičnu upotrebu. U slučaju polianiona, gore navedeni problemi (tj. loše performanse ciklusa punjenja/pražnjenja i sigurnosni rizici) mogu se ublažiti zbog njihove jedinstvene strukture i svojstava kako slijedi:

1. otvorene strukture (engl. *open frameworks*) mogu pružiti velike kanale za transport iona;
2. prisutnost visoko elektronegativnih anionskih grupa u okvirima može poboljšati radni potencijal (do 4 V u odnosu na  $\text{Na}^+/\text{Na}$ );
3. jake kovalentne veze u trodimenzionalnoj mreži promiču visoku strukturnu i toplinsku stabilnost [1].

Polianioni se stoga smatraju jednim od najpoželjnijih katodnih materijala za natrij-ionske baterije. Fosfati, pirofosfati, sulfati, silikati, borati i miješane polianionske soli su uobičajeni polianionski katodni materijali. Olivin-tip  $\text{NaFePO}_4$  s najvišim teorijskim kapacitetom od  $154 \text{ mAh g}^{-1}$  među svim polianionima prvi je put sastavljen sa Sn-C anodom za izradu ćelijskih natrijevih baterija. Postignut je visoki kapacitet od  $145 \text{ mAh g}^{-1}$  (na temelju katode), ali ova  $\text{NaFePO}_4/\text{Sn-C}$  ćelijska natrijeva baterija nije pokazala očekivane stabilne cikličke osobine zbog volumetrijskog naprezanja anode i nestabilne  $\text{NaFePO}_4$  faze [1]. Osim toga,  $\text{NaFePO}_4$  je teško pripremiti tradicionalnom kemijskom sintezom. Može se dobiti samo elektrokemijskom evolucijom  $\text{LiFePO}_4$ , što možda nije prikladno za komercijalnu proizvodnju [1].

Fluorofosfati, bitna komponenta miješanih polianiona, imaju visok prosječan izlazni napon zbog induktivnog učinka F atoma. Njihovi teorijski kapaciteti mogu doseći  $130 \text{ mAh g}^{-1}$  unutar odgovarajućeg radnog prozora [1]. Godine 2015., Liu i suradnici [14] su pripremili nanokompozit s jezgrom/dvostrukom ljuskom strukture  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3\text{C}$  (označen kao



$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3\text{CD}$ ). Kada su  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3\text{CD}$  katoda i  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3\text{C}$  anoda spojene u ćelijsku natrijevu bateriju, postignute su izvrsne elektrokemijske performanse uređaja uključujući dug životni vijek i dobre brzinske performanse. Nakon toga, istraživana je utjecaj polimorfizma ugljika na ćelijske natrijeve baterije temeljene na  $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ . Utvrđeno je da je ćelijska natrijeva baterija temeljena na  $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ -MWCNT (gdje MWCNT označava višestijenične ugljikove nanocijevi) i  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ -MWCNT pokazala najstabilnije cikličke performanse, što ukazuje da je MWCNT učinkovitiji kao primarna elektroda za ćelijske natrijeve baterije od drugih oblika ugljika korištenih ranije. Iako su katode fluorofosfata pokazale visoke izlazne napone (3,6 – 3,9 V), kada su bile spojene s anodama na bazi titana, problem niskog radnog napona i dalje nije mogao biti prevladan.

### 4.3 Baterije na bazi analoga prusko plave

Oksidi prijelaznih metala i polianioni koji sadrže natrijeve ione su se dobro pokazali u ćelijskim natrijevim baterijama ali njihova sinteza uglavnom ovisi o kalcinaciji na visokim temperaturama, što bi na kraju moglo dovesti do povećanih troškova i ograničene komercijalizacije. Pruska plava (PB,  $\text{FeFe}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) i njezini analozi (PBA) se obično pripremaju u vodenom okruženju bez ikakve kalcinacije na visokim temperaturama. Proces sinteze je ekološki prihvatljiv, bez opasnih tvari. Osim toga, njihova jedinstvena strukturna svojstva, poput arhitektura otvorenih okvira, obilnih redoks-aktivnih mjesta, snažne strukturne stabilnosti i kratkih difuzijskih putanja iona, također su korisna za pohranu energije. Stoga se PBA-e smatraju obećavajućim kandidatima za katode u natrijevim baterijama [1].

PBA-e s jednim elektrokemijski inertnim centrom  $M_1$  ( $M_1 = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ , itd.) i jednim redoks-aktivnim  $M_2$  centrom (gdje je  $M_2$  obično Fe) obično pokazuju izvanrednu cikličku stabilnost te su korištene kao katode u stabilnim ćelijskim natrijevim baterijama. Godine 2014. Yang i suradnici [15] izradili su uređaj  $\text{Na}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6//\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  koji je pokazao dugoročne cikličke performanse i visoku brzinsku učinkovitost. Međutim, ova konfiguracija temeljena na vodi pokazala je radni napon od samo 1,4 V i specifičnu energiju od  $48 \text{ Wh kg}^{-1}$ . S obzirom na ograničeni radni napon vodenih sustava i niski kapacitet jednostrukih elektronskih PBA-a, dvostruki elektronski PBA-i također su korišteni kao katode u organskim ćelijskim natrijevim baterijama.

Godine 2020. sintetiziran je  $\text{Na}_{1.6}\text{Mn}_{0.75}(\text{Mn})_{0.25}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 1.57\text{H}_2\text{O}$  koristeći snažan kelacijski agens dinatrij etilendiamintetraoctenu kiselinu (EDTA) i testirane su njegove elektrokemijske performanse kao katode (označene kao EDTA-NMF). Pripremljena je ćelija temeljena na EDTA-NMF katodi i  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  anodi u organskom elektrolitu. Nažalost, postignut je izlazni napon od samo  $\sim 1,5$  V, što se pripisuje visokom redoks potencijalu  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  anode. Ograničeni radni napon dovest će do niske energetske gustoće, što je suprotno cilju izrade ćelijskih natrijevih baterija visoke energetske gustoće [1].

#### 4.4 Natrij-sumporne baterije

Sumpor je privlačan elektrodni materijal za sustave baterija nove generacije zbog svojih obilnih resursa i visokih teorijskih kapaciteta ( $1672 \text{ mAh g}^{-1}$ ). Općenito, elektrokemijska redukcija sumpora u alkalnim metalno-sumpornim baterijama je proces prijenosa 16 elektrona, koji uključuje prijelaz iz čvrstog u tekuće stanje iz S8 prstenastih molekula u dugolančane polisulfide, a zatim u kratkolančane sulfide. Međutim, spora konverzijska kinetika i efekti "*shuttlinga*" polisulfida dovode do niskog kapaciteta i brzog opadanja kapaciteta, što rezultira niskom gustoćom energije i snage u praktičnoj primjeni. Osim toga, izolacijska priroda sumpora dodatno pogoršava sporu reaktivnost konverzije. Natrij-sumporne baterije na sobnoj temperaturi (RT-Na/S) jedan su od najperspektivnijih sustava za niske troškove i visoke gustoće energije zbog obilja i visokog teorijskog kapaciteta natrija i sumpora [16].

Eksperimentalni i računalni rezultati uključujući rendgensku apsorpcijsku spektroskopiju, *in situ* sinkrotronsku rendgensku difrakciju i izračune teorijske gustoće otkrivaju da molibden na atomskoj razini u ovom integriranom dvostrukom aktivnom mjestu tvori delokalizirani elektronski sustav, koji bi mogao poboljšati reaktivnost sumpora i reverzibilnost reakcije S i Na, uvelike ublažavajući *shuttle* efekt. Rezultati ne samo da pružaju učinkovitu strategiju za izradu dvostrukih katoda visokih performansi, već i produbljuju razumijevanje njihovih mehanizama poboljšanja na atomskoj razini [17].

## 5. STRATEGIJE POBOLJŠANJA

Postignuti su neki osnovni teorijski napreci za ćelijske natrijeve baterije te su brojne tvrtke usmjerile svoju pozornost na njih kao što je opisano u uvodnom dijelu. Međutim, niz problema kao što su relativno niska specifična energija, loša početna učinkovitost (CE), onečišćenje okoliša i slično i dalje ometaju njihov razvoj. Sljedeće strategije modifikacije su predložene za rješavanje spomenutih problema: modifikacija elektroda, dizajn elektrolita, kompenzacija natrija i optimizacija veziva i separatora [1].

### 5.1. Modifikacija elektrodnih materijala

Elektrode, posebno katode, izravno određuju specifični kapacitet i napon ćelija natrijevih baterija što može dodatno utjecati na energetska gustoću uređaja s punom ćelijom. Stoga je optimizacija katodnih materijala postala ključna za ubrzavanje komercijalizacije ćelijskih natrijevih baterija [1].

Polianioni obično imaju nisku elektronsku vodljivost i specifični kapacitet te osjetljivost na vlagu, ali mogu sadržavati vrijedni i toksični element vanadij(V). U slučaju oksida prijelaznih metala, osjetljivost na okoliš, loša ciklička stabilnost i velika fazna distorzija tijekom procesa punjenja/pražnjenja su glavni nedostaci. Brojne praznine, nekontrolirana međuprostorna voda i nezadovoljavajuća vodljivost mogli bi ometati komercijalizaciju analoga prusko plave [1].

Napravljeni su mnogi pokušaji za optimizaciju ove tri vrste katodnih materijala na sljedeće načine: kontrola elemenata, strukturno inženjerstvo, dizajn kompozita, modifikacija površine, regulacija kvalitete i slično. Zanimljivo je da neki natrijem siromašni katodni materijali još uvijek pokazuju prihvatljive elektrokemijske performanse u polućelijskim sustavima, budući da elementarni natrij može služiti kao izvor viška natrija. Ipak, sadržaj natrija u katodama određuje kapacitet i energetska gustoću ćelija, to jest, natrijem siromašne katode možda nisu prikladne za praktične svrhe. Neka osnovna teorijska istraživanja usmjerena na vrijedne metalne materijale mogu biti korisna za polućelijske sustave tipa kovanica. Međutim, ćelije, posebno ćelije u vrećici i cilindrične ćelije, zahtijevaju velike količine aktivnog materijala, što čini mineralne materijale temeljene na vrijednim metalima neprikladnima za praktične primjene. Kako bi se poboljšale elektrokemijske performanse

elektroda potrebno je više razmatranja praktičnih perspektiva (kao što su trošak, izvedivost u velikoj mjeri, onečišćenje i održivost) [1].

### 5.1.1 Strategije za okside prijelaznih metala

Oksidi prijelaznih metala koji sadrže natrij posjeduju visok specifični kapacitet, ali općenito imaju slabu stabilnost na zraku, ekstremne fazne prijelaze i ogromnu promjenu strukture tijekom (de)insercije  $\text{Na}^+$  iona, kao i nestabilan ciklički život. Metode koje uključuju supstituciju/dopiranje kationa, površinsku modifikaciju, dizajn kompozicije i strukturnu optimizaciju primijenjene su kako bi se prevladali navedeni nedostaci u ćelijskim natrijevim baterijama [1].

Godine 2014., Sun i suradnici [18] izvještavaju o slojevitom oksidu (tj. Li-dopiranom  $\text{Na}[\text{Li}_{0.05}(\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.50})_{0.95}]\text{O}_2$ ) konstruiranom uvođenjem litija u sloj prijelaznih metala. Ćelija s  $\text{Na}[\text{Li}_{0.05}(\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.50})_{0.95}]\text{O}_2$  kao katodom i HC kao anodom pokazala je obećavajuće cikličke karakteristike (76 % izvornog kapaciteta nakon 200 ciklusa), što se može pripisati stabilizaciji strukture nakon dopiranja litijem.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  i  $\text{Ti}^{4+}$  kationi također su uvedeni u kostur prijelaznog metala kako bi se regulirao raspored elemenata. U tim slučajevima dobiveni su proizvodi s poboljšanom otpornošću na vlagu i strukturnom stabilnošću.

Kasnije te godine Sun i suradnici [19] dizajnira O3-tip  $\text{Na}[\text{Ti}_{0.03}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})_{0.97}]\text{O}_2$  (označeno kao  $\text{Ti}_3\text{-Na-NCM622}$ ) dopiranjem s titanijem (Ti). Konstruirana  $\text{Ti}_3\text{-Na-NCM622//HC}$  ćelija u vrećici pokazala je izvanrednu zadržanost kapaciteta od 77 % nakon 400 ciklusa, što se uglavnom pripisuje poboljšanoj strukturnoj stabilnosti i fizičkoj čvrstoći nakon dopiranja s titanijem.

Površinsko premazivanje inertnim zaštitnim slojevima također se široko koristi za optimizaciju elektroda. Zaštitni sloj može učinkovito izolirati vlagu što je povoljno za skladištenje oksida prijelaznih metala te tako može smanjiti proizvodne troškove za skladištenje energije iz električne mreže na bazi ćelijskih natrijevih baterija. Osim toga, nuspojave između elektroda i elektrolita pri visokim potencijalima mogu se minimizirati površinskom modifikacijom. Nakon površinske modifikacije može se uspostaviti stabilno sučelje što je povoljno za poboljšanje cikličke stabilnosti. Zanimljivo je da se električna

vodljivost elektroda može poboljšati nakon premazivanja ugljikom što rezultira smanjenjem unutarnjeg otpora ćelijskih natrijevih baterija [1].

Pored svega navedenog, glomazna struktura često rezultira sporom kinetikom. Razumno oblikovanje i strukturalna regulacija pridonose poboljšanju kinetike  $\text{Na}^+$  iona i daljnjem poboljšanju elektrokemijskih performansi. Jedinstvene i ujednačene strukture aktivnih materijala poput šipki, listova i nanovlakana korisne su za postizanje superiorne disperzije te se time dobivaju elektrode koje se sastoje od gusto pakiranih nizova za ćelijske natrijeve baterije [1].

Općenito, dopiranje/zamjena elemenata i površinsko premazivanje su najproučavanije tehnike. Ekstremne fazne distorzije i otapanje iona prijelaznih metala uzrokovane Jahn-Teller (JT) efektom mogu se učinkovito suzbiti korištenjem gore navedenih strategija. Važno je napomenuti da površinska modifikacija ili dopiranje/zamjena metalnih elemenata obično uključuju inertne elemente, što rezultira nepoželjnim gubitkom kapaciteta [1].

### 5.1.2 Strategije za polianionske spojeve

Niska elektronska vodljivost polianiona može biti jedna od glavnih prepreka njihovoj komercijalizaciji, što rezultira lošim elektrokemijskim performansama u ćelijskim natrijevim baterijama. Među polianionima, tipični spojevi na bazi vanadija često se koriste u ćelijskim sustavima. Međutim, slabe performanse pri promjeni brzine i niska elektronska vodljivost polianiona nisu pogodni za primjenu na razini mreže. Različite tehnike uključujući strukturalno inženjerstvo, premazivanje provodnim materijalima i kontrolu elemenata predložene su kako bi se poboljšale njihove elektrokemijske osobine u ćelijskim sustavima [1].

Površinsko premazivanje/modifikacija je učinkovita metoda za povećanje elektronske vodljivosti polianiona i poboljšanje električnog kontakta između svih čestica. Uz to, sloj ugljika može inhibirati rast i agregaciju čestica polianiona. Ugljični materijali, uključujući kvantne točkice ugljika (CQD), ugljikove nanocijevi, reducirani grafen oksid i druge, često se koriste za poboljšanje vodljivosti materijala elektroda. CQD mogu skratiti putanje difuzije  $\text{Na}^+$  iona i poboljšati prijenos elektrona zahvaljujući visokoj disperziji i poboljšanoj elektronskoj vodljivosti. Kada je katoda  $\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}@CQD$  kombinirana s anodom od

HC za formiranje pune ćelije, ovaj sustav pokazao je relativno dobru performansu pri promjeni brzine [20].

Premazivanje ugljikom i procesi kompozitiranja obično uključuju strukturno inženjerstvo, posebno nano inženjerstvo. Strukturno oblikovanje može olakšati prijenos iona/elektrona zbog skraćenih transportnih kanala. Uvođenje obilnih i jeftinih metalnih elemenata poput Al i Cr u polianionske spojeve kako bi djelomično ili potpuno zamijenili rijetke elemente poput V i Co također je privuklo značajnu pažnju [1].

Kroz temeljita istraživanja o polianionskim spojevima, više napora treba usmjeriti na materijale polianiona koji sadrže obilne i jeftine elemente kako bi se u budućnosti dobile isplative ćelijske natrijeve baterije. Visokotemperaturna (obično preko 600 °C) obrada polianionskih spojeva, rezultira značajnom potrošnjom energije i značajno povećanim troškovima sinteze. Sulfati, posebno sulfati na bazi željeza, obećavajući su katodni materijali zbog svojih jeftinih sirovina i relativno niske temperature sinteriranja (ispod 400 °C) iako njihova osjetljivost na zrak i vlagu ograničava njihovu praktičnu primjenu [1].

### 5.1.3 Strategije za analoge prusko plave

Za razliku od oksida prijelaznih metala i polianionskih spojeva s visokom potrošnjom energije tijekom postupka sinteze, analozi prusko plave se obično mogu sintetizirati pri sobnoj temperaturi što dovodi do smanjenja troškova. Unatoč mnogim prednostima, općenito pate od nedostataka poput niske iskoristivosti kapaciteta, loše učinkovitosti, inferiorne brzinske izvedbe i nestabilnosti cikliranja. Ti nedostaci mogu biti povezani s prisutnošću praznina kod  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  skupina, rešetkastom vodom i lošom elektronskom vodljivošću. Detaljno, prekomjerni  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  defekti smanjit će broj redoks-centara, rezultirajući niskim sadržajem natrija u strukturi. Dodatno, praznine mogu uništiti integritet rešetke, dovodeći do distorzije rešetke i kolapsa strukture tijekom cikliranja. Dio intersticijske vode izlazi iz rešetke u elektrolit i pokreće sporedne reakcije, rezultirajući niskom početnom učinkovitošću i nezadovoljavajućom izvedbom cikliranja. Predloženi su sljedeći koncepti za poboljšanje analoga prusko plave: regulacija kvalitete, dizajn sastava, površinska modifikacija, kontrola morfologije, zamjena elemenata i tako dalje [1].

Kontrola sintetskog procesa omogućuje visokokvalitetni proizvod s malim brojem praznina  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  i malom količinom rešetkaste vode, čime se poboljšavaju elektrokemijska svojstva ćelijskih natrijevih baterija na bazi analoga prusko plave. Upotreba kelatnog aditiva

učinkovit je pristup za usporavanje brzine nukleacije analoga prusko plave, što rezultira potpunijom strukturom [1].

## 5.2 Optimizacija elektrolita

Kao most između pozitivnih i negativnih elektroda, elektrolit djeluje kao nositelj za ionski transport i bitna je komponenta u baterijama. Optimizacija elektrolita smatra se jednom od najefikasnijih metoda za poboljšanje elektrokemijskih performansi baterija. Stabilna međufaza između elektroda i elektrolita može se generirati modificiranjem elektrolita čime se inhibira korozija elektroda tijekom cikliranja. Tekući elektroliti trenutno su najrasprostranjeniji izbor za skladištenje energije iz električne mreže na bazi ćelijskih natrijevih baterija koji se mogu implementirati u bliskoj budućnosti. Stoga su istraživanja o temeljnim zahtjevima i strategijama modificiranja uglavnom usmjerena na tekuće ćelijske sustave [1].

Elektroliti se obično sastoje od otapala, rastvorenih soli i aditiva. Što se tiče otapala, otapala na bazi etera zauzimaju ključnu poziciju u ćelijskim sustavima zbog svoje idealne ionske provodljivosti, otpornosti na oksidaciju i velikih dielektričnih konstanti. Tipično, dva ili više otapala kombiniraju se u mješovitom otapalu, što može spojiti prednosti ovih otapala dok istovremeno neizbježno uključuje i njihove nedostatke. Stoga je kontrola proporcija različitih otapala ključna za postizanje visokih performansi ćelijskih sustava. Natrijeve soli s velikim anionima i slabom anion-kation asocijacijom uglavnom uključuju neorganske ( $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaPF}_6$  itd.) i organske natrijeve soli ( $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{Na}[(\text{FSO}_2)_2\text{N}]$ ,  $\text{Na}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ , itd.). Neki nedostaci (nestabilni filmovi međufaze čvrstog elektrolita, zapaljivost, itd.) uzrokovani otapalima ili natrijevim solima mogu se nadoknaditi upotrebom aditiva. Nekoliko aditiva može se dodati u elektrolit kako bi se olakšalo formiranje pasivacijskog sloja na površinama elektroda, smanjila zapaljivost elektrolita i inhibiralo prenapunjavanje [1].

## 5.3 Nadopuna natrija

Za razliku od polućelija, ograničena količina  $\text{Na}^+$  iona u ćelijskim sustavima uglavnom potječe iz katode koja sadrži natrij. Stvaranje filmova međufaze čvrstog elektrolita, razgradnja elektrolita i sporedne reakcije uzrokovat će teško nepovratno iscrpljivanje  $\text{Na}^+$  iona, što rezultira smanjenjem kapaciteta ćelijskih sustava. Dodatni  $\text{Na}^+$  ioni moraju se osigurati kako bi se nadoknadio njihov gubitak tijekom cikliranja. Tipične metode nadopunjavanja natrija uključuju ubacivanje viška natrijevih iona u ćeliju (uglavnom za anode) i dodatak natrijevog žrtvenog reagensa (engl. *sodium sacrificial agent*) [1].

### 5.3.1 Metoda prijenatifikacije

Prijenatifikacijska tehnologija može učinkovito nadopuniti gubitak aktivnog natrija. Osim toga, ova strategija može dovesti do sljedećih pozitivnih učinaka na ćelijske sustave: poboljšana početna učinkovitost, smanjen unutarnji otpor, suzbijanje pulverizacije i otpadanja anode, moguća generacija stabilnijeg sloja međufaze čvrstog elektrolita i tako dalje. Istraživači su istražili nekoliko tehnika za prijenatifikaciju. Tipično, elektrokemijska prijenatifikacija ostvaruje se cikliranjem ciljane elektrode u polućeliji s natrijevom folijom kao anodom [1].

Formiranje tankog sloja katoda-elektrolit međufaza/međufaza čvrstog stanja može spriječiti otapanje aktivnih materijala i taloženje nusprodukata na površini elektrode. Važno je napomenuti da se stupanj ove metode izravnog kontakta može samo grubo regulirati prilagođavanjem vremena kontakta i količine natrijevog metala pa precizna kontrola prijenatifikacije ovom metodom još uvijek nije moguća [1].

### 5.3.2 Žrtveni agens

Gornji spomenuti postupak prijenatifikacije neizbježno zahtijeva uključivanje visoko reaktivnog natrijevog metala. Ovaj proces uključuje stroge uvjete okoline (inertna i suha atmosfera), kao i povećane troškove i složenost što može biti nespojivo s primjenom na velikoj skali. Na strani anode, proces nadoknade natrija može se ostvariti kemijskom reakcijom između anode i nisko-potencijalnog kemijskog reagensa koji sadrži natrij, poput natrijevog bifenila (Na-Bp) i tako dalje [1].



Međutim, uvođenje žrtvenih aditiva neizbježno će generirati neke nusproizvode i plinove te, stoga, ograničiti njihovu praktičnu primjenu na industrijskoj skali. Stoga su istraživani djelomično samo-prijenatrificirani ili prijenatrificirani materijali katode [1].

#### 5.4 Ostale strategije

Neaktivni materijali poput separatora, veziva i provodnih agenasa, koji su nezanemarivi sastojci u ćelijskim sustavima također mogu utjecati na elektrokemijske performanse istih. Često korišteni separatori su polietilen (PE), polipropilen (PP), kompoziti PP–PE–PP i staklena vlakna. Ovi separatori mogu fizički razdvojiti katode i anode ćelijskih natrijevih baterija izbjegavajući unutarnje kratke spojeve, osiguravajući prodiranje i infiltraciju tekućine-elektrolita te potiču prijenos  $\text{Na}^+$  iona. Međutim komercijalni PE i PP separatori sa stabilnom kemijskom inertnošću i snažnom mehaničkom čvrstoćom obično pate od inferiornih termičkih svojstava [1].

Dizajniranje separatora niskog troška korištenjem dostupne biomase umjesto tipičnih organskih polimernih komponenti je ekonomski isplativo i ekološki održivo. Dodatno, kombiniranje postojećih separatora s polimernim ili gel elektrolitima te izgradnja separatora prekrivenih čvrstim elektrolitima su atraktivne opcije za optimizaciju separatora za ćelijske natrijeve baterije [1].

Kao mostovi između aktivnih materijala, provodnih agensa i kolektora struje, veziva se mogu kategorizirati kao organski (polivinilidendifluorid [PVDF]) i vodeni (natrijev karboksimetil celuloza [CMC], poliakrilna kiselina [PAK], natrijev alginat [NaA]). PVDF je najčešće korišteno organsko vezivo. Međutim, u usporedbi s CMC i NaA vodenim vezivima, PVDF zaostaje u poboljšanju stabilnosti cikliranja i performansi brzine u odnosu na vodena veziva CMC i NaA. CMC i NaA imaju relativno nisku viskoznost što je korisno za ravnomjerno dispergiranje svih čestica [1].

Kako bi se dobile idealne elektrode, vezivo mora posjedovati mehaničko prijanjanje i fleksibilnost te poticati prijenos elektrona i iona, poboljšavati kompatibilnost površine i povećavati disperziju aktivnih čestica [1].

## 6. KOMERCIJALIZACIJA

Natrijeve baterije sa ćelijskim sustavima su pobudile interes za velike primjene zbog svoje niske cijene. Cijena je njihova životna snaga i određuje mogu li se komercijalizirati ili ne. Kako bi opstale na tržištima za skladištenje energije, analiza troškova mora biti optimizirana kako bi vodila njihovu izgradnju. Uz to, trošak kompletne ćelije ne uključuje samo trošak sirovina već i trošak proizvodnje koja je kompliciran tehnološki proces. Prema trendu evolucije troškova, razvoj natrijevih baterija sa ćelijskim sustavima može se podijeliti u tri faze: početna, napredna i eksplozivna. Zbog relativno niske energetske gustoće postojećih natrijevih baterija sa ćelijskim sustavima, prednost niske cijene se ne može u potpunosti ostvariti [1].

U ovoj fazi, ukupni trošak se može smanjiti na 0,06 –0,09 €/Wh optimizacijom proizvodnog procesa i uklanjanjem tehničkih barijera. Nakon toga, sustav za skladištenje energije će postupno postati zreo, a tržište automobila niske brzine će se proširiti. Natrijeve baterije sa ćelijskim sustavima će ući u razdoblje procvata. Očekuje se da će njihov ukupni trošak pasti na 0,04 –0,06 €/Wh. Kako se tržište bude širilo, trošak će se dodatno smanjiti na manje od 0,04 €/Wh tijekom eksplozivne faze. U bliskoj budućnosti, trošak po specifičnoj energiji natrijevih baterija sa ćelijskim sustavima bit će usporediv s onima za olovno-kiselinske baterije. S obzirom na to, olovno-kiselinske baterije će biti prvo zamijenjene, a razna vozila na električni pogon bez olova niske brzine bit će lansirana [1].

Zemljina kora sadrži 2,27 % natrija, što ga čini sedmim najzastupljenijim elementom na Zemlji i petim najzastupljenijim metalom. Nadalje, procjenjuje se da je oceanska količina natrija  $1,08 \times 10^4$  mg/L, što predstavlja naizgled neograničenu globalnu distribuciju. Rezerve natrijevih spojeva su ogromne i relativno su jeftinije u usporedbi s kemikalijama koje sadrže litij. Primjerice, cijena trona, prekursora za proizvodnju natrijeva karbonata, iznosi oko 135 –165 USD po toni u usporedbi s litijevim karbonatom koji je 2010. godine koštao oko 5000 USD po toni. Stoga se može očekivati da će troškovi natrij-ionskih baterija biti niski ako materijali za elektrode i elektrolite ne sadrže rijetke elemente [21].

Osim toga, aluminijska folija može se koristiti kao strujni kolektor za katode i anode natrij-ionskih baterija. U litij-ionskim baterijama kolektor za anodni dio mora biti izrađen od bakrene folije, koja je skuplja i znatno teža od aluminijske folije; to je zato što aluminij reagira s litijem putem legiranja pri niskom potencijalu, ali ne reagira s natrijem. Aluminijska

folija za baterije košta oko 70 USD po metru, što je mnogo jeftinije od bakrene folije koja košta 210 USD po metru za baterijsku kvalitetu, stoga njezina upotreba znatno smanjuje ukupne troškove natrij-ionskih baterija [21].

## 7. ZAKLJUČAK

Unatoč brojnim problemima koji zahvaćaju natrijeve baterije i materijale vezane uz njihovu proizvodnju, količina resursa i jednostavnost proizvodnje omogućuju daljnje istraživanje. Natrijeve baterije bi se trebale koristiti uz ostale izvore energije, a ne zamijeniti ih, zbog kompleksnosti same industrije i trenutnog postrojenja energetske sustava. Za brojne probleme vezane uz određene komponente natrijevih baterija već se uveliko istražuje velik broj mogućih rješenja i potrebno je razmišljanje „izvan kutije“ kako bi se došlo do rješenja poput sinteze katodnih materijala koji imaju bolju transportnu kinetiku i veću stabilnost na zraku. Trenutno stanje na tržištu natrijevih baterija nije najbolje, no sve veći broj poduzeća i tvrtki otvaraju vrata sve većim komercijalnim, ali i gospodarskim mogućnostima natrijevih baterija. Najviše doprinose Kina, Ujedinjeno kraljevstvo, SAD i Francuska.

## 8. POPIS LITERATURE

- [1] Y. Gao, H. Zhang, J. Peng, L. Li, Y. Xiao, L. Li, Y. Liu, Y. Qiao, S.L. Chou, A 30-year overview of sodium-ion batteries, *Carbon Energy*. **2024**, 6.
- [2] Hrvatska enciklopedija. <https://enciklopedija.hr/clanak/elektricni-clanak#clanak> (14.5.2024.).
- [3] Wikipedia, 4.12.2004. [https://hr.wikipedia.org/wiki/Galvanski\\_elementi](https://hr.wikipedia.org/wiki/Galvanski_elementi) (14.5.2024.).
- [4] Wikipedia, 5.3.2023. [https://en.wikipedia.org/wiki/Alessandro\\_Volta](https://en.wikipedia.org/wiki/Alessandro_Volta) (25.6.2024.).
- [5] Hrvatska enciklopedija. <https://enciklopedija.hr/clanak/elektricni-akumulator> (14.5.2024.).
- [6] Hrvatska enciklopedija. <https://enciklopedija.hr/clanak/gorivni-clanak> (14.5.2024.).
- [7] D. M. Hall, R. M. Bachman, Lj. R. Radović, Carbon materials in redox flow batteries: Challenges and opportunities, *Carb. Rep.* **2022**, 1, 94–112.
- [8] Y. Yang, C. Wu, X. X. He, J. Zhao, Z. Yang, L. Li, X. Wu, L. Li, S. L. Chou, Boosting the development of hard carbon for Sodium-Ion batteries: Strategies to optimize the initial coulombic efficiency, *Adv. Funct. Mater.* **2024**, 34.
- [9] E-lyte. <https://e-lyte.de/knowledge/working-principle-sodium-ion-battery/> (pristupljeno 16.5.2024.)  
<https://web.archive.org/web/20240516130414/https://e-lyte.de/knowledge/working-principle-sodium-ion-battery/>
- [10] L. Y. Kong, H. X. Liu, Y. F. Zhu, J. Y. Li, Y. Su, H. W. Li, H. Y. Hu, Y. F. Liu, M. J. Yang, Z. C. Jian, X. B. Jia, S. L. Chou, Y. Xiao, Layered oxide cathodes for

- sodium-ion batteries: microstructure design, local chemistry and structural unit, *Sci. China Chem.* **2024**, *67*, 191–213.
- [11] Y. Fang, X. Y. Yu, X. W. Lou, A Practical High-Energy Cathode for Sodium-Ion Batteries Based on Uniform P2-Na<sub>0.7</sub>CoO<sub>2</sub> Microspheres, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*.
- [12] K. Kaliyappan, W. Xiao, T. K. Sham, X. Sun, High Tap Density Co and Ni Containing P2-Na<sub>0.66</sub>MnO<sub>2</sub> Buckyballs: A Promising High Voltage Cathode for Stable Sodium-Ion Batteries, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*.
- [13] J. Y. Hwang, S. M. Oh, S. T. Myung, K. Y. Chung, I. Belharouak, Y. K. Sun, Radially aligned hierarchical columnar structure as a cathode material for high energy density sodium-ion batteries, *Nat Commun.* **2015**, *6*.
- [14] Q. Liu, X. Meng, Z. Wei, D. Wang, Y. Gao, Y. Wei, F. Du, G. Chen, Core/Double-Shell Structured Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub>@C Nanocomposite as the High Power and Long Lifespan Cathode for Sodium-Ion Batteries, *ACS Appl Mater Interface.* **2016**, *8*.
- [15] X. Y. Wu, M. Y. Sun, Y. F. Shen, J. F. Qian, Y. L. Cao, X. P. Ai, H. X. Yang, Energetic aqueous rechargeable sodium-ion battery based on Na<sub>2</sub>CuFe(CN)<sub>6</sub> - NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> intercalation chemistry, *ChemSusChem.* **2014**, *7*, 407-411.
- [16] B. W. Zhang, L. Cao, C. Tang, C. Tan, N. Cheng, W. H. Lai, Y. X. Wang, Z. X. Cheng, J. Dong, Y. Kong, S. X. Dou, S. Zhao, Atomically Dispersed Dual-Site Cathode with a Record High Sulfur Mass Loading for High-Performance Room-Temperature Sodium–Sulfur Batteries. *Adv. Mater.* **2023**, *35*.
- [17] Automania. <https://automania.hr/nova-natrij-sumporna-baterija-ima-4-puta-veci-kapacitet-od-litij-ionskih-baterija/> (pristupljeno 25.6.2024.).
- [18] S. M. Oh, S. T. Myung, C. S. Yoon, J. Lu, J. Hassoun, B. Scrosati, K. Amine, Y. K. Sun, Advanced Na[Ni<sub>0.25</sub>Fe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.25</sub>]O<sub>2</sub>/C–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Sodium-Ion Batteries Using EMS Electrolyte for Energy Storage, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1620-1626.
- [19] T. Y. Yu, J. Y. Hwang, I. T. Bae, H. G. Jung, High- performance Ti-doped O<sub>3</sub>-type Na[Ti<sub>x</sub>(Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>)<sub>1-x</sub>]O<sub>2</sub> cathodes for practical sodium-ion batteries *J. Power Sources.* **2019**, *422*, 1-8.

- [20] S. Liu, X. Cao, Y. Zhang, K. Wang, Q. Su, J. Chen, Q. He, S. Liang, G. Cao, A. Pan, Carbon quantum dot modified  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  as a high-performance cathode material for sodium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*. **2020**, *8*, 18872-18879.
- [21] L. Zhao, T. Zhang, W. Li, T. Li, L. Zhang, X. Zhang, Z. Wang, Engineering of Sodium-Ion Batteries: Opportunities and Challenges, *Engineering* **2023**, *24*, 172–183.