

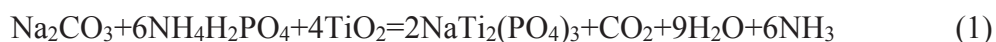
ВОДНЫЙ НАТРИЙ-ИОННЫЙ АККУМУЛЯТОР

В связи с быстро растущим внедрением возобновляемой электроэнергии на мировые энергетические рынки, необходимо решить серьезную проблему, заключающуюся в разработке безопасных и дешевых систем хранения электроэнергии, которые позволят более эффективно использовать непостоянные возобновляемые источники энергии [1]. Различные типы аккумуляторов от обычных свинцово-кислотных до современных литий-ионных были предложены в качестве ячеек для хранения энергии в масштабе сети; однако эти батареи страдают либо из-за их стоимости и ресурсных ограничений, либо из-за их недостаточной эксплуатационной долговечности и безопасности [2].

Перезаряжаемые натрий-ионные батареи на водной основе кажутся привлекательной альтернативой своим литиевым аналогам для хранения электроэнергии из-за широкой доступности и низкой стоимости ресурсов натрия.

Недавно было обнаружено, что фосфат натрия-титана способен к многократному циклированию в водном растворе натрийсодержащих солей с теоретически реализуемой емкостью 120 мАч/г. Это дает возможность собрать Na-ion перезаряжаемый элемент на основе $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой суперионного проводника был синтезирован путем твердофазной реакции в муфельной печи на воздухе из стехиометрического количества диоксида титана, дигидрофосфата аммония и карбоната натрия по реакции:



После синтеза прессованный образец помещался в шаровую мельницу и перемалывался в среде этилацетата в течение 5 часов. После помола в пастоподобную массу добавлялся терморасширенный графит - так получалась активная масса.

Электрохимическим испытаниям $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ подвергался в трехэлектродной ячейке. На рисунке 1а представлены разрядные и зарядные кривые от 1 до 100 цикла при нормированном токе разряда 1С, а на рисунке 1б циклические вольтамперограммы трех первых циклов при скорости развертки потенциала 2 мВ/с.

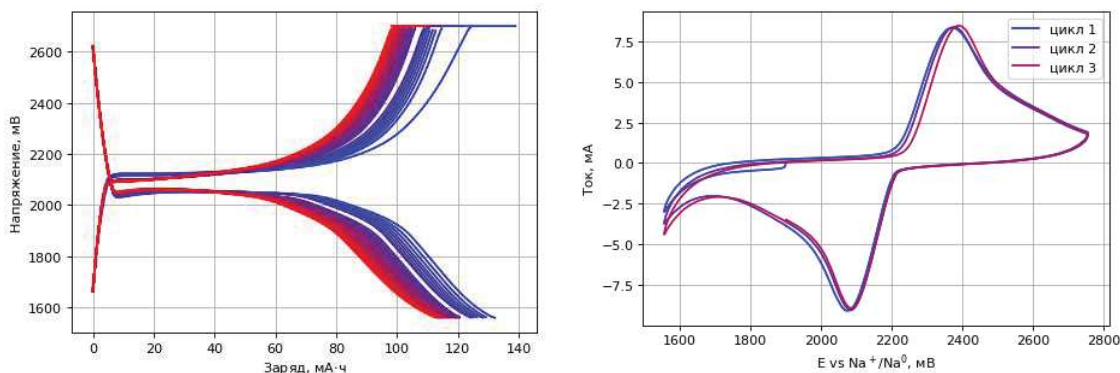


Рисунок 1а – Разрядные и зарядные кривые фосфата натрия-титана в 17М перхлората натрия от 1 до 100 цикла при нормированном токе разряда 1С; 1б.- ЦВА фосфата натрия-титана в 17М перхлората натрия при скорости развертки потенциала 2 мВ/с

Для положительного электрода был выбран фосфат натрия-ванадия как катодный материал со структурой суперионного проводника. Фосфат натрия-ванадия отличается стабильной разрядной характеристикой и низкой скоростью деградации при многократном циклировании (рисунок 2).

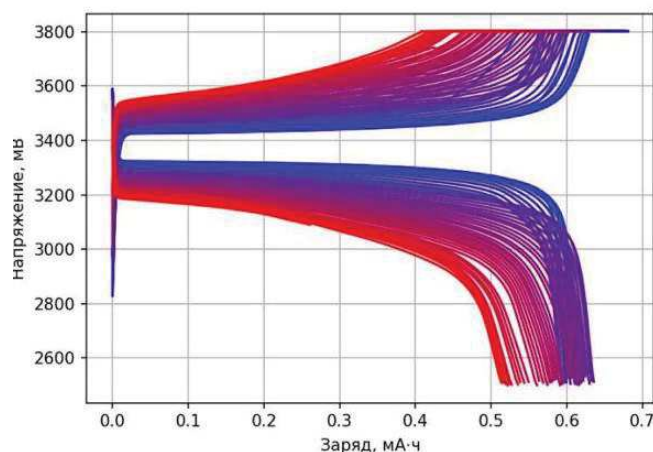


Рисунок 2 – Разрядные и зарядные кривые фосфата натрия-ванадия от 1 до 500 цикла в 17М перхлората натрия при нормированном токе разряда 1С

При циклировании ячейки, собранной из фосфата натрия-ванадия в качестве положительного электрода и фосфата натрия-титана в качестве отрицательного электрода разрядная характеристика имеет четкое плато на уровне 1260 мВ, соответствующее процессу восстановления V^{+4}/V^{+3} и окислению Ti^{+3}/Ti^{+4} (рисунок 3).

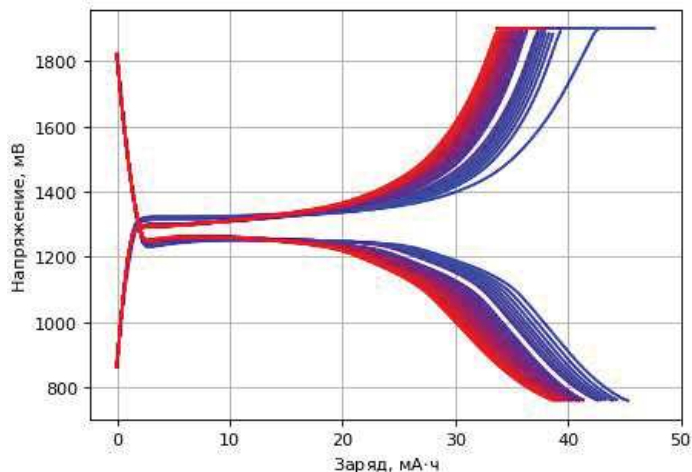


Рисунок 3 – Разрядные и зарядные кривые системы (-)NaTi₂(PO₄)₃/C|17M NaClO₄| Na₃V₂(PO₄)₃/C (+) от 1 до 400 цикла в 17М перхлората натрия при нормированном токе разряда 1С.

Ограничителем емкости в данной ячейке является фосфат натрия-титана, поэтому разрядная характеристика определяется именно характеристиками фосфата натрия-титана.

Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что аккумулятор способен к многократному циклированию и обладает удельной энергией равной 55 Втч/кг, что сопоставимо с характеристиками промышленных свинцово-кислотных аккумуляторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скундин, А.М., Современное состояние и перспективы развития исследований литиевых аккумуляторов / О.Н. Ефимов, О.В. Ярамоленко // Успехи химии, Т. 71. – 2002. – №4. – С. 378 -398.
2. Kubota, K., Komaba S. Review-Practical Issues and Future Perspective for Na-Ion Batteries / K. Kubota, S. Komaba J. –Electrochem. Soc. – 2015. – Vol. 162, P. A2538–A2550.
3. Способ получения терморасширенного графита: Пат.ВУ 17336: МПК C01B 31/04 / В.П. Новиков, С.А. Кирик. – опубл. 30.01.13
4. Effect of the electrolytic solvent and temperature on aluminium current collector stability / Otaegui L. [et al.]. – A case of sodium-ion battery cathode. J. Power Sources, 2015. – Vol. 297, P. 168–173.