

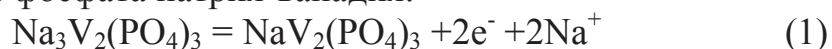
**СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
Na₃V₂(PO₄)₃ КАК АНОДНОГО МАТЕРИАЛА НАТРИЙ-ИОННЫХ
АККУМУЛЯТОРОВ**

Аннотация: Твердофазным методом синтезирован композит Na₃V₂(PO₄)₃/C (терморасширенный графит 10 мас.%). Установлено, что падение емкости Na₃V₂(PO₄)₃/C (терморасширенный графит 10 мас.%) после 100 циклов заряда-разряда не превышает 1,8%.

Ключевые слова: натрий, анодный, твердофазный, разрядная кривая, емкость.

Введение. Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) считаются наиболее перспективными химическими источниками тока для и электрических транспортных средств благодаря доступности натриевых солей и высоким удельным характеристикам НИА. Мощностные и емкостные характеристики НИА во многом зависят от химической природы и фазовой структуры электродных материалов. Среди множества электродных материалов перспективным является ромбоэдрический Na₃V₂(PO₄)₃, представляющий собой типичный суперионный проводник. Кристаллическая решетка Na₃V₂(PO₄)₃ благодаря высокому содержанию Na⁺ обладает значительной большей устойчивостью к повторяющимся циклам интеркаляции-деинтеркаляции Na⁺, чем традиционные шпинельные структуры. Вместе с тем относительно низкая электронная проводимость и коэффициент диффузии ионов натрия в твердой фазе чистого ромбоэдрического Na₃V₂(PO₄)₃ обуславливает относительно небольшую удельную емкость электродов из Na₃V₂(PO₄)₃ даже при низких скоростях заряда и разряда.

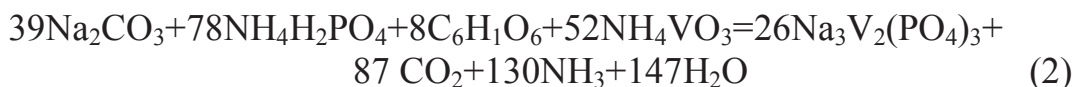
При циклировании этого материала как катодного обратимо могут интеркалироваться-деинтеркалироваться два иона натрия. Извлечь третий ион натрия не позволяет окно электрохимической стабильности растворителя электролита. Используя эти данные, можно записать процесс, происходящие в результате заряда и разряда ячейки с катодным материалом из фосфата натрия-ванадия:



Протеканию процесса слева направо соответствует заряд, а справа налево – разряд. При дальнейшей катодной поляризации

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ материала в него может интеркалироваться четвертый и пятый ион натрия, и он приобретает черты анодного.

Основная часть. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ получали твердофазным методом из стехиометрического количества метаванадата аммония, карбоната натрия, дигидрофосфата аммония и глюкозы в качестве восстановителя по реакции:



Исходные компоненты перемешивались, заливались деионизированной водой. Раствор ставился плитку, вода выпаривалась. После выпаривания твердый остаток помещался в шаровую мельницу и перемалывался в среде ацетона в течение 8 часов. После извлечения материал отжигался в среде аргона в течение 8 часов при температуре 750°C .

Активная масса $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ приготавливалась в результате помола терморасширенного графита (далее ТРГ) [4] и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ как 1:10 по массе в шаровой мельнице в среде изопропилового спирта. После помола активная масса сушилась при 150°C . Активная масса, состоящая из $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (ТРГ 10 мас.%), мелкодисперсного терморасширенного графита, наносилась на алюминиевый токосъемник с помощью связующего (ПВДФ) и подвергалась сушке в вакуумной камере при температуре 100°C . После сушки электрод помещался в подготовленный перчаточный бокс со средой аргона через передаточную камеру. В боксе была собрана электрохимическая система (3), состоящая из полученного материала:



На рисунке 1 представлена зарядная кривая электрода с активной массой из $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (ТРГ 10 мас.%) при номинальном тока разряда $0,5\text{C}$ в 1M растворе перхлората натрия в ПК.

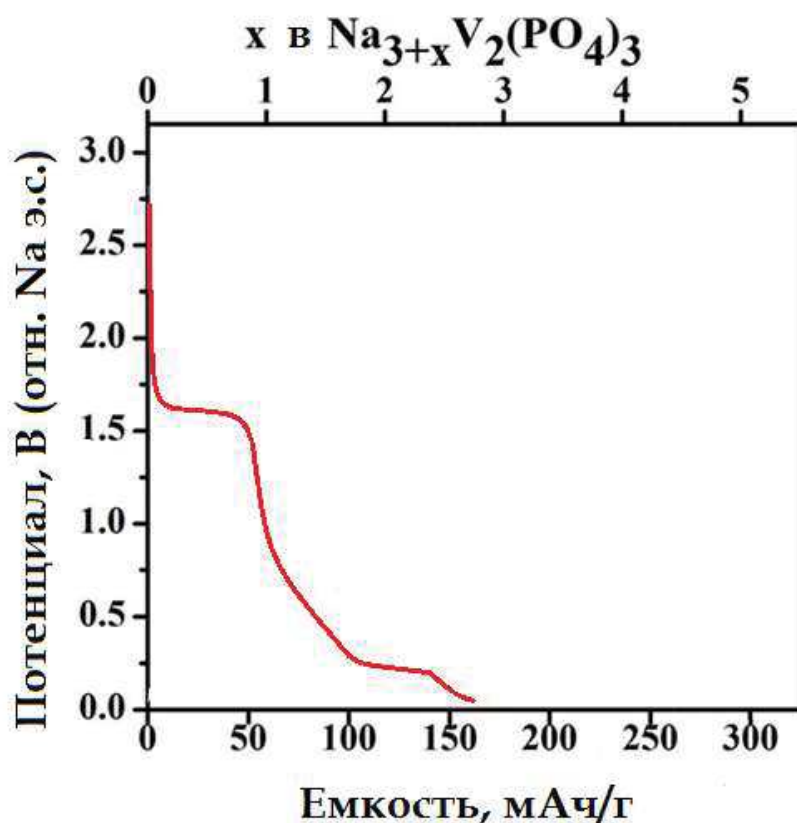


Рисунок 1 – Зарядная кривая для отрицательного электрода из $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ в 1М NaClO_4 в ПК при скорости разряда 0,5С, потенциалы измерены относительно натриевого электрода сравнения.

Вид зарядной кривой (рисунок 1) указывает на твердофазный механизм заряда композита $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (ТРГ 10 мас.%). При этом на кривой наблюдается горизонтальная площадка при потенциале +1,63 В. отн. натриевого электрода сравнения, которой соответствует переход $\text{V}^{+3}/\text{V}^{+2.5}$. На циклической вольтамперограмме при потенциале +1,63 В. отн. натриевого электрода сравнения виден пик.



При дальнейшей катодной поляризации потенциал сильно смещается в отрицательную сторону и при потенциале +0,2 В. отн. натриевого электрода сравнения в материал внедряется пятый ион натрия. На зарядной кривой и на циклической вольтамперограмме наблюдается горизонтальная площадка и пик соответственно, отвечающий переходу $\text{V}^{+2.5}/\text{V}^{+2}$.



На рисунке 2 представлена разрядная кривая электрода с активной массой из $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (ТРГ 10 мас.%) при номинальном токе разряда 0,5С в 1М растворе перхлората натрия в ПК.

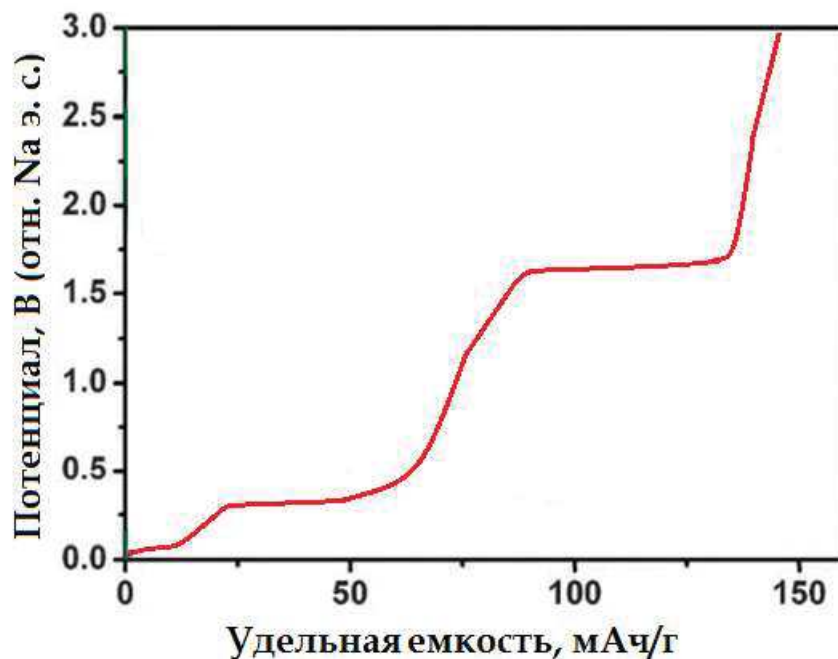


Рисунок 2 – Разрядная кривая для отрицательного электрода из $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ в 1М NaClO_4 в ПК при скорости разряда 0,5С, потенциалы измерены относительно натриевого электрода сравнения

На разрядной кривой при потенциале +0,3 В. отн. натриевого электрода сравнения деинтеркалируется один ион натрия:



Реализованная емкость составляет порядка 50 мАч/г. На циклической вольтамперограмме наблюдается пик, соответствующий переходу $\text{V}^{+2}/\text{V}^{+2.5}$.

Вторая площадка наблюдается при потенциале +1,67 В. отн. натриевого электрода сравнения, которой соответствует переход $\text{V}^{+2.5}/\text{V}^{+3}$, деинтеркалируется второй ион натрия:



На циклической вольтамперограмме сравнения виден пик. Реализованная емкость составляет около 50 мАч/г.

Зарядно-разрядные испытания собранной системы (ток заряда и разряда 0,5С) показали, что емкость композита $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (ТРГ 10 мас.%) при циклировании в области потенциалов 0,3-1,72В имеет максимальное значение $123,3 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ и уменьшается на 1,8% после 100 циклов заряда-разряда. Установлено, что падение емкости

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (ТРГ 10 мас.%) с увеличением количества циклов заряда-разряда описывается уравнением 5:

$$C_N = 123,3 - 0,018N, \quad (8)$$

где C_N – удельная емкость N-го цикла разряда, $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$; N – номер цикла.

Показано, что зависимость емкости от количества циклов заряда-разряда для $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (ТРГ 10 мас.%) в интервале 100 циклов адекватно подчиняется линейному закону. Отличие от экспериментальной зависимости емкости от количества циклов заряда-разряда от экспоненциальной функции наиболее вероятно указывает на формирование мелкозернистого композита $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (ТРГ 10 мас.%) с высокой скоростью диффузии ионов натрия.

На рисунке 3 представлена циклическая вольтамперограмма электрода из $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (ТРГ 10 мас.%) при скорости развертки потенциала 1 мВ/с.

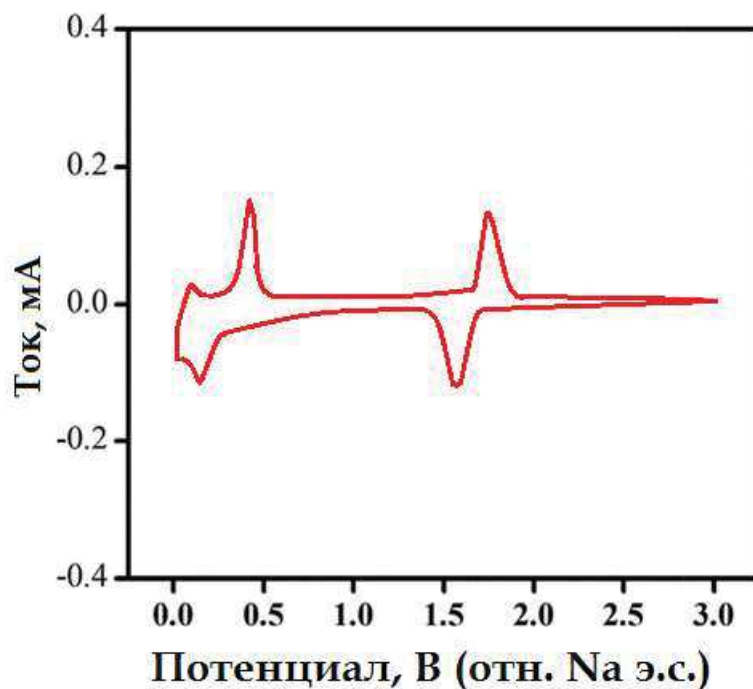


Рисунок 3 – Циклическая вольтамперограмма отрицательного электрода $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (ТРГ 10 мас.%) в 1М NaClO_4 в ПК при скорости развертки потенциала 1,0 мВ/с относительно натриевого электрода сравнения

Выводы. В результате твердофазным методом был синтезирован композит $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (ТРГ 10 мас.%). Было показано, что материал можно использовать в качестве анодного для НИА. Зарядно-разрядные испытания показали, что емкость композита $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (ТРГ 10 мас.%) имеет максимальное значение $123,3 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при токе

заряда и разряда 0,5С и уменьшается на 1,8% после 100 циклов заряда-разряда. Установлено, что падение емкости $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (ТРГ 10 мас.%) с увеличением количества циклов заряда-разряда может адекватно описываться линейной моделью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Li G. Glucose-assisted synthesis of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite as an electrode material for high-performance sodium-ion batteries / G. Li // *J. Power Sources*. - 2014. - Vol. 265. P, 325–334.

2. Oh S.-M. Reversible NaFePO_4 electrode for sodium secondary batteries / M. Oh S. // *Electrochem*. - 2012. - Vol. 22. P, 149–152.

3. Barpanda P. $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$: A Safe Cathode for Rechargeable Sodium-ion Batteries / P. Barpanda // *Chem. Mater*. - 2013. - Vol. 5. P, 3480–3487.

4. Новиков В.П., Крик С.А. Низкотемпературный способ получения графена / Новиков В.П. // *Письма в ЖТФ*. - 2011. т. 37, вып. 12, с. 44-49

5. Yan J. Nano-assembled $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}/\text{carbon}$ nanotubemulti-layered cathodes for Na-ion batteries / J. Yan // *Electrochem. Comm*. - 2015. - Vol. 56. P, 46–50.