



แบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนเพื่อเทคโนโลยีกักเก็บพลังงานแห่งอนาคต

Na-ion Batteries: A Promising Energy Storage Technology of the Future

ภรจิรา พันหินลาด¹ เยาวเรศ โพธิกุล¹ วรินทร์ อรุณยะเดช¹ กัญญาณัฐ เรียบเงิน¹ ณิชกานต์ เครือวีระ¹ ศรุตยา เจนใจวิทย์¹
 วุฒิกร เกียดนอก² ประทุมวรรณ สัตถาผล¹ จิรวรรธ สายยศ¹ วิฑิตมาภรณ์ กระแสร์¹ กิตติพงษ์ เสาทอง¹ ณัฐฐา ไชยโพธิ์¹
 และ นงลักษณ์ มีทอง^{1,3*}

¹หลักสูตรวัสดุศาสตร์และนาโนเทคโนโลยี สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น อำเภอเมือง จังหวัดขอนแก่น 40002

²สาขาวิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น อำเภอเมือง จังหวัดขอนแก่น 40002

³สถาบันวิจัยและนวัตกรรมวัสดุนาโนเพื่อพลังงาน มหาวิทยาลัยขอนแก่น อำเภอเมือง จังหวัดขอนแก่น 40002

Pornjira Phuenhinlad¹ Yaowaret Phothikul¹ Warin Aroonyadaj¹ Kanyanat Riebngern¹ Nitchakan Khruaeaweera¹
 Saruttaya Jenjaiwit¹ Wuttigorn Keadnok² Pratumwan Sattapol¹ Jirawat Saiyod¹ Thitimaporn Krasae¹
 Kittipong Saothong¹ Nattha Chaiyapo¹ and Nonglak Meethong^{1,3*}

¹Materials Science and Nanotechnology Program, Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University,
 Meuang, Khon Kaen, 40002 Thailand

²Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Meuang, Khon Kaen, 40002 Thailand

³Institute of Nanomaterials Research and Innovation for Energy, Khon Kaen University, Meuang, Khon Kaen, 40002 Thailand

*Corresponding Author, E-mail: nonmee@kku.ac.th

Received: 5 January 2021 | Revised: 25 July 2021 | Accepted: 30 August 2021

บทคัดย่อ

แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนได้รับความนิยมเป็นอย่างมากสำหรับการใช้เป็นอุปกรณ์กักเก็บพลังงานเชิงพาณิชย์ ตั้งแต่เริ่มวางจำหน่ายครั้งแรกในปี ค.ศ. 1990 และกลายเป็นส่วนประกอบสำคัญของอุปกรณ์ต่าง ๆ ที่ต้องใช้พลังงานไฟฟ้ามาจนถึงปัจจุบัน เนื่องจากมีความหนาแน่นพลังงานสูง อย่างไรก็ตามวัสดุหลักที่นำมาใช้ผลิตแบตเตอรี่ชนิดนี้คือ สารประกอบลิเทียมที่มีปริมาณจำกัด และมีอยู่ในบางประเทศเท่านั้น ส่งผลให้มีราคาสูง จึงทำให้มีนักวิจัยมากมายที่พยายามศึกษาหาแบตเตอรี่ชนิดใหม่ที่มีความคุ้มค่าและยั่งยืนเพื่อทดแทนแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน โดยแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนถือเป็นแบตเตอรี่ทางเลือกที่น่าสนใจ เนื่องจากมีราคาถูก เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และมีแหล่งทรัพยากรโซเดียมที่เพียงพอ แม้ว่าในปัจจุบันมีบริษัทต่าง ๆ ได้ผลิตเซลล์ต้นแบบแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนแล้ว แต่แบตเตอรี่ชนิดนี้ยังอยู่ในช่วงเริ่มต้นเมื่อเทียบกับแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน และยังคงต้องการการพัฒนาและการวิจัยทางด้านวัสดุเชิงลึก เพื่อผลิตและปรับปรุงขั้วแอโนด ขั้วแคโทด และอิเล็กโทรไลต์ให้เหมาะสมสำหรับแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนที่มีประสิทธิภาพ เพื่อผลิตสู่การค้าเชิงพาณิชย์ต่อไป

ABSTRACT

Lithium-ion batteries (LIBs) have received great achievements as a commercial energy storage device since 1990 due to their high energy density. However, the limited quantity and uneven distribution of lithium resources are critical problems that lead to their high cost. Therefore, new research directions have turned toward more earth-abundant, low-cost, and sustainable replacements for LIBs. Sodium-ion batteries (NIBs) have been extensively investigated as a promising alternative candidate due to their low cost and environmentally friendly with adequate resources. Although there are currently various companies producing the NIB cell prototypes, NIB is still in its infancy stage compared to the state-of-art LIB. The development of this technology has required insights into materials research to produce and optimize anodes, cathodes, and electrolytes for NIBs towards practical applications in the commercial markets.

คำสำคัญ: แบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออน วัสดุขั้วไฟฟ้า อิเล็กโทรไลต์

Keywords: Na-ion batteries, Electrode materials, Electrolytes

บทนำ

แบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนถูกวิจัยและศึกษาในช่วงเวลาเดียวกันกับแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนตั้งแต่ปี ค.ศ. 1970 อย่างไรก็ตาม เมื่อบริษัทโซนี่ (Sony) และบริษัทอาซาฮี คาเซอิ (Asahi Kasei) (Goikolea et al., 2020) ได้เริ่มจำหน่ายแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนเชิงพาณิชย์ในปี ค.ศ. 1990 ส่งผลให้แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนกลายเป็นเทคโนโลยีสำคัญในการกักเก็บพลังงาน (energy storage) เพื่อสังคมยุคใหม่ (modern society) โดยมีการพัฒนาและก้าวหน้าอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งผลงานของศาสตราจารย์วิตติงแฮม (M. S Whittingham) กูดอีนอฟ (J. Goodenough) และโยชิโนะ (A. Yoshino) ผู้ได้รับรางวัลโนเบลสาขาเคมี ปี ค.ศ. 2019 จากการค้นพบและพัฒนาวัสดุสำหรับแบตเตอรี่ชนิดนี้ ทำให้งานวิจัยทางด้านแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนเติบโตอย่างรวดเร็ว สวนทางกับความก้าวหน้าของแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออน

อย่างไรก็ตามในช่วงปลายปี 2000 มีข้อกังวลเกี่ยวกับปริมาณของลิเทียมซึ่งใช้เป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตแบตเตอรี่ชนิดนี้ที่มีอยู่อย่างจำกัดและกระจายอยู่ในบางประเทศเท่านั้น อีกทั้งยังมีราคาสูง ทำให้งานวิจัยด้านโซเดียมไอออนได้รับความสนใจอีกครั้ง ซึ่งเห็นได้จากจำนวนงานวิจัยและสิทธิบัตรที่เพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก (แสดงดังรูปที่ 1) เนื่องจากมีราคาถูก เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และมีแหล่งทรัพยากรโซเดียมที่เพียงพอ โดยข้อแตกต่างระหว่างแบตเตอรี่ทั้งสองชนิดนี้ ได้สรุปไว้ดังแสดงในตารางที่ 1

แบตเตอรี่ทั้งสองชนิดมีส่วนประกอบที่คล้ายคลึงกัน (นงลักษณ์, 2554) ดังนั้นวัสดุที่ใช้ในแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนจึงคล้ายกับในแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน รวมถึงในแง่ของอุตสาหกรรมการผลิตที่สามารถปรับให้เข้ากับแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนได้เช่นกัน ซึ่งเป็นประโยชน์สำคัญในการลงทุนและสนับสนุนเทคโนโลยีนี้ อย่างไรก็ตามการพัฒนาแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนต้องเผชิญกับความท้าทายหลายอย่าง เช่น ความหนาแน่นพลังงานเชิงมวลและเชิงปริมาตรต่ำ และช่วงของศักย์ไฟฟ้าแคบ (Goikolea et al., 2020) ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการวิจัยด้านวัสดุศาสตร์เชิงลึก เพื่อให้สามารถผลิตและปรับปรุงสมบัติของขั้วแอโนด แคโทด และอิเล็กโทรไลต์ให้เหมาะสมสำหรับแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออน

ตั้งแต่ปี ค.ศ. 2015 ได้มีการผลิตเซลล์ต้นแบบแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนทั้งแบบถุงและแบบทรงกระบอกเพื่อใช้ในยานยนต์ไฟฟ้าและระบบกักเก็บพลังงาน ทำให้มีการวิจัยและพัฒนาเกี่ยวกับเทคโนโลยีการกักเก็บพลังงานจากโซเดียมเพิ่มมากขึ้น เช่น แบตเตอรี่ชนิดโซเดียมซัลเฟอร์ (Na-S battery) (Wen et al., 2013) แบตเตอรี่ชนิดโซเดียมอากาศ (Na-air battery) (Sun et al., 2018) หรือตัวเก็บประจุยิ่งยวดไฮบริดประเภทโซเดียมที่มีกำลังสูง (high-power Na-based hybrid supercapacitor) (Yin et al., 2012) เป็นต้น จะเห็นได้ว่าแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนมีโอกาสมากที่จะเป็นอีกหนึ่งทางเลือกสำคัญของเทคโนโลยีสำหรับอุตสาหกรรมแบตเตอรี่และ

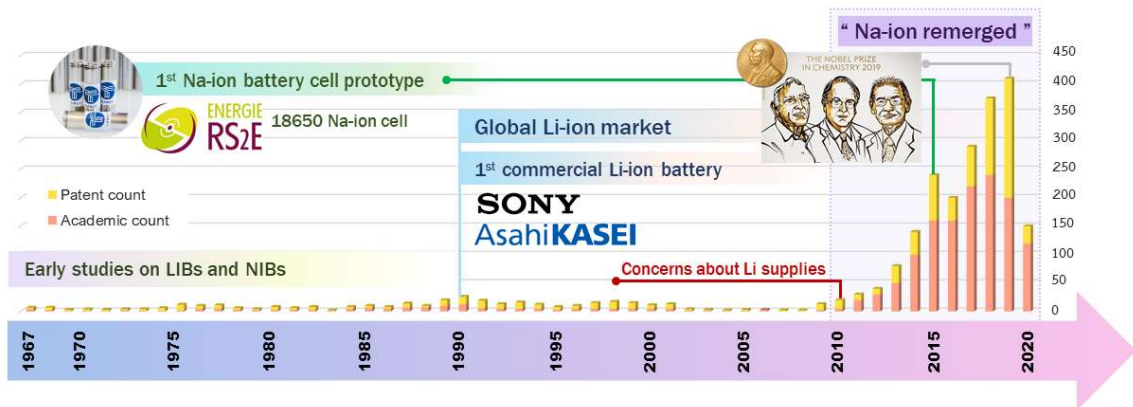
อุปกรณ์กักเก็บพลังงานเพื่อการใช้งานเชิงพาณิชย์ในอนาคตอันใกล้

ส่วนประกอบและหลักการทำงาน

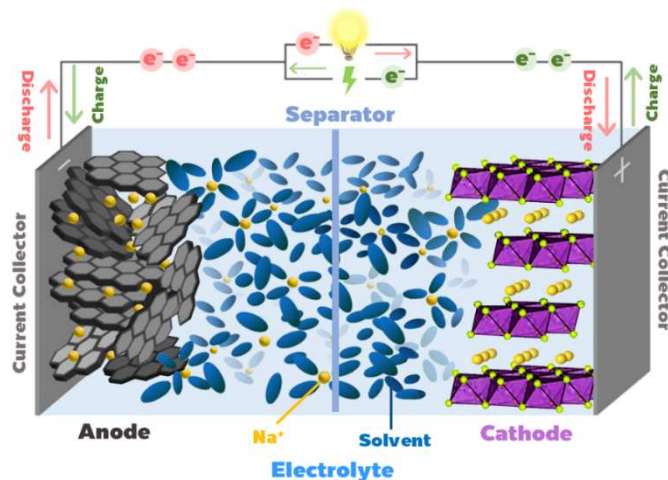
แบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนมีส่วนประกอบหลักเหมือนกันกับแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน ซึ่งประกอบด้วยส่วนสำคัญ 4 ส่วน คือ (1) ขั้วไฟฟ้า ประกอบด้วย ขั้วแอโนด (anode) และขั้วแคโทด (cathode) (2) อิเล็กโทรไลต์ (electrolyte) เป็นสารละลายที่มีเกลือของโซเดียมผสมอยู่ เป็นตัวนำที่ยอมให้โซเดียมไอออนไหลผ่าน แต่ไม่ยอมให้อิเล็กตรอนไหลผ่าน (3) แผ่นกั้นในแบตเตอรี่ (separator) เป็นส่วนที่ป้องกันไม่ให้ขั้วแอโนดสัมผัสกับขั้วแคโทดจนเกิดการลัดวงจรของกระแส และ (4) ตัวรับกระแส (current collector) เป็นโลหะตัวนำที่ทำ

หน้าที่ให้อิเล็กตรอนไหลผ่านออกสู่วงจรภายนอก และเกิดการนำพลังงานไฟฟ้าไปใช้ประโยชน์ต่าง ๆ ได้

นอกจากนี้ หลักการทำงานของแบตเตอรี่ชนิดนี้ยังคล้ายกับแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนด้วย (สำหรับในกรณีที่วัสดุขั้วไฟฟ้ากักเก็บโซเดียมไอออนผ่านกลไกการแทรกตัว (insertion)) กล่าวคือ ในระหว่างการอัดประจุ (charge) โซเดียมไอออนจะเคลื่อนที่ออกจากโครงสร้างของวัสดุที่ใช้ทำขั้วแคโทดผ่านสารละลายอิเล็กโทรไลต์ แผ่นกั้นในแบตเตอรี่ และเข้าไปแทรกตัวในวัสดุที่ใช้ทำขั้วแอโนด ในขณะที่เดียวกันอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากขั้วแคโทดไปยังขั้วแอโนดผ่านวงจรไฟฟ้าภายนอกด้วย และขณะคายประจุ (discharge) ปฏิกริยาจะเกิดในทางตรงกันข้าม (นงลักษณ์, 2554) ดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 1 ลำดับเหตุการณ์สำคัญของการพัฒนาแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออน และจำนวนงานวิจัยรวมถึงสิทธิบัตรเกี่ยวกับ แบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออน ดัดแปลงจาก (Goikolea et al., 2020) ซึ่งรวบรวมข้อมูลจาก Cyril FRESILLON, Tiamat, CNRS Photothèque



รูปที่ 2 ส่วนประกอบและหลักการทำงานของแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนทั้งในระหว่างการอัดประจุและคายประจุ โดยวัสดุที่ใช้ทำขั้วแอโนดเป็นวัสดุประเภทคาร์บอน และวัสดุที่ใช้ทำขั้วแคโทดเป็นวัสดุประเภทเลเยอร์ออกไซด์ ดัดแปลงจาก (Li et al., 2020)

ตารางที่ 1 เปรียบเทียบประสิทธิภาพระหว่างแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนและโซเดียมไอออน (Lee J., 2014)

ข้อมูล	ประเภทแบตเตอรี่	
	ลิเทียมไอออน	โซเดียมไอออน
	LiFePO ₄ - Graphite	Prussian Blue Analogues (Na ₂ MnFe(CN) ₆) - Hard Carbon
ความต่างศักย์	~ 3.5 V	~ 3.43 V
ความจุไฟฟ้า	<ul style="list-style-type: none"> 170 mAh/g (ทางทฤษฎี) 160 mAh/g (ที่ 0.1C) 	<ul style="list-style-type: none"> 170 - 200 mAh/g (ทางทฤษฎี) 150 mAh/g (ที่ 0.1C) 145 mAh/g (ที่ 1C)
ความหนาแน่นของวัสดุ	3.6 g/cm ³	1.9-2.3 g/cm ³
ความหนาแน่นพลังงาน	270 Wh/l	190 Wh/l (ความหนาแน่นข้อไฟฟ้าเท่ากับ LFP)
ความหนาแน่นกำลัง	95% (1C/0.1C)	87% (10C/1C) > 97% (1C/0.1C)
ราคาวัสดุ	20 US\$/kg (LiFePO ₄ เมาที่อุณหภูมิสูง >600 °C ที่บรรยากาศแก๊สเฉื่อย)	2.5-3.5 US\$/kg (ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำและวิธีตกตะกอนร่วม)
อายุการใช้งาน	80% ~ 90% หลังจาก 1,000 รอบ	98% หลังจาก 1200 รอบ

วัสดุสำหรับแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออน

1. วัสดุขั้วแอโนด

การค้นหาวัสดุสำหรับทำขั้วแอโนดที่เหมาะสมสำหรับแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนยังเป็นปัญหาที่แก้ไขได้ยาก เนื่องจากวัสดุแอโนดแบบดั้งเดิม (conventional anode materials) เช่น แกรไฟต์ และซิลิกอนมีความจุไอออนของโซเดียมต่ำ จึงมีการค้นหาวัสดุสำหรับทำขั้วแอโนดที่สามารถกักเก็บโซเดียมไอออนได้สูง เช่น โลหะโซเดียม อย่างไรก็ตาม โลหะโซเดียมมีจุดหลอมเหลวต่ำ (97.7 °C) และมีแนวโน้มในการสร้างเดนไดรต์ ซึ่งส่งผลให้เกิดการติดไฟง่ายและรุนแรง โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อมีน้ำและความร้อนเป็นตัวกระตุ้น และเมื่อสัมผัสกับอิเล็กโทรไลต์ที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ ก็สามารถเกิดการลุกติดไฟและระเบิดได้รุนแรงกว่าโลหะลิเทียม (Lee et al., 2019) ดังนั้นโลหะโซเดียมจึงไม่สามารถใช้เป็นขั้วแอโนดสำหรับแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนได้ โดยกลุ่มของวัสดุที่ถูกนำมาใช้เป็นขั้วแอโนดในปัจจุบัน ได้แก่ สารประกอบที่สามารถเก็บโซเดียมไอออนผ่านกลไกการแทรกตัว (insertion) การเปลี่ยนรูป (conversion) และการเกิดอัลลอย (alloying) (Cui et al., 2017)

วัสดุแอโนดสามารถแบ่งออกได้เป็นสองกลุ่ม กลุ่มแรกมีความหนาแน่นพลังงานประมาณ 250 Wh kg⁻¹ และกลุ่มที่สองมี

ค่ามากกว่า 300 Wh kg⁻¹ ซึ่งวัสดุประเภทออกไซด์และอินทรีย์จัดอยู่ในวัสดุกลุ่มแรก ในขณะที่วัสดุโลหะผสมและคาร์บอนจัดอยู่ในวัสดุกลุ่มที่สองซึ่งสามารถให้ความหนาแน่นพลังงานจำเพาะที่ใกล้เคียงกับเซลล์แกรไฟต์/ LiCoO₂ เซิงพาณิชย์ (Muñoz-Márquez et al., 2017)

1.1 โลหะออกไซด์ (Metal Oxides) วัสดุประเภทออกไซด์ เช่น Na(Fe,Ti)O₄ หรือ Na₂Ti₃O₇ มีความจุไฟฟ้าจำเพาะที่ค่อนข้างต่ำสำหรับแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนในเชิงพาณิชย์ เนื่องจากมวลโมเลกุลค่อนข้างสูง แต่โครงสร้างอินทรีย์ทำให้วัสดุเหล่านี้มีความเสถียรสูง ทำให้มีประสิทธิภาพการใช้งานได้ (Ni et al., 2016)

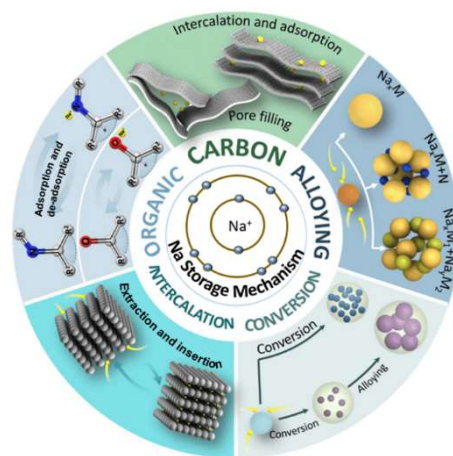
1.2 วัสดุอินทรีย์ (Organic Materials) วัสดุอินทรีย์มีข้อดี เช่น ราคาถูก เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม มีค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะสูง มีโครงสร้างโมเลกุลที่หลากหลายและเปลี่ยนแปลงได้ง่าย แต่ยังมีข้อจำกัดในเรื่องของประสิทธิภาพในการอัดและคายประจุในรอบแรก (first cycle coulombic efficiency; FCCE) ต่ำ เกิดการแตกหักของขั้วไฟฟ้าขณะอัดประจุ การนำไฟฟ้าต่ำ และมีการละลายของโมเลกุลอินทรีย์ในอิเล็กโทรไลต์ (Xu et al., 2018) ดังนั้นจึงมีการปรับปรุงข้อเสียดังกล่าว โดยการใช้สารเติมแต่ง เช่น กราฟีน ซึ่งสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าและ

ลดการขยายตัวของโครงสร้างขณะอัดและคายประจุ (Lu et al., 2018) นอกจากนี้การห่อหุ้ม (encapsulation) พอลิเมอร์ไฮโดรเจล (polymerization) และการปรับเปลี่ยนพื้นผิว (surface modification) สามารถลดการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์และสามารถใช้ในแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนได้

1.3 วัสดุเปลี่ยนรูปและอัลลอย (Conversion and Alloy-Based Materials) วัสดุกลุ่มนี้ได้แก่ ดีบุก พลวง หรือ ฟอสฟอรัส โลหะทรานซิชันออกไซด์ ซัลโคจีไนด์ (chalcogenides) (M_xO_y หรือ M_xS_y โดยที่ $M = Fe Co Cu Mn Ni Mo$) โลหะทรานซิชันไนไตรด์ (transition metal nitrides) และฟอสไฟด์ ($Cu_3N Fe_2N Mo_2N$ ฯลฯ) มีความจุไฟฟ้าจำเพาะสูง แต่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรมากในระหว่างกระบวนการทางไฟฟ้าเคมี นำไปสู่การแตกหักของวัสดุและสูญเสียการสัมผัสทางไฟฟ้า (electrical contact) ภายในขั้วไฟฟ้า ส่งผลให้มีการลดลงของความจุไฟฟ้าอย่างรวดเร็ว แนวทางในการลดข้อจำกัดของวัสดุแอโนดเหล่านี้สามารถทำได้โดยใช้สารเติมแต่ง เช่น การใช้กราฟีนอย่างเหมาะสม นำไปสู่การเพิ่มประสิทธิภาพในการอัดและคายประจุในรอบแรกซึ่งเป็นผลมาจากการมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น (Lu et al., 2018)

1.4 วัสดุคาร์บอน (Carbon-Based Materials) เป็นที่ทราบกันดีว่าแกรไฟต์เป็นวัสดุหลักที่ใช้ในแบตเตอรี่ชนิดลิเทียม

ไอออน แต่ไม่ได้มีบทบาทสำคัญในแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออน เนื่องจากความสามารถในการกักเก็บโซเดียมน้อยเมื่อใช้อิเล็กโทรไลต์แบบดั้งเดิม ส่งผลให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะต่ำ แม้ว่าจะมีความเสถียรและ FCCE ต่ำ วัสดุจำพวกคาร์บอนโครงสร้างอื่น เช่น คาร์บอนแข็งและคาร์บอนอ่อน (hard carbon; HCs และ soft carbon; SCs ตามลำดับ) จึงเป็นวัสดุหลักที่ได้รับความสนใจและถูกศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าอย่างแพร่หลาย โดยพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของ SCs และ HCs มีความสัมพันธ์กับสารตั้งต้นและเงื่อนไขการสังเคราะห์ (Saurel et al., 2018) นอกจากนี้วัสดุเหล่านี้ยังมีรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (reduced graphene oxide; rGO) โครงสร้างคาร์บอนแบบรูพรุนสามมิติ (3D porous carbon frameworks) (Hou et al., 2015) และ HCs SCs และ rGO ที่ถูกเจือด้วยไนโตรเจน โบรอน หรือฟอสฟอรัส (Qin et al., 2018) เป็นต้น วัสดุเหล่านี้มีคุณสมบัติที่มีแนวโน้มเป็นวัสดุแอโนดประเภทคาร์บอนที่มีประสิทธิภาพสูง โดยวัสดุขั้วแอโนดรวมทั้งปฏิกิริยาทางเคมีไฟฟ้าแสดงดังรูปที่ 3 สำหรับข้อดี ข้อจำกัดและความท้าทายของวัสดุขั้วแอโนด สรุปไว้ในตารางที่ 2 นอกจากนี้ความจุไฟฟ้าเทียบกับศักย์ไฟฟ้าของขั้วแอโนดและขั้วแคโทดแสดงดังรูปที่ 5



รูปที่ 3 วัสดุขั้วแอโนดและปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของวัสดุประเภทต่าง ๆ สำหรับแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออน ดัดแปลงจาก (Cui et al., 2017)

ตารางที่ 2 ข้อดี ข้อจำกัดและความท้าทายของขั้วแอโนดชนิดต่าง ๆ ดัดแปลงจาก (Goikolea et al., 2020)

ขั้วแอโนด	ประเภท	ข้อดี	ข้อจำกัดและความท้าทาย
ความหนาแน่นพลังงาน $\geq 250 \text{ Wh kg}^{-1}$	Metal Oxides	<ul style="list-style-type: none"> มีความเสถียรของโครงสร้าง รอบการใช้งานที่ดี ประสิทธิภาพการอัด/คายประจุดี 	<ul style="list-style-type: none"> ความจุไฟฟ้าจำเพาะต่ำ มวลโมเลกุลมาก
	Organic Materials	<ul style="list-style-type: none"> ราคาถูก มีปริมาณมาก ความจุไฟฟ้าจำเพาะสูง มีโครงสร้างหลากหลายและเปลี่ยนแปลงได้ง่าย 	<ul style="list-style-type: none"> การขยายตัวของโครงสร้างสูง เกิดการแตกหักของขั้วไฟฟ้า (pulverization) ระหว่างการใช้งาน นำไฟฟ้าต่ำ มีปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ในรอบแรกสูง
ความหนาแน่นพลังงาน $\geq 300 \text{ Wh kg}^{-1}$	Conversion and Alloy-based Materials	<ul style="list-style-type: none"> ความจุไฟฟ้าจำเพาะสูง 	<ul style="list-style-type: none"> มีการเปลี่ยนแปลงปริมาตรสูงในระหว่างกระบวนการไฟฟ้าเคมี เกิด pulverization ทำให้ความจุลดลงอย่างรวดเร็ว
	Carbon-based Materials	<ul style="list-style-type: none"> มีโครงสร้างหลากหลาย มีความเสถียรสูง ปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ในรอบแรกต่ำ 	<ul style="list-style-type: none"> มีการขยายตัวเชิงปริมาตรที่สูง มีความจุไฟฟ้าจำเพาะต่ำ

2. วัสดุขั้วแคโทด

วัสดุสำหรับทำขั้วแคโทดมี 5 ประเภทหลัก (ดังแสดงในรูปที่ 4) โดยวัสดุแต่ละประเภทยังมีคุณสมบัติและข้อจำกัดที่แตกต่างกัน ดังสรุปไว้ในตารางที่ 3

2.1 วัสดุโซเดียมเลเยอร์ออกไซด์ (Sodium Layered Oxides) วัสดุประเภทนี้เป็นที่นิยมสำหรับใช้ทำขั้วแคโทดในแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนด้วยเหตุผลหลายประการ เช่น มีประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้าที่ดีเยี่ยม สามารถผลิตจากแร่ที่มีปริมาณมากและกระจายอยู่ทั่วโลก ราคาไม่แพง และสามารถผลิตในปริมาณมากได้ (Chen et al., 2019; Han et al., 2018; Kubota et al., 2018) โดยวัสดุเหล่านี้มีสูตรสารประกอบเป็น Na_xMO_2 ซึ่งมี 2 เฟส คือ เฟส P2 และ O3 ซึ่งมีลำดับการเรียงชั้นของโซเดียมไอออนและชั้นโลหะทรานซิชันที่ต่างกัน โดยเฟส P2 มีความสามารถในการอัดและคายประจุ และการคงความจุ (capacity retention) สูงกว่าเฟส O3 แต่มีความเสถียรที่ปริมาณของโซเดียมในโครงสร้าง $x \leq 0.67$ เท่านั้น จึงส่งผลให้มีความจุไฟฟ้าต่ำกว่า ในขณะที่เฟส O3 สามารถเกิดเฟส Na_xMO_2 โดยที่ $x = 1$ จึงมีความจุไฟฟ้าสูง แต่โครงสร้างนี้ผันกลับได้น้อย เนื่องจากมีการเปลี่ยนเฟสขณะใช้งานจาก O3 เป็น P3 ส่งผลให้โซเดียมไอออนเคลื่อนที่ยากมากขึ้น และมีการเปลี่ยนแปลง

ปริมาตรสูง (ประมาณ 23%) ส่งผลให้ความสามารถในการคงความจุและระยะเวลาการใช้งานต่ำ

การปรับปรุงโครงสร้างและสมบัติของวัสดุมีหลายวิธี เช่น การเจือด้วยธาตุต่าง ๆ ในโครงสร้าง เพื่อให้โครงสร้างเสถียร เช่น การเติมธาตุอื่น ๆ ที่มีความเฉื่อยและรัศมีไอออนิกที่คล้ายกัน (เช่น Li Mg Cu หรือ Zn) ในเฟสประเภท P2 ส่งผลให้โครงสร้างมีความเสถียรโดยไม่ทำลายประสิทธิภาพทางเคมีไฟฟ้า (Kubota et al., 2018) ส่วนเฟสประเภท O3 เนื่องจากมีปริมาณโซเดียมมากกว่า เมื่อเจือด้วยธาตุอื่น ๆ ในปริมาณที่เหมาะสม เช่น Fe Co หรือ Ti ทำให้มีระยะเวลาการใช้งานยาวนานขึ้น รวมทั้งความหนาแน่นพลังงานจำเพาะสูงขึ้น และการเคลือบพื้นผิว (คาร์บอน TiO_2 Al_2O_3 พอลิเมอร์และอื่น ๆ) สามารถลดการลดลงของความจุไฟฟ้า (capacity fading) และเพิ่มระยะเวลาการใช้งานเนื่องจากการป้องกันปฏิกิริยาข้างเคียงระหว่างขั้วแคโทดและอิเล็กโทรไลต์ และช่วยให้การสัมผัสกันระหว่างขั้วไฟฟ้าและอิเล็กโทรไลต์ดีขึ้น ในกรณีที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ของแข็ง (Yu et al., 2019) เช่น ในวัสดุประเภท $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ ที่เคลือบผิวด้วย Al_2O_3 ส่งผลให้ประสิทธิภาพการอัดและคายประจุและระยะเวลาการใช้งานเพิ่มขึ้น (Alvarado et al., 2017) นอกจากนี้ ลักษณะพื้นฐานและขนาดของอนุภาคยังเป็นปัจจัยสำคัญในการออกแบบวัสดุสำหรับทำขั้วแคโทดเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพทาง

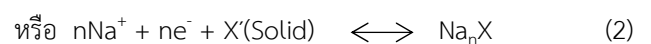
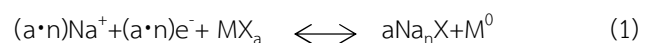
เคมีไฟฟ้าที่ดีที่สุด (Katcho et al., 2016) เช่น การรวมเอาคุณสมบัติเฉพาะของแต่ละเฟสนำมาสังเคราะห์คอมโพสิต P2/O3 ทำให้ได้วัสดุที่มีความจุไฟฟ้าจำเพาะสูง และยังปรับปรุงประสิทธิภาพของอัตราการอัดและคายประจุ รวมถึงช่วยให้โครงสร้างมีความเสถียร เช่น วัสดุ $\text{Na}_{2/3}\text{Li}_{0.18}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$ (Bianchini et al., 2018) เป็นต้น

2.2 วัสดุพอลิแอนไอออนิก (Polyanionic Materials) วัสดุพอลิแอนไอออนิกมีศักยภาพไฟฟ้าสูงกว่าวัสดุประเภทเลเยอร์ออกไซด์ เนื่องจากผลของการเหนี่ยวนำอิเหนกตรอน (inductive effect) สูง มีความเสถียรและความแข็งแรงของโครงสร้างทำให้มีระยะเวลาการใช้งานยาวนาน นอกจากนี้ยังมีความเสถียรทางความร้อนและความปลอดภัยสูง อย่างไรก็ตาม ข้อจำกัดของวัสดุเหล่านี้ คือ ค่าการนำไอออน การนำอิเหนกตรอน และความจุไฟฟ้าจำเพาะต่ำ เนื่องจากมีมวลโมเลกุลสูง ซึ่งมีหลายวิธีเพื่อลดข้อจำกัดเหล่านี้ เช่น การควบคุมขนาดของอนุภาค การใช้สารเคลือบคาร์บอน และการเติมสารเจือเพื่อเพิ่มการแพร่ของไอออนและเพิ่มการนำไฟฟ้าภายในและภายนอก (intrinsic and extrinsic conductivity) ของวัสดุ โดยสารประกอบพอลิแอนไอออนิกสามารถมีพอลิแอนไอออนที่ หลากหลาย เช่น $(\text{SO}_4)^{2-}$ $(\text{PO}_4)^{3-}$ $(\text{BO}_3)^{3-}$ $(\text{SiO}_4)^{4-}$ $(\text{P}_2\text{O}_7)^{2-}$ หรือกรณีที่ออกซิเจนถูกแทนที่ด้วย F และวัสดุที่นิยมใช้ เช่น วัสดุกลุ่มที่มีพอลิแอนไอออนแบบฟอสเฟต ได้แก่ วัสดุ Nasicon $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (Masquelier & Croguennec, 2013; You & Manthiram, 2017) วัสดุพอลิแอนไอออนแบบฟลูออโรฟอสเฟต ได้แก่ วัสดุ $(\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x})$ (Qi et al., 2015) วัสดุพอลิแอนไอออนแบบซัลเฟต ได้แก่ วัสดุ alluaudite $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ วัสดุพอลิแอนไอออนแบบไพโรฟอสเฟต ได้แก่ วัสดุ $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ (Goni et al., 2017) สำหรับวัสดุที่มีวาเลนเดียมเป็นองค์ประกอบมีข้อดี คือ สมบัติทางเคมีไฟฟ้าที่ดีเมื่อทดสอบที่อัตราการอัดและคายประจุสูง และรอบการใช้งานที่ยาวนาน อย่างไรก็ตาม วัสดุนี้มีความเป็นพิษและต้นทุนสูง ในขณะที่วัสดุที่มีเหล็กเป็นองค์ประกอบมีศักยภาพไฟฟ้าสูงและทำจากธาตุที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม แต่มีข้อเสียคือการไวต่อความชื้นสูง

2.3 วัสดุปรัสเซียนบลู (Prussian Blue-Based Materials) วัสดุกลุ่มปรัสเซียนบลู มีสูตรเคมีเป็น $\text{Na}_2\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (เมื่อ M คือ Fe Co Mn และอื่น ๆ) โดยโครงสร้าง hexacyanoferrates เป็นโครงสร้างแบบเปิด (open

framework structure) ที่มีตำแหน่งในการทำปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox active sites) มาก และมีความเสถียรของโครงสร้างสูง ซึ่ง $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ สามารถให้ค่าความจุไฟฟ้าสูงถึง $\approx 160 \text{ mAh g}^{-1}$ ที่ 3.1 โวลต์ ในขณะที่ $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ สามารถให้ค่าความจุไฟฟ้าสูงถึง 209 mAh g^{-1} ที่ 3.5 โวลต์ ยิ่งไปกว่านั้น วัสดุเหล่านี้ยังสามารถให้ค่าความหนาแน่นพลังงานสูง (ประมาณ $500\text{--}600 \text{ Wh kg}^{-1}$) และสามารถสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่ำ แต่ข้อเสียคือต้องการคาร์บอนนำไฟฟ้าในปริมาณสูง ส่งผลให้ความจุไฟฟ้าเชิงปริมาตรลดลง และประสิทธิภาพการอัดและคายประจุต่ำ รวมถึงมีความเป็นพิษที่อาจเกิดขึ้นหากมีการปลดปล่อยไอออนไซยาไนด์ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีสารเติมแต่งในแบตเตอรี่เพื่อป้องกันข้อเสียดังกล่าว นอกจากนี้กระบวนการสังเคราะห์สำหรับสารประกอบเหล่านี้มักใช้ตัวกลางเป็นน้ำ (ไฮโดรเทอร์มอลหรือการตกตะกอน) ซึ่งในกรณีที่ใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ ถือเป็นข้อดีทำให้มีรอบการใช้งานยาวนานโดยไม่มีปัญหาด้านความปลอดภัย ในทางตรงกันข้ามหากใช้ในอิเล็กโทรไลต์ที่ไม่มีน้ำเป็นองค์ประกอบถือเป็นข้อเสีย เนื่องจากสามารถเกิดโคออร์ดิเนตหรือการแทรกตัวของน้ำ ส่งผลต่ออายุการใช้งานที่สั้นลง

2.4 วัสดุเปลี่ยนรูป (Conversion-Based Materials) กลไกการเกิดปฏิกิริยาของวัสดุกลุ่มนี้ สามารถอธิบายได้ดังสมการต่อไปนี้

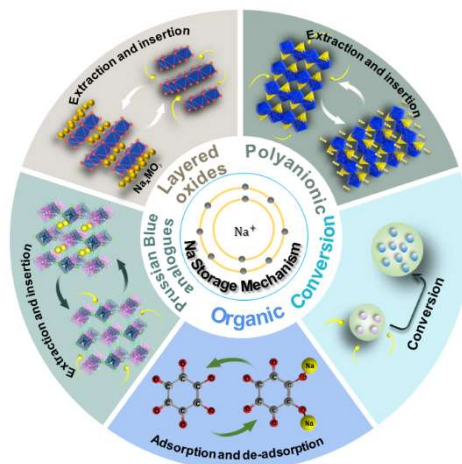


โดยที่ M คือ โลหะทรานซิชัน (เช่น Fe Mn Co และอื่น ๆ) X คือ แอนไอออน (เช่น O^{2-} F^- P^{3-} S^{2-} Se^{2-} เป็นต้น) X' คือ วัสดุของแข็ง เช่น S, Se เป็นต้น ซึ่งเกิดจากการออกซิไดซ์ของแอนไอออน X และ a คือ อัตราส่วนของเลขออกซิเดชันของแอนไอออนต่อโลหะทรานซิชัน และ n คือ อัตราส่วนของเลขออกซิเดชันของแอนไอออนต่อโซเดียม (Kim et al., 2018) ตัวอย่างของวัสดุแคโทดที่สามารถเกิดปฏิกิริยาควอนเวอร์ชัน เช่น โลหะทรานซิชันฟลูออไรด์ (MF_x โดยที่ M = Fe Ti V Co Ni และ Cu และ x = 2 หรือ 3) วัสดุ oxyfluorides (เช่น FeOF) วัสดุ sulfides (เช่น Fe_xS_y และ Co_xS_y) วัสดุ selenides (เช่น Fe_xSe_y) เป็นต้น วัสดุเหล่านี้มีความจุไฟฟ้าจำเพาะทางทฤษฎีสูง ส่งผลให้ค่าความหนาแน่นพลังงานสูงเนื่องจากเป็นปฏิกิริยารีดอกซ์หลาย

อิเล็กตรอน (Zhang Y. et al., 2018) ตัวอย่างเช่น FeF_3 และ FeS_2 มีความจุไฟฟ้าจำเพาะทางทฤษฎี 731 และ 892 mAh g^{-1} ตามลำดับ ซึ่งสูงกว่าค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะทางทฤษฎีของวัสดุทำขั้วไฟฟ้าประเภทอื่น (Kim et al., 2018) อย่างไรก็ตามวัสดุประเภทนี้มีข้อเสีย คือ การนำไฟฟ้าต่ำ โครงสร้างที่ไม่เสถียร การแพร่ของโซเดียมไอออนช้า เกิด overpotential ในระหว่างปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีสูง และเกิดการขยายตัวในระหว่างการอัดและคายประจุอย่างรุนแรง ซึ่งเป็นอุปสรรคสำคัญต่อการประยุกต์ใช้วัสดุประเภทนี้เป็นขั้วไฟฟ้าในแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออน เนื่องจากทำให้แบตเตอรี่มีประสิทธิภาพและอายุการใช้งานที่จำกัด (Zhang Y. et al., 2018)

2.5 วัสดุอินทรีย์ (Organic Materials) วัสดุอินทรีย์มีข้อดี คือ ไม่มีโลหะทรานซิชันเป็นองค์ประกอบ ราคาถูก มวลโมเลกุลต่ำ มีทรัพยากรที่เพียงพอต่อความต้องการ โครงสร้าง

หลากหลายเปลี่ยนแปลงได้ง่าย มีความปลอดภัย และความยืดหยุ่นเชิงกลที่ดี (Xu et al., 2018) โดยมีวัสดุอินทรีย์มากมายที่อยู่ระหว่างการวิจัย เช่น พอลิเมอร์นำไฟฟ้า (conducting polymers) สารประกอบอินทรีย์กำมะถัน (organosulfur compounds) สารประกอบอนุมูลอินทรีย์ (organic radical compounds) สารประกอบคาร์บอนิล (carbonyl compounds; PTCDA และ disodium rhodizonate) (Lee M. et al., 2017; Li A. H. et al., 2017; Zhou et al., 2018) เป็นต้น โดยเฉพาะสารประกอบคาร์บอนิลมีการศึกษามากที่สุดในช่วงหลายปีที่ผ่านมา อย่างไรก็ตาม วัสดุอินทรีย์มีข้อเสียหลัก คือ การละลายของขั้วแคโทดในอิเล็กโทรไลต์ที่นำไปสู่การลดลงของความจุไฟฟ้าอย่างรวดเร็ว และการนำไฟฟ้าต่ำ ทำให้ประสิทธิภาพอัตราการอัดและคายประจุต่ำ



รูปที่ 4 วัสดุขั้วแคโทดและปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของวัสดุประเภทต่าง ๆ สำหรับแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออน ดัดแปลงจาก (Cui et al., 2017)

3. อิเล็กโทรไลต์

โดยทั่วไปอิเล็กโทรไลต์ประกอบด้วยตัวทำละลายและเกลือของโซเดียมซึ่งมีพลังงานยึดเหนี่ยวสูง ดังนั้นจึงมีเสถียรภาพทางความร้อนและความปลอดภัยสูง ซึ่งสามารถจำแนกเป็นประเภทต่าง ๆ ดังนี้

3.1 อิเล็กโทรไลต์เหลวที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ (Aqueous Liquid Electrolyte) อิเล็กโทรไลต์ชนิดนี้มีความน่าสนใจหลายประการ เนื่องจากราคาถูก มีความปลอดภัยสูง และเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมต่ำ ซึ่งมีการศึกษาการใช้เกลือโซเดียมหลายชนิด โดย $2\text{M Na}_2\text{SO}_4$ เป็นตัวเลือกที่ดีที่สุด (Nakamoto

et al., 2016) เกลือชนิดอื่น ๆ เช่น NaTFSI หรือ NaCF_3SO_3 มีความต่างศักย์ถึง 2.5 โวลต์ (Suo et al., 2017) และอิเล็กโทรไลต์ที่มีความเข้มข้นของเกลือสูง (water-in-salt electrolyte) ทำให้อัตราการอัดและคายประจุสูงขึ้น (Han et al., 2018; Suo et al., 2017) โดยข้อเสียหลักของอิเล็กโทรไลต์ที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ คือ ความเสถียรของช่วงของการเกิดปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมี (electrochemical window) แคบ ซึ่งถูกกำหนดด้วยการสลายตัวของน้ำด้วยปฏิกิริยาการเกิดออกซิเจนและไฮโดรเจน ดังนั้นการเลือกขั้วไฟฟ้าที่เหมาะสมให้สามารถทนต่อการกัดกร่อนจึงเป็นสิ่งสำคัญอย่างยิ่ง (Eshetu et al., 2020)

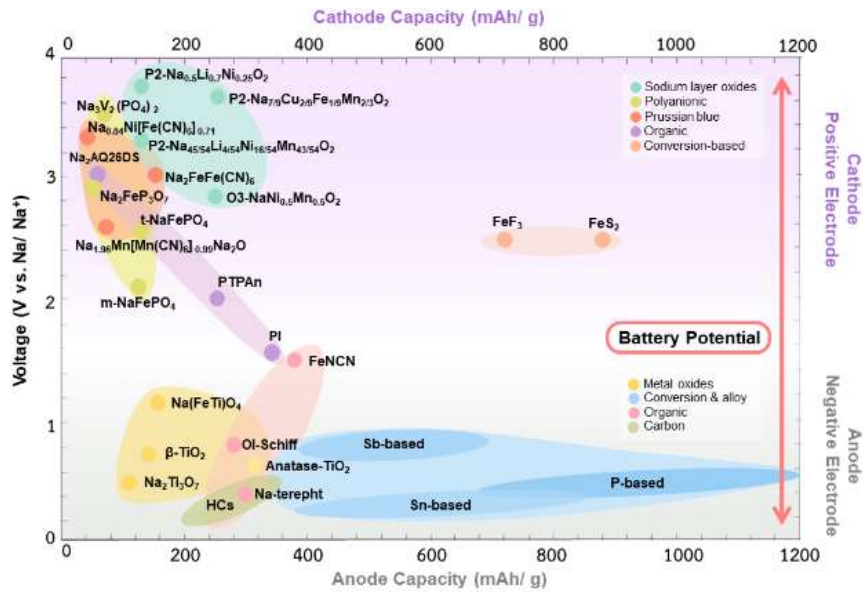
3.2 อิเล็กโทรไลต์ของเหลวที่ไม่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ (Non-Aqueous Liquid Electrolytes)

อิเล็กโทรไลต์ประเภทคาร์บอเนตเอสเทอร์ (carbonate ester based electrolyte; glyme-type) เป็นเกลือโซเดียมในตัวทำละลายต่าง ๆ เช่น DEGDM (diethylene glycol dimethyl ether) DMC (dimethyl carbonate) EC (ethylene carbonate) FEC (fluorinated ethylene carbonate) เป็นต้น ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากช่วยให้เกิดการแทรกตัวของสารละลายโซเดียมในขั้วแกรไฟต์ และสร้างผิวสัมผัสระหว่างของแข็งกับอิเล็กโทรไลต์ (solid-electrolyte interface; SEI) ที่เสถียร (Goktas et al., 2019; Jache and Adelhalm, 2014) นอกจากนี้ยังมีการค้นคว้าของโซเดียมไอออนมาก

ของเหลวไอออนิก (Ionic liquid) มีการนำไอออนต่ำกว่าและมีความหนืดสูงกว่าเมื่อเทียบกับ อิเล็กโทรไลต์ประเภทคาร์บอเนต ซึ่งโมเลกุลอินทรีย์ที่ได้รับการศึกษามากที่สุดคือ imidazolium และ pyrrolidinium (Eshetu et al., 2020) โดยทั่วไปความเข้มข้นของเกลือโซเดียมเป็นปัจจัยสำคัญในการปรับปรุง อิเล็กโทรไลต์ชนิดนี้ โดยอิเล็กโทรไลต์ที่มีปริมาณโซเดียมไอออนสูงจะมีความเสถียรในระหว่างกระบวนการอัด-คายประจุ รวมทั้งทนต่อความหนาแน่นของกระแสที่สูงขึ้น เนื่องจากการถ่ายโอนประจุเร็วขึ้นที่ผิวสัมผัสระหว่างขั้ว (Zhang Z., Zhang, Ren, et al., 2016) แต่มีข้อเสีย คือ ต้นทุนสูงและการนำไอออนต่ำที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งเป็นตัวแปรที่สำคัญในการปรับปรุงประสิทธิภาพของของเหลวไอออนิกในแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนสำหรับอนาคต

ตารางที่ 3 ข้อดี ข้อจำกัดและความท้าทายของขั้วแคโทดชนิดต่าง ๆ ดัดแปลงจาก (Goikolea et al., 2020)

ชนิดขั้วแคโทด	ข้อดี	ข้อเสีย
Sodium layered oxide	<ul style="list-style-type: none"> • ความจุไฟฟ้าสูง • ประสิทธิภาพในการอัดและคายประจุสูง • ราคาถูก • สามารถปรับขนาดการสังเคราะห์ได้ตั้งแต่ขนาดเล็กไปใหญ่ 	<ul style="list-style-type: none"> • มีการขยายตัวเชิงปริมาตรสูง • ไวต่อความชื้นสูง • รอบการใช้งานต่ำ
Polyanionic material	<ul style="list-style-type: none"> • ความเสถียรเชิงความร้อนสูง • อายุการใช้งานนาน • ไม่ดูดความชื้น 	<ul style="list-style-type: none"> • ความจุไฟฟ้าจำเพาะต่ำ • ความหนาแน่นพลังงานต่ำ • มวลโมเลกุลสูง
Prussian blue-based material	<ul style="list-style-type: none"> • ความเสถียรเชิงโครงสร้างสูง • ความหนาแน่นพลังงานสูง • ความจุไฟฟ้าสูง • สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่ำ 	<ul style="list-style-type: none"> • ใช้คาร์บอนนำไฟฟ้าจำนวนมาก • ประสิทธิภาพในการอัดและคายประจุต่ำ • มีความจุไฟฟ้าเชิงปริมาตรต่ำ
Conversion-based material	<ul style="list-style-type: none"> • ความจุไฟฟ้าจำเพาะสูง • ความหนาแน่นพลังงานสูง 	<ul style="list-style-type: none"> • ขยายตัวเชิงปริมาตรสูง • การแพร่ของโซเดียมไอออนเกิดช้า • เกิด overpotentials
Organic material	<ul style="list-style-type: none"> • ราคาถูก • มีโครงสร้างหลากหลายและเปลี่ยนแปลงง่าย • เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม 	<ul style="list-style-type: none"> • อายุการใช้งานสั้น • อัตราการอัดและคายประจุต่ำ • เกิด overpotentials • นำไฟฟ้าได้ต่ำ



รูปที่ 5 ความจุไฟฟ้าเทียบกับศักย์ไฟฟ้าของวัสดุสำหรับใช้ทำขั้วแอโนดและขั้วแคโทดในแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออน

3.3 อิเล็กโทรไลต์ของแข็ง (solid-state electrolytes; SSEs) การพัฒนาอิเล็กโทรไลต์ของแข็ง สิ่งสำคัญคือ การลดปัญหาด้านความไม่ปลอดภัยโดยการหลีกเลี่ยงการใช้สารละลายที่ระเหยง่ายและไวไฟ ซึ่งมีข้อดีหลัก คือ มีความเสถียรทางความร้อนสูง มีความเสถียรของช่วงการเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีกว้าง และมีสมบัติเชิงกลที่ดี แต่ข้อเสียที่สำคัญก็คือ มีการนำไอออนต่ำที่อุณหภูมิห้องเมื่อเทียบกับของเหลว (Eshetu et al., 2020; Qiao et al., 2020) โดยอิเล็กโทรไลต์ของแข็งที่ใช้สำหรับแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนสามารถแบ่งได้เป็น 3 ประเภทหลัก ๆ ดังนี้

อิเล็กโทรไลต์พอลิเมอร์ของแข็ง ประกอบด้วยเกลือโซเดียมและพอลิเมอร์ ซึ่งมีความหลากหลายของโครงสร้าง มีความยืดหยุ่นสูง แต่มีการนำไอออนที่อุณหภูมิต่ำ โดยการปรับปรุงสภาพการนำไอออนสามารถทำได้ด้วยการปรับทั้งส่วนของเกลือ (NaPF₆, NaTFSI, NaFSI และอื่น ๆ) และส่วนของพอลิเมอร์ โดย polyethylenoxide (PEO) เป็นพอลิเมอร์ที่ใช้มากที่สุด สามารถละลายเกลือโซเดียมได้หลายชนิด ทำให้อิเล็กโทรไลต์มีคุณสมบัติการนำไอออนที่สูงขึ้น มีความเสถียรทางความร้อน เคมีไฟฟ้า และ SEI มีความเสถียรมากขึ้น (Qiao et al., 2020)

อิเล็กโทรไลต์พอลิเมอร์ของแข็งคอมโพสิต ประกอบด้วยสารเติมแต่งอนินทรีย์ (SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ และอื่น ๆ) ในอิเล็กโทรไลต์พอลิเมอร์ของแข็ง ที่สามารถลดความเป็นผลึกและอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะคล้ายแก้ว (glass transition

temperature; Tg) ร่วมกับการเกิดปฏิกิริยาระหว่างหมู่ฟังก์ชันที่พื้นผิวของสารเติมแต่ง อนินทรีย์กับสายโซ่พอลิเมอร์และเกลือ โดยการปรับอัตราส่วนของอนุภาคนาโนของสารเติมแต่งต่อพอลิเมอร์ให้เหมาะสม นำไปสู่อิเล็กโทรไลต์พอลิเมอร์ของแข็งคอมโพสิตที่มีค่าการนำไอออนที่สูงที่อุณหภูมิห้องและมีคุณสมบัติเชิงกลที่ดี

อิเล็กโทรไลต์พอลิเมอร์ของแข็งอนินทรีย์ มีความแข็งและไม่ยืดหยุ่น เช่น ออกไซด์ ฟอสเฟส ซัลไฟด์ ไฮไดรด์ เป็นต้น โดยนิยมใช้ Beta Alumina และ NASICON เป็นตัวนำโซเดียมไอออน โดย Beta Alumina มีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกัน 2 ชนิด คือ β-Al₂O₃ และ β'-Al₂O₃ โดย β'-Al₂O₃ ให้ค่าการนำไอออนสูงกว่า ส่วนสารประกอบ NASICON มีค่าการนำโซเดียมไอออนสูงประมาณ 3.5×10⁻³ S cm⁻¹ ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งความท้าทายของระบบของแข็งทั้งหมดคือผิวสัมผัสระหว่างแต่ละส่วนประกอบของแบตเตอรี่ ดังนั้นการรวมกันของ อิเล็กโทรไลต์ NASICON กับของเหลวไอออนิกเล็กน้อย จึงช่วยลดปัญหาด้านนี้และสามารถให้ค่าความจุไฟฟ้าจำเพาะถึง 90 mAh g⁻¹ และความจุคงค้าง 95% ที่อัตราการกระแส 10C ได้ถึง 10,000 รอบ (Noi et al., 2018; Zhang Z., Zhang, Shi, et al., 2016)

3.4 อิเล็กโทรไลต์กึ่งของแข็ง (Quasi Solid-state Electrolytes) การนำไอออนต่ำที่อุณหภูมิห้องของอิเล็กโทรไลต์พอลิเมอร์ของแข็ง สามารถแก้ไขได้โดยการเติม อิเล็กโทรไลต์ของเหลวเล็กน้อย เช่น การเติมสารละลาย อิเล็กโทรไลต์ (1 M NaPF₆ ใน EC-DMC-EMC) ใน PVDF-HFP (poly(vinylidene

fluoride-co-hexafluoropropylene) และอนุภาคนาโน Al_2O_3 ใช้งาน 600 รอบ รวมทั้งสามารถทำงานได้ในช่วงอุณหภูมิกว้าง พบว่ามีการนำไอออนสูงถึง $1.3 \times 10^{-3} S cm^{-1}$ และให้ความจุ (-20 to 70 °C) (Xie et al., 2020) เป็นต้น ไฟฟ้าสูง $96.8 mAh g^{-1}$ ที่อัตราการกระแสสูง 5C หลังจากผ่านการ

ตารางที่ 4 ข้อดี ข้อจำกัดและความท้าทายของอิเล็กโทรไลต์ชนิดต่าง ๆ ดัดแปลงจาก (Goikolea et al., 2020)

อิเล็กโทรไลต์	ประเภท	ข้อดี	ข้อจำกัดและความท้าทาย
ของเหลวที่มีน้ำ เป็น องค์ประกอบ		<ul style="list-style-type: none"> • ราคาถูก • มีความปลอดภัยสูง • เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมต่ำ 	<ul style="list-style-type: none"> • ความเสถียรของช่วงของการเกิด ปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีแคบ
	คาร์บอนเนต เอสเทอร์	<ul style="list-style-type: none"> • ความเสถียรของช่วงของการเกิดปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีสูง • การผันกลับของโซเดียมไอออนดี • เกิดเดนไดรต์ได้ยาก 	<ul style="list-style-type: none"> • มีความหนืดสูงทำให้อัตราการอัดและคายประจุต่ำ
ของเหลว ที่ไม่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ	ของเหลว ไอออนิก	<ul style="list-style-type: none"> • ใช้งานได้ดีในอุณหภูมิประมาณ 60-80 °C 	<ul style="list-style-type: none"> • การนำไอออนต่ำ, มีความหนืดสูง • ราคาแพง
	พอลิเมอร์ ของแข็ง	<ul style="list-style-type: none"> • มีความหลากหลายของโครงสร้าง • มีความยืดหยุ่นสูง • มีความเสถียรทางเทอร์โมไดนามิกส์ 	<ul style="list-style-type: none"> • การนำไอออนที่อุณหภูมิต่ำ
ของแข็ง	พอลิเมอร์ ของแข็ง คอมโพสิต	<ul style="list-style-type: none"> • การนำไอออนสูงที่อุณหภูมิต่ำ • สมบัติเชิงกลดี 	
	พอลิเมอร์ ของแข็ง อินทรีย์	<ul style="list-style-type: none"> • การนำไอออนสูง 	<ul style="list-style-type: none"> • เปราะและไม่ยืดหยุ่น • ความต้านทานสูง
กึ่งของแข็ง		<ul style="list-style-type: none"> • ราคาไม่แพง • มีความเสถียรในการสัมผัสกับขั้วไฟฟ้า • ความยืดหยุ่นดี • การนำไอออนดีที่อุณหภูมิต่ำ 	<ul style="list-style-type: none"> • ช่วงอุณหภูมิในการใช้งานแคบ • ความเสถียรของช่วงของการเกิด ปฏิกิริยาทางไฟฟ้าเคมีแคบ

การพัฒนาอุตสาหกรรม

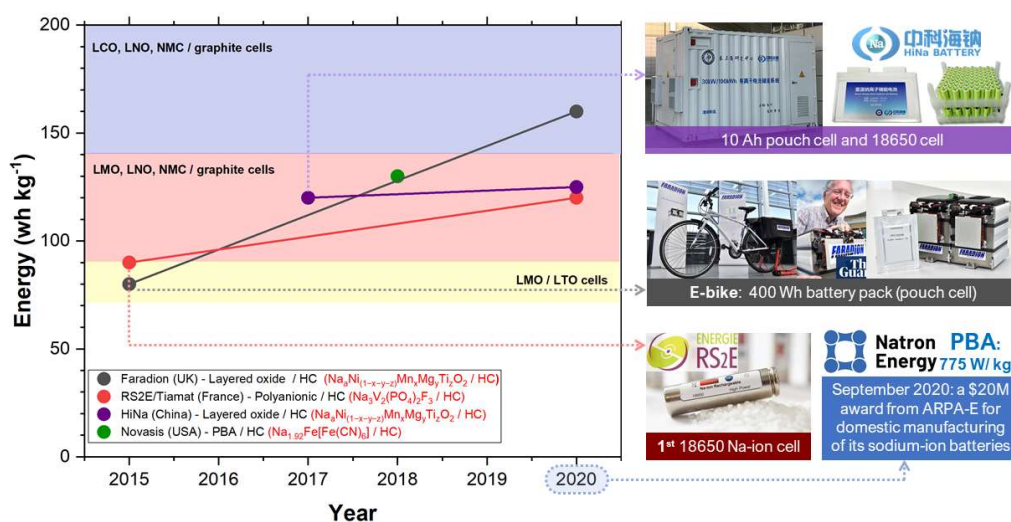
1. เซลล์ต้นแบบและเซลล์เชิงพาณิชย์ (Prototype and Commercial Cells)

บริษัท Sumitomo ประเทศญี่ปุ่น (Kuze et al., 2013) ได้ผลิตชุดเซลล์ต้นแบบชนิดถุง (pouch cell) ความจุ 600 mAh ต่อเซลล์ โดยใช้อิเล็กโทรไลต์ที่ไม่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ ใช้ คาร์บอน HCs เป็นขั้วแอโนด และใช้ O3-type ($NaNi_{0.3}Fe_{0.4}Mn_{0.3}O_2$) เป็นขั้วแคโทด และในปี 2015 บริษัท Faradion ซึ่งตั้งอยู่ในสหราชอาณาจักร สร้างแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนที่ไม่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ (nonaqueous NIB)

สำหรับใช้ในจักรยานไฟฟ้า (Edelstein, 2015) โดยใช้แบตเตอรี่ชนิดถุงรวมเป็นแพ็คเกจเตอรี่ที่มีพลังงานเท่ากับ 400 Wh ซึ่งใช้ $NaNi_{(1-x-y-z)}Mn_xMg_yTi_zO_2$ เป็นขั้วแคโทด (Sayers et al., 2015) ในปัจจุบันบริษัทอ้างว่าสามารถผลิตเซลล์ต้นแบบ มีความจุไฟฟ้า 12 Ah และความหนาแน่นพลังงานเท่ากับ 150–160 Wh kg^{-1} โดยมีรอบการใช้งานมากกว่า 3000 รอบ ที่อัตราการกระแส 1C และสามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิ -20 ถึง 60 °C ในขณะเดียวกันเครือข่ายการวิจัยของฝรั่งเศสได้เปิดตัวเซลล์แบตเตอรี่ตัวแรกที่มีชื่อเรียกว่า RS2E (Green Car Congress., 2015) โดยใช้ polyanionic ($Na_3V_2(PO_4)_2F_3$) เป็นขั้วแคโทด ซึ่งมีความ

หนาแน่นพลังงานเท่ากับ 90 Wh kg^{-1} (Hall et al., 2017) ต่อมาบริษัท Tiamat ได้ใช้เทคโนโลยีเดียวกันในการพัฒนาเซลล์ทำให้ความหนาแน่นกำลังเพิ่มขึ้นจาก 2 เป็น 5 kW kg^{-1} ได้ และสามารถอัดประจุได้ในเวลาเพียง 5 นาที (Taimat Energy., n.d.) และในปี 2017 บริษัท HiNa ประเทศจีน เริ่มผลิตเซลล์ชนิดลูกที่มีขนาด 10 Ah และเซลล์ชนิดทรงกระบอก (cylindrical cells) 18650 โดยใช้ O3-type โซเดียมเลเยอร์ออกไซด์เป็นขั้วแคโทด มีความหนาแน่นพลังงานเท่ากับ 135 Wh kg^{-1} ที่อัตราการกระแส 1C ถึง 5C สามารถคงความจุไว้ได้ 90% และมีรอบการใช้งานมากกว่า 3000 รอบ ที่อัตราการกระแส 3C (Rong et al., 2020) วัสดุอีกประเภทที่น่าสนใจในท้องตลาด คือ กลุ่มปรัสเซียนบลู ซึ่งเป็นวัสดุที่มีราคาถูก มีอายุการใช้งาน และประสิทธิภาพในการอัดและคายประจุที่ดี แต่ความหนาแน่นพลังงานต่ำ โดยบริษัทในยุโรปและเอเชียมักใช้สารประกอบพอลิแอนไอออนิกและสารประกอบเลเยอร์ออกไซด์ แต่บริษัทในอเมริกามักใช้วัสดุกลุ่มปรัสเซียนบลูซึ่งในปี 2015 Sharp Laboratories of America ได้ร่วมมือกับศาสตราจารย์ John B. Goodenough โดยใช้ prussian white ($\text{Na}_{1.92}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) เป็นขั้วแคโทด และได้ความต่างศักย์ของเซลล์เท่ากับ 3 โวลต์ (Lee J., 2014) จากข้อมูลทั้งหมดนี้ บริษัท Novasis Energies ได้ใช้ $\text{Na}_x\text{MnFe}(\text{CN})_6$ เป็นขั้วแคโทด ได้ความหนาแน่นพลังงานเท่ากับ $100\text{--}130 \text{ Wh kg}^{-1}$ ต่อมาบริษัท Natron Energy เป็นบริษัทที่แยกตัวออกมาจากมหาวิทยาลัยสแตนฟอร์ดเป็นอีกหนึ่งบริษัทที่

ก่อตั้งขึ้นใหม่ ซึ่งใช้วัสดุกลุ่มปรัสเซียนบลูสำหรับเป็นทั้งขั้วแคโทดและแอโนด แต่ในกรณีนี้จะใช้อิเล็กโทรไลต์ที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ (aqueous NIB) แม้ว่าให้ความหนาแน่นพลังงานต่ำกว่าแบตเตอรี่ที่ประเภทเซลล์ออร์แกนิก ทำให้เซลล์ทำงานได้ในระยะเวลาสั้น ๆ แต่ให้ค่าความหนาแน่นกำลังเท่ากับ 775 Wkg^{-1} (หรือ 1550 W L^{-1}) และเซลล์สามารถทำงานได้มากกว่า 25,000 รอบ ที่อัตราการกระแส 12C โดยให้ค่าความจุไฟฟ้าของเซลล์ประมาณ 70% ของความจุไฟฟ้าทางทฤษฎี และมีการลดลงของความจุไฟฟ้าเพียง 6% ตลอดระยะเวลาของการทดสอบ (6 เดือน) นอกจากนี้เมื่อวันที่ 16 เดือนกันยายน ปี 2020 ที่ผ่านมา กระทรวงพลังงานสหรัฐได้ประกาศให้ทุน 24 ล้านดอลลาร์สหรัฐ สำหรับโปรแกรม Seeding Critical Advances for Leading Energy technologies with Untapped Potential (SCALEUP) ภายใต้โครงการ Advanced Research Projects Agency-Energy (ARPA-E) ซึ่งให้ทุนสำหรับเทคโนโลยีพลังงานที่มีผลกระทบสูง แต่อยู่ในขั้นที่เร็วเกินไปสำหรับการลงทุนโดยภาคเอกชน และบริษัท Natron Energy ได้รับเงินประมาณ 20 ล้านดอลลาร์สหรัฐจากโปรแกรมนี้ เพื่อขยายการผลิตแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนที่ใช้วัสดุกลุ่มปรัสเซียนบลูเป็นขั้วไฟฟ้า (Arpa-E., 2020) โดยแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนของบริษัทต่าง ๆ ในส่วนของปีที่ผลิตและความหนาแน่นพลังงาน สรุปได้ดังรูปที่ 6



รูปที่ 6 เซลล์ต้นแบบแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนของบริษัทต่าง ๆ ในแง่ของปีที่ผลิตและความหนาแน่นพลังงาน คัดแปลงจาก (Goikolea et al., 2020)

มุมมองและแนวโน้มของเทคโนโลยีการกักเก็บพลังงานประเภทโซเดียมอื่น ๆ

ในปัจจุบันระบบกักเก็บพลังงานได้เข้ามามีบทบาทต่อการประยุกต์ใช้งานอุปกรณ์ไฟฟ้าต่าง ๆ ที่มีความหลากหลายและยังคงเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง แต่เทคโนโลยีเพียงชนิดเดียวไม่สามารถตอบสนองต่อการใช้งานได้ทั้งหมด ดังนั้นการวิจัยที่เกี่ยวข้องกับส่วนประกอบและหลักการการทำงานของแบตเตอรี่ระบบต่าง ๆ จึงเป็นเรื่องที่สำคัญ เช่น การออกแบบตัวเก็บประจุชนิดโซเดียมไอออน (Na-ion capacitors) (Yin et al., 2012) โดยใช้ระบบไฮบริดมาเพื่อลดช่องว่างระหว่างแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนกับตัวเก็บประจุยิ่งยวด (supercapacitors) ทำให้มีกำลังไฟฟ้าเพียงพอต่อการใช้งาน เนื่องจากแบตเตอรี่ไม่เหมาะกับการประยุกต์ใช้งานที่ต้องการกำลังไฟฟ้าสูง นอกจากนี้แบตเตอรี่ชนิดโซเดียมอากาศ (Na-air) หรือโซเดียมออกซิเจน (Na-O₂) (Sun et al., 2018) และโซเดียมซัลเฟอร์ที่อุณหภูมิห้อง (Room temperature Na-S) (Wen et al., 2013) เป็นเทคโนโลยีการกักเก็บพลังงานที่มีความหนาแน่นพลังงานสูงซึ่งสามารถตอบสนองความต้องการการใช้งานในระบบกักเก็บพลังงาน (energy storage system) ที่มีประสิทธิภาพได้

สรุป

แบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนเป็นแบตเตอรี่ทางเลือกที่มีราคาถูก เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และมีแหล่งทรัพยากรโซเดียมที่เพียงพอ นอกจากนี้ยังมีการผลิตเซลล์ต้นแบบจากบริษัทต่าง ๆ ซึ่งกล่าวได้ว่าแบตเตอรี่ชนิดนี้อาจถูกนำมาใช้ทดแทนแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนได้ในไม่ช้า อย่างไรก็ตามเทคโนโลยีนี้ยังมีความท้าทายและข้อจำกัดหลายประการ เช่น ความหนาแน่นพลังงานเชิงมวลและเชิงปริมาตรต่ำ และช่วงของศักย์ไฟฟ้าแคบ ปัญหาดังกล่าวเกี่ยวข้องโดยตรงกับลักษณะและโครงสร้างของวัสดุที่นำมาใช้ทำขั้วแอโนด ขั้วแคโทด และอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งต้องได้รับการศึกษาวิจัย ปรับปรุง และพัฒนาให้เหมาะสม เพื่อสามารถผลิตเป็นแบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออนที่มีประสิทธิภาพสูงในเชิงอุตสาหกรรมได้ในอนาคตอันใกล้

เอกสารอ้างอิง

- นงลักษณ์ มีทอง. (2554). แบตเตอรี่ชนิดใหม่เพื่ออนาคต: แบตเตอรี่ชนิดโซเดียมไอออน. วารสารวิทยาศาสตร์ มข. 39(4): 598-607.
- Alvarado, J., Ma, C., Wang, S., Nguyen, K., Kodur, M., and Meng, Y. S. (2017). Improvement of the Cathode Electrolyte Interphase on P2- Na₂/3Ni₁/3Mn₂/3O₂ by Atomic Layer Deposition. *ACS Applied Materials and Interfaces* 9: 26518–26530.
- ARPA-E. (2020). DOE Announces \$24 Million for Commercial Scaling of Battery and Methane Detection Technologies. Retrieved November 23, 2020, from <https://arpa-e.energy.gov/news-and-media/press-releases/doe-announces-24-million-commercial-scaling-battery-and-methane>.
- Bianchini, M., Gonzalo, E., Drewett, N. E., Ortiz-Vitoriano, N., del Amo, J. M. L., Bonilla, F. J., Acebedo, B., and Rojo, T. (2018). Layered P2-O3 sodium-ion cathodes derived from earth abundant elements. *Journal of Materials Chemistry* 6(8): 3552-3559.
- Chen, M., Liu, Q., Wang, S., Wang, E., Guo, X., and Chou, S. (2019). High-Abundance and Low-Cost Metal-Based Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries: Problems, Progress, and Key Technologies. *Advanced Energy Materials* 9(14): 1803609.
- Cui, J., Yao, J., and Kim, K. (2017). Recent progress in rational design of anode materials for high-performance Na-ion batteries. *Energy Storage Materials* 7: 64-114.
- Edelstein, S. (2015). Faradion Electric Bike: Prototype Powered by Sodium-Ion Batteries. Retrieved November 26, 2020, from https://www.greencarreports.com/news/1098434_faradion-electric-bike_prototype-powered-by-sodium-ion-batteries.
- Eshetu, G. G., Elia, G. A., Armand, M., Forsyth, M., Komaba, S., Rojo, T., and Passerini, S. (2020). Electrolytes and Interphases in Sodium-Based Rechargeable Batteries: Recent Advances and Perspectives. *Advanced Energy Materials* 10(20): 2000093.
- Goikolea, E., Palomares, V., Wang, S., Ruiz de Larramendi, I., Guo, X., Wang, G., and Rojo, T. (2020). Na-Ion Batteries- Approaching Old and New Challenges. *Advanced Energy Materials* 10(44): 202002055.
- Goktas, M., Bolli, C., Buchheim, J., Berg, E. J., Novak, P., Bonilla, F., Rojo, T., Komaba, S., Kubota, K., and Adelhelm, P.

- (2019). Stable and Unstable Diglyme-Based Electrolytes for Batteries with Sodium or Graphite as Electrode. *ACS Applied Materials and Interfaces* 11(36): 32844-32855.
- Goni, A., Iturrondobeitia, A., de Muro, I. G., Lezama, L., and Rojo, T. (2017). $\text{Na}_{2.5}\text{Fe}_{1.75}(\text{SO}_4)_2/\text{Ketjen}/\text{rGO}:\text{An}$ advanced cathode composite for sodium ion batteries. *Journal of Power Sources* 369: 95-102.
- Green Car Congress. (2015). French researchers develop sodium-ion battery in 18650 format; performance comparable to Li-ion. Retrieved November 26, 2020, from <https://www.greencarcongress.com/2015/11/20151127-rs2e.html>.
- Hall, N., Boulineau, S., Croguennec, L., Launois, S., Masquelier, C., and Simonin, L. (2017). WO 2017/064189 A1.
- Han, J., Zhang, H., Varzi, A., and Passerini, S. (2018). Fluorine-Free Water-in-Salt Electrolyte for Green and Low-Cost Aqueous Sodium-Ion Batteries. *Chemsuschem* 11(21): 3704-3707.
- Hou, H., Banks, C. E., Jing, M., Zhang, Y., and Ji, X. (2015). Carbon Quantum Dots and Their Derivative 3D Porous Carbon Frameworks for Sodium-Ion Batteries with Ultralong Cycle Life. *Advanced Materials* 27(47): 7861-7866.
- Jache, B., and Adelhelm, P. (2014). Use of Graphite as a Highly Reversible Electrode with Superior Cycle Life for Sodium-Ion Batteries by Making Use of Co-Intercalation Phenomena. *Angewandte Chemie* 53(38): 10169-10173.
- Katcho, N. A., Carrasco, J., Saurel, D., Gonzalo, E., Han, M., Aguesse, F., and Rojo, T. (2016). Origins of Bistability and Na Ion Mobility Difference in P2- and O3- $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Cathode Polymorphs. *Advanced Energy Materials* 7(1): 1601477.
- Kim, J., Kim, H., and Kang, K. (2018). Conversion-Based Cathode Materials for Rechargeable Sodium Batteries. *Advanced Energy Materials* 8(17): 1702646.
- Kubota, K., Kumakura, S., Yoda, Y., Kuroki, K., and Komaba, S. (2018). Electrochemistry and Solid-State Chemistry of NaMeO_2 (Me = 3d Transition Metals). *Advanced Energy Materials* 8(17): 1703415.
- Kuze, S., Kageura, J., Matsumoto, S., Nakayama, T., Makidera, M., Saka, M., Yamaguchi, T., Yamamoto, T., and Nakane, K. (2013). Development of a Sodium Ion Secondary Battery. Retrieved November 25, 2020, from https://www.sumitomo-chem.co.jp/english/rd/report/files/docs/2013E_3.pdf.
- Lee, B., Paek, E., Mitlin, D., and Lee, S. W. (2019). Sodium Metal Anodes: Emerging Solutions to Dendrite Growth. *Chemical Reviews* 119(8): 5416-5460.
- Lee, J. (2014). Low Cost Sodium-ion Battery to Enable Grid Scale Energy Storage: Prussian Blue-Derived Cathode and Complete Battery Integration. Retrieved November 24, 2020, from https://www.sandia.gov/ess-ssl/docs/pr_conferences/2014/Wednesday/PosterSession4/10_Lee_JJ_Low-Cost_Sodium-ion_poster.pdf.
- Lee, M., Hong, J., Lopez, J., Sun, Y., Feng, F., Lim, K., Chueh, W. C., Toney, M. F., Cui, Y., and Bao, Z. (2017). High-performance sodium-organic battery by realizing four-sodium storage in disodium rhodizonate. *Nature Energy* 2: 861-868.
- Li, A. H., Feng, Z. Y., Sun, Y., Shang, L. M., and Xu, L. Q. (2017). Porous organic polymer/RGO composite as high performance cathode for half and full sodium ion batteries. *Journal of Power Sources* 343: 424-430.
- Li, Y., Yang, Y., Lu, Y., Zhou, Q., Qi, X. G., Meng, Q., Rong, X., Chen, L., and Hu, Y.-S. (2020). Ultralow-Concentration Electrolyte for Na-Ion Batteries. *ACS Energy Letters* 5(4): 1156-1158.
- Lu, Y., Lu, Y., Niu, Z., and Chen, J. (2018). Graphene-Based Nanomaterials for Sodium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* 1702469.
- Masquelier, C., and Croguennec, L. (2013). Polyanionic (Phosphates, Silicates, Sulfates) Frameworks as Electrode Materials for Rechargeable Li (or Na) Batteries. *Chem. Rev.*, 113, 6552-6591.
- Muñoz-Márquez, M. Á., Saurel, D., Gómez-Cámer, J. L., Casas-Cabanas, M., Castillo-Martínez, E., and Rojo, T. (2017). Na-Ion Batteries for Large Scale Applications: A Review on Anode Materials and Solid Electrolyte Interphase Formation. *Advanced Energy Materials* 1700463.
- Nakamoto, K., Kano, Y., Kitajou, A., and Okada, S. (2016). Electrolyte dependence of the performance of a $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ rechargeable aqueous sodium-ion battery. *Journal of Power Sources* 327: 327-332.
- Noi, K., Suzuki, K., Tanibata, N., Hayashi, A., and Tatsumisago, M. (2018). Liquid-phase sintering of highly Na^+ ion conducting $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ ceramics using Na_3BO_3

- additive. *Journal of the American Ceramic Society* 101(3): 1255-1265.
- Qi, Y. R., Mu, L. Q., Zhao, J. M., Hu, Y. S., Liu, H. Z., and Dai, S. (2015). Superior Na-Storage Performance of Low-Temperature-Synthesized Na-3(VO_{1-x}PO₄)₂F_{1+2x} (0 <= x <= 1) Nanoparticles for Na-Ion Batteries. *Angewandte Chemie* 54(34): 9911-9916.
- Qiao, L., Judez, X., Rojo, T., Armand, M., and Zhang, H. (2020). Review—Polymer Electrolytes for Sodium Batteries. *Journal of the Electrochemical Society* 167: 070534.
- Qin, D., Liu, Z., Zhao, Y., Xu, G., Zhang, F., and Zhang, X. (2018). A sustainable route from corn stalks to N, P-dual doping carbon sheets toward high performance sodium-ion batteries anode. *Carbon* 130: 664-671.
- Rong, X., Lu, Y., Qi, X., Zhou, Q., Kong, W., Tang, K., Chen, L., and Hu, Y. (2020). Na-ion batteries: From fundamental research to engineering exploration. *Energy Storage Science and Technology* 9(2): 515-522.
- Saurel, D., Orayech, B., Xiao, B., Carriazo, D., Li, X., and Rojo, T. (2018). From Charge Storage Mechanism to Performance: A Roadmap toward High Specific Energy Sodium-Ion Batteries through Carbon Anode Optimization. *Advanced Energy Materials* 1703268.
- Sayers, R., Barker, R., and Heap, R. (2015). WO 2015/177544 A1.
- Sun, B., Pompe, C., Dongmo, S., Zhang, J., Kretschmer, K., Schröder, D., Janek, J., and Wang, G. (2018). Challenges for Developing Rechargeable Room-Temperature Sodium Oxygen Batteries. *Advanced Materials Technologies* 3: 1800110.
- Suo, L. M., Borodin, O., Wang, Y. S., Rong, X. H., Sun, W., Fan, X. L., Xu, S. Y., Schroeder, M. A., Cresce, A. V., Wang, F., Yang, C. Y., Hu, Y. S., Xu, K., and Wang, C. S. (2017). "Water-in-Salt" Electrolyte Makes Aqueous Sodium-Ion Battery Safe, Green, and Long-Lasting. *Advanced Energy Materials* 7(21): 1701189.
- Taimat Energy. (n.d.). TAIMAT Powerful, Fast charging, Enduring cells Thanks Sodium-Ion. Retrieved November 25, 2020, from <http://www.tiamat-energy.com/>.
- Wen, Z., Hu, Y., Wu, X., Han, J., and Gu, Z. (2013). Main Challenges for High Performance NAS Battery: Materials and Interfaces. *Advanced Functional Materials* 23: 1005–1018.
- Xie, D., Zhang, M., Wu, Y., Xiang, L., and Tang, Y. (2020). A Flexible Dual-Ion Battery Based on Sodium-Ion Quasi-Solid-State Electrolyte with Long Cycling Life. *Advanced Functional Materials* 30(5): 1906770.
- Xu, Y., Zhou, M., and Lei, Y. (2018). Organic materials for rechargeable sodium-ion batteries. *Materials Today* 21(1): 60-78.
- Yin, J., Qi, L., and Wang, H. (2012). Sodium Titanate Nanotubes as Negative Electrode Materials for Sodium-Ion Capacitors. *ACS Applied Materials and Interfaces* 4: 2762–2768.
- You, Y., and Manthiram, A. (2017). Progress in High-Voltage Cathode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* 1701785.
- Yu, F., Du, L., Zhang, G., Su, F., Wang, W., and Sun, S. (2019). Electrode Engineering by Atomic Layer Deposition for Sodium-Ion Batteries: From Traditional to Advanced Batteries. *Advanced Functional Materials* 1906890.
- Zhang, Y., Liu, S. Q., Ji, Y. J., Ma, J. M., and Yu, H. J. (2018). Emerging Nonaqueous Aluminum-Ion Batteries: Challenges, Status, and Perspectives. *Advanced Materials* 30(38): 1706310.
- Zhang, Z., Zhang, Q., Ren, C., Luo, F., Ma, Q., Hu, Y., Zhou, Z., Li, H., Huang, X., and Chen, L. (2016). A ceramic/polymer composite solid electrolyte for sodium batteries. *Journal of Materials Chemistry A* 4(41): 15823-15828.
- Zhang, Z., Zhang, Q., Shi, J., Chu, Y. S., Yu, X., Xu, K., Ge, M., Yan, H., Li, W., Gu, L., Hu, Y., Li, H., Yang, X., Chen, L., and Huang, X. (2016). A Self-Forming Composite Electrolyte for Solid-State Sodium Battery with Ultralong Cycle Life. *Advanced Energy Materials* 7(4): 1601196.
- Zhou, G. Y., Miao, Y. E., Wei, Z. X., Mo, L. L., Lai, F. L., Wu, Y., Ma, J. M., and Liu, T. X. (2018). Bioinspired Micro/Nanofluidic Ion Transport Channels for Organic Cathodes in High-Rate and Ultrastable Lithium /Sodium-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials* 28(52): 1804629.

