

## SODNO-IONTOVÉ AKUMULÁTORY – BUDOUCNOST A AKTUÁLNÍ VÝVOJ

J. Libich<sup>1</sup>, M. Sedlaříková<sup>1</sup>, J. Vondrák<sup>1</sup>, J. Máca<sup>1</sup>, O. Čech<sup>1</sup>, M. Fíbek<sup>1</sup>, P. Čudek<sup>1</sup>,  
A. Chekannikov<sup>2</sup> and G. Fafílek<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Electrical and Electronic Technology, Faculty of Electrical Engineering and Communication, Brno University of Technology, 616 00 Brno, Czech Republic

<sup>2</sup> Skolkovo Institute of Science and Technology, 143026 Moscow, Russian Federation

<sup>3</sup> Vienna University of Technology, Getreidemarkt 9, 1060 Vienna, Austria

### **Abstract**

The lithium-ion technology is widely known and spread technology. The based of this technology lies on transport of lithium ions during charging or discharging from one electrode to the other, this principle is call “rocking chair”. Nowadays, this leading battery technology finds a wide range of applications from cell phones through electric vehicles up to high capacity stationary storage systems. With growing field of the application of lithium-ion batteries, the demands arising from the individual applications brings new point of view and requirements onto lithium-ion technology. For example, the area of renewable energy along with utilization of energy produced, from them calls for large energy systems storage, because all these sources are undispatchable. Currently, the lithium-ion technology has majority share in these applications, but the technology has the limitations. Main of them is the lithium elements itself, the lithium production growing very fast in recent few year and new lithium ore sources are sought. But the production of lithium does not enough supply the growing demand that leads to increasing price of lithium metal. Each renewable energy sources need to be supported with high capacity energy storage systems, the requirements to these systems are the environment friendly as much as can be and low-price. These are some but not all essential characteristics of new generation of energy storage systems. There are few new promising systems that belong among the so-called post-lithium systems like lithium-sulphur, lithium-air, magnesium battery or sodium-ion battery. These systems are development or laboratory-basic research level due to many disadvantages which must be overcome. As one of the most promising system, seems to be sodium-ion, this system removes cost and environment risk and looks like promising candidate for renewable energy large capacity energy storage system.

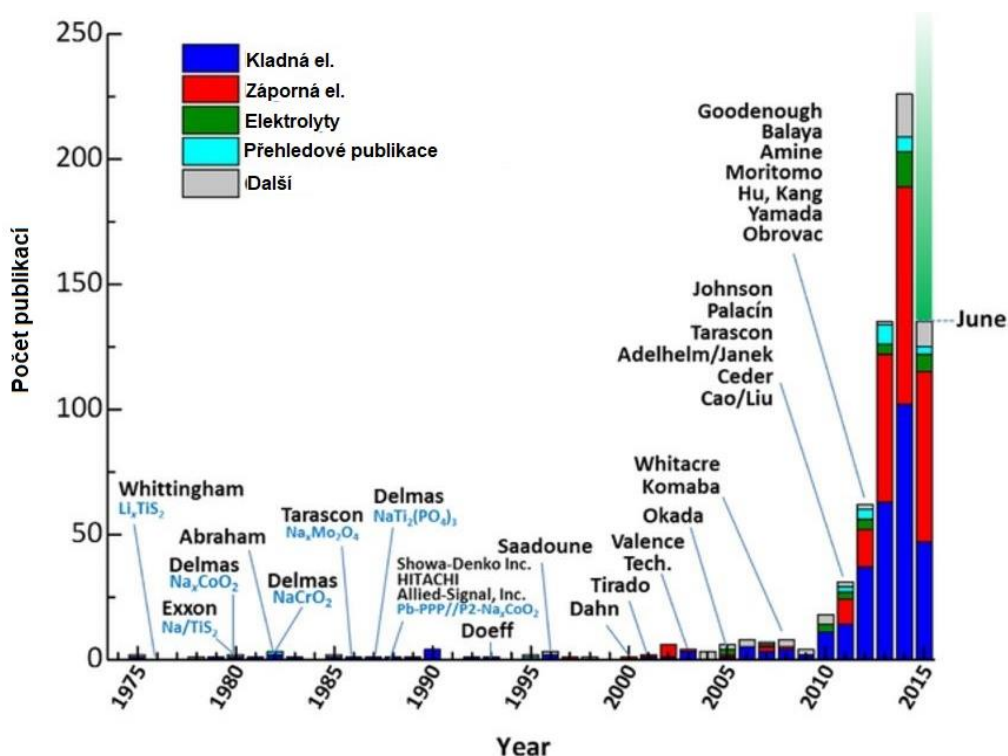
### **Úvod**

Pokud budeme hovořit o sodno-iontových akumulátorech, musíme začít u lithium-iontového akumulátoru. Na počátku zrodu vývoje elektrochemických článků využívající lithium stál požadavek armády která požadovala elektrochemické zdroje schopné dodat velké množství elektrické energie, především vysoký výkon. Různé typy galvanických (primárních) lithium-iontových článků byly vyvinuty na konci 60. let minulého století. Spolu s armádou rostla poptávka po elektrochemických člancích schopných dodat velké množství elektrické energie ze strany spotřebitelské elektroniky jako např. hodinky, fotoaparáty, hračky. Tyto zařízení vyžadovala malé, lehké elektrochemické zdroje za příznivou cenu. Tato poptávka byla kolem roku 1972 uspokojena vyvinutím, primárních, komerčně dostupných lithium-iontových akumulátorů knoflíkového (anglicky „coin“) typu. Tyto akumulátory měly kladnou elektrodu

(katodu) tvořeno oxidem manganičitým ( $\text{MnO}_2$ ) a zápornou elektrodu (anodu) tvořenu kovovým lithiem. Úspěch těchto akumulátorů vedl ke snahám vytvořit elektrolytický (sekundární) lithium-iontová akumulátor. Základní představa vycházela z teorie že lithium které se při vybíjení přesouvalo ze záporné elektrody ke kladné, bude možné přesunout při nabíjení zpět na zápornou elektrodu, kde se lithné ionty vyloučí zpět do podoby kovového lithia. Bohužel tato teorie v praxi příliš nefungovala, docházelo k růstu dendritů (tenkých vlásků které se vytvářeli na záporné elektrodě během nabíjení), tyto dendrity byly schopné zkratovat celý článek. Dále byly problémy se stabilitou použitých elektrolytů, tyto potíže vedly k vývoj tuhých lithných elektrolytů, které odstranily výše zmíněné problémy, ale přidaly se další v podobě nízké vodivosti a vyšší ceny která výrazně ovlivňoval jejich uplatnění. Snaha o odstranění těchto potíží vedla výzkumu a k objevu tzv. interkalačních nebo inzerčních elektrodových materiálů v letech 1974 až 1978. Tyto materiály (hostitelé) byly schopné reverzně (vratně) přijímat i uvolňovat lithné ionty, mezi tyto materiály umožňující vratnou inter kalaci lithia patřil grafit a oxidy kovů. Požadavky na tyto materiály byla především elektronová vodivost, tak aby byly schopné redukovat či oxidovat lithné atomy ve své struktuře a z pohledu krystalografické struktury musela být struktura dostatečně stabilní aby se při vnikání nebo opouštění hosta nerozpadla. V roce 1977 byla uvedena na trh první sekundární komerční lithium-iontová baterie složená z interkalační katody tvořené sulfidem titaničitým ( $\text{TiS}_2$ ), aprotickým elektrolytem a zápornou elektrodou tvořenou kovovým lithiem. Tyto akumulátory byly ovšem trpěly nízkou životností, (nízký počet nabíjecích-vybíjecích cyklů) a velkých bezpečnostním požárním rizikem kvůli přítomnosti kovového lithia. Hlavním problémem bylo přítomnost kovového lithia tvořícího zápornou elektrodu, na záporné elektrodě docházelo k růstu lithných dendritů, použité aprotické elektrolyty měly nízkou životnost způsobenou vysokým pracovním potenciálem těchto článků. Docházelo k rozpadu polymerní vrstvy zvané SEI (Solid Electrolyte Interface) na rozhraní záporná elektroda-elektrolyt. Řešení toho problému byly zvoleny dvě cesty, první spočívala ve výzkumu nových bezpečnějších a stabilnějších aprotických elektrolytů, druhá cesta spočívala v náhradě kovového lithia jiným záporným elektrodovým materiálem. Experimenty vedené směrem k novým elektrolytům, především polymerního typu, dosáhli jistého omezeného úspěchu, ovšem stále byl problém a obava z přítomnosti kovového lithia. Druhý směr snažící vycházející z konceptu dvou interkalačních elektrod dosáhl požadovaného úspěchu. Hlavním problémem bylo, v jaké formě dodat lithium (zdroj lithia) do článku, když obě elektrody jsou tvořeny interkalárními sloučeninami. Tento princip vycházel z představy přemísťujícího se lithia z jedné elektrody do druhé během nabíjení a vybíjení, tento princip byl později pojmenován „rocking chair“ – houpací židle. Řešení přišlo v podobě objevu elektrodového materiálu lithium-kobalt oxid ( $\text{LiCoO}_2$ ), tento materiál objevil v roce 1980 J. Goodenough. Tento katodový elektrodový materiál představoval onen hledaný zdroj lithných iontů pro systém typu rocking chair. Od tohoto objevu uplynulo více než 10 roků než byl ukončen vývoj prvního sekundárního lithium-iontového akumulátoru, který odstraňoval bezpečností nedostatek, disponoval dobrou životností a stabilitou. V roce 1991 uvedla na trh firma SONY první komerční sekundární lithium-iontový akumulátor založený na principu rocking-chair, akumulátor byl použit v přenosné kameře. Tento akumulátor byl složen ze záporné elektrody tvořené grafitem, aprotickým elektrolytem s lithnou solí a kladnou elektrodou tvořenou lithium-kobalt oxidem. Tento akumulátor představuje základ dnes vyráběných lithium-iontových akumulátorů, mnohé komponenty byly optimalizovány, přibýly nové katodové materiály schopné poskytnou ještě vyšší stabilitu, cenu i bezpečnost jako např. v roce 1997 kdy byl objeven lithno-železnatý fosfát  $\text{LiFePO}_4$  [1–9].

Vývoj sodno-iontových akumulátorů, byť jsou svojí podstatou, operačním principem lithium-iontovým akumulátorům velmi blízké probíhal jiným způsobem. Jeho počátky sahají do 70.

let minulého století kdy byl prakticky souběžně stejným způsobem jako v případě lithium-iontových akumulátorů a lithia zkoumány vlastnosti a chování sodíku a sodno-iontových akumulátorů. Ve stejném roce ve kterém objevil J. Goodenough lithium-kobalt oxid také C. Delmas objevil a publikoval sodium-kobalt oxid ( $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ ). Taktéž byla stejně jako v případě lithia objevena schopnost interkalace sodíku do katodového materiálu sulfidu titaničitého ( $\text{TiS}_2$ ) a stejně jako v případě lithia, byl sestaven primární sodný článek obsahující zápornou elektrodu tvořenou kovovým sodíkem a kladným elektrodovým materiálem tvořeným sulfidem titaničitým. Dále Delmas publikoval informace o několika dalších katodových materiálech pro sodno-iontové systémy jako v roce 1983 sodium- chrom oxid ( $\text{NaCrO}_2$ ) a v roce 1987 sodium-titan fosfát ( $\text{NaTi}_2(\text{PO}_2)_3$ ). Stejně tak jako v roce 1986 J.M. Tarascon připravil materiál sodium- molybden oxid ( $\text{NaMo}_2\text{O}_4$ ). Jednalo se kladné elektrodové materiály, v tomto bodě byl výzkum sodno a lithno iontových systémů přibližně na stejné úrovni. Rozhodujícím faktorem který zapříčinil upřednostnění vývoje a výzkumu lithium-iontových akumulátorů byl objev interkalace lithia do grafitu a vyšší pracovní potenciál lithia. Sodné ionty pro svou velikost nebyly schopny interkalovat do grafitu, toto mohl být pravděpodobně zásadní důvod který upozadil zájem o výzkum sodno-iontových akumulátorů. Od roku 1980 po následující téměř 3 desetiletí byl vývoj a výzkum lithium-iontových akumulátorů upřednostněn na úkor sodno-iontových akumulátorů jak naznačuje graf na Obrázku 1 [10 – 15].



Obr. 1. Vývoj počtu publikací zabývajících se tématice sodno-iontových akumulátorů [10].

Sodno-iontové akumulátory, lze považovat za obdobu lithium-iontových akumulátorů. Sodík je po lithiu druhý nejlehčí alkalický kov, 3. nejlehčí kov a celkově 11. nejlehčí známý prvek. Sodík i lithium jsou alkalické kovy, hlavní fyzikální rozdíl mezi sodíkem a lithiem spočívají v jeho atomová hmotnosti, atomovém čísle, velikosti atomu. Atom sodíku je větší a těžší nežli atom lithia, z toho pramení hlavní rozdíly a omezení při jeho možné jednoduché substituci za lithné atomy v interkalačním systému. Lithný atom má průměr  $\text{Ø} = 334 \text{ pm}$  a sodný  $\text{Ø} = 380 \text{ pm}$ , rozdíl přibližně  $50 \text{ pm}$  zabraňuje interkalaci sodného atomu (iontu) do grafitu a proto

nelze jednoduše použít grafit jako zápornou elektrodu pro sodno-iontové akumulátory. Ačkoliv parametry sodíku vykazují oproti lithiu řadu nevýhod, sodík má jednu značnou výhodu oproti lithiu a to je jeho cena a dostupnost viz Tab. 1 níže, sodík je 6. nejpočetnější prvek v zemské kůře, lithium je až na 33. místě, jeho produkce dosahuje více než 260 milionů tun ročně, produkce lithia dosáhla v roce 2018 85 000 tun. Díky tomu se sodík ideálně hodí pro stacionární, velkokapacitní uložení elektrické energie, kde relativně menší hustota energie nepředstavuje zásadní problém.

Tab. 1 Srovnání vybraných parametrů lithium vs. sodík

	Lithium	Sodík
Poměr rezerv	1	1000
Cena za tunu 2018	16 000 USD	3 100 USD
Atomová hmotnost	6,9 g/mol	23,0 g/mol
Průměr kationtu	1,84 Å	4,44 Å
Teoretická kapacita	3 829 mAh/g	1 165 mAh/g
Potencial vs. (SHE)	-3,045 V	-2,714 V

### **Poděkování**

Tento článek vznikl za podpory projektu mezinárodní mobility MeMoV, č. CZ.02.2.69/0.0/0.0/16\_027/00083710 financovaného MŠMT ČR.

### **Literatura**

- [1] A. Eftekhari, D.W. Kim, *Journal of Power Sources*, 395 (2018) 336–348.
- [2] Nassiri, N. Sabi, A. Sarapulova, M. Dahbi, S. Indris, H. Ehrenberg, I. Saadoune, *Journal of Power Sources*, 418 (2019) 211-217.
- [3] T. L. Kulova, Y. O. Kudryashova, A. A. Kuzmina, A. M. Skundin, I. A. Stenina, A. A. Chekannikov, A. B. Yaroslavtsev and J. Libich, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 23(2) (2019) 455-463.
- [4] P. Senguttuvan, G. Rouse, V. Seznec, J.M. Tarascon, M. R. Palacín, *Chemistry of Materials*, 23 (18) (2011) 4109–4111.
- [5] P.Kumar Nayak, L.Yang, W.Brehm, P. Adelhelm, *Angewandte Chemie*, 57(1) (2018) 102-120.
- [6] Q. Wang, X. Zhu, Y. Liu, Y. Fang, X. Zhou, J. Bao, *Carbon*, 127 (2018) 658-666.
- [7] J.-H. Kim, M.-J. Jung, M. J. Kim, Y.S. Lee, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 61 (2018) 368–380.
- [8] L. P.Wang, L. Yu, X. Wang, M. Srinivasan, Z. J. Xu, *ournal of Materials Chemistry A*, 3 (2015) 9353.
- [9] Y.Wang1, X. Yu, S. Xu, J. Bai, R. Xiao, Y.S. Hu, H. Li, X. Q. Yang, L. C. and X. Huang, *Nature communications*, 4 (2013) 2365.
- [10] K. Kubota, S. Komaba, *Journal of The Electrochemical Society*, 162(14) (2015) A2538-A2550.
- [11] M. E. Arroyo-De Dompablo, *Functional Materials Letters*, 7(6) (2014) 4.
- [12] M.D. Fang, T.H. Ho, J. P. Yen, Y. R. Lin, J.L. Hong, S. H. Wu, J.J. Jow, *Materials* 8 (2015) 3550-3561.
- [13] N. Loeffler, D. Bresser, S. Passerini, M. Copley, *Johnson matthey technology review*, 59 (1) 2015 34-44.
- [14] J.-H. Kim, M.J. Jung, M.J. Kim, Y.S. Lee, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 61 (2018) 368–380.
- [15] Y.Pana, Y. Zhang, B. S. Parimalam, C. C. Nguyen, G. Wang, B. L. Lucht, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 799 (2017) 181–186.