

УДК 621.355.9

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА ФОСФАТА НАТРИЯ-ВАНАДИЯ(III) И ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

© 2023 г. И. Сидоров^{1, 2}, В. В. Жилинский^{1, *}, В. П. Новиков²

¹Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, Минск, 220006 Беларусь

²Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси
по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, Минск, 220072 Беларусь

*e-mail: zhilinski@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.08.2022 г.

После доработки 20.06.2023 г.

Принята к публикации 21.06.2023 г.

В настоящей работе апробирован усовершенствованный твердофазный синтез $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой суперионного проводника NASICON и размерами частиц 0.5–4.5 мкм на основе распылительной сушки водного раствора прекурсоров с последующим отжигом в атмосфере азота. Максимальная удельная емкость для композита из полученного $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и терморасширенного графита составляет 117.00 мАч/г при скорости заряда и разряда C/20 и уменьшается до 76.73 мАч/г после 200 циклов зарядно-разрядных ресурсных испытаний при скорости заряда и разряда 1С. Величина кажущегося коэффициент a диффузии иона натрия в твердой фазе композита $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ для процесса де- и интеркаляции составляет 5.87×10^{-11} и 4.60×10^{-11} см²/с соответственно.

Ключевые слова: фосфат натрия-ванадия(III), композит, катодный материал, натрий-ионный аккумулятор, интеркаляция, кажущийся коэффициент диффузии, удельная емкость

DOI: 10.31857/S0002337X23060131, **EDN:** FAPGJV

ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) характеризуются высокой удельной энергией, что обуславливает их широкое применение в качестве источника электропитания портативного электронного оборудования, электромобилей и солнечных электростанций [1]. Постоянное нарастание потребности в ЛИА малых и средних габаритов сталкивается с проблемой дороговизны литиевого сырья, ограниченности его мировых запасов и неоднородного распределения литийсодержащих природных ископаемых по странам и регионам [1]. Расчеты аналитиков [1–4] показывают, что при текущем уровне потребления лития его разведанных запасов хватит не более чем на 110 лет. Среди существующих альтернатив ЛИА [2–5] наибольшими перспективами обладают натрий-ионные аккумуляторы (НИА), которые привлекли внимание исследователей [6–8] из-за их высокой удельной энергии и доступности больших рудных запасов натриевых солей.

Подходящие для НИА катодные материалы должны обеспечивать быстрый транспорт ионов Na^+ , а также сохранять структурную стабильность и противостоять искажениям из-за изменения объ-

ема в процессе интеркаляции–деинтеркаляции ионов Na^+ [9]. Катодные материалы для НИА в основном представлены слоистыми структурами, полианионными и полимерными композитами, а также слоистыми фосфатами с общей формулой NaMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) [9].

Фосфат натрия-ванадия(III) (ФНВ) является лучшим натриевым суперионным проводником типа NASICON [4, 10–17]. Большое число транспортных вакансий для ионов Na^+ в $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ – результат его открытой трехмерной структуры [4].

Кристаллы $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ имеют ромбоэдрическую решетку и принадлежат к пр. гр. $R3m$. Октаэдры $[\text{VO}_6]^{9-}$ и тетраэдры $[\text{PO}_4]^{3-}$ взаимно связаны друг с другом и образуют трехмерный $[\text{V}_2(\text{PO}_4)_3]^{3+}$ через их общие углы [11, 12], в которых ионы Na^+ занимают две разные позиции – Na1 и Na2. Процесс деинтеркаляции двух ионов Na^+ связан с превращением $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$, при этом реализуется теоретическая удельная емкость, равная 117.6 мАч/г. Несмотря на то что два иона Na^+ деинтеркалированы, структура $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ сохраняется благодаря сильному ковалентному эффекту

$[\text{PO}_4]^{3-}$, что приводит к максимальной удельной емкости 117.6 мАч/г [13].

Вместе с тем, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ имеет относительно низкую проводимость, которую повышали, используя наноразмерные кристаллы [4]. В наноразмерных кристаллах $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ уменьшается самодиффузия Na^+ и возрастает электропроводность. Кроме того, покрытие кристаллов $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ проводящими углеродными/полимерными материалами или модификация $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ другими, неизовалетными V^{3+} , ионами также приводит к улучшению объемной электропроводности [4].

Методы синтеза $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ играют важную роль в контроле морфологии и размера частиц, влияющих в свою очередь на электрохимические характеристики [4]. Существует несколько подходов к синтезу ФНВ как электродного материала для НИА: золь–гель-метод [14], гидротермальный [15] и твердофазный методы [16].

Золь–гель-метод является наиболее распространенным способом синтеза $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, при этом коллоидная суспензия (золь) превращается в цельную трехмерную сеть (гель) с порами субмикронного размера [4, 18–22]. Авторы [18] получили $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ золь–гель-методом с использованием лимонной кислоты в качестве лиганда. Полученный в работе [18] образец $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ показал деградацию разрядной емкости с 107.0 до 97.1 мАч/г после 150 циклов заряда–разряда со скоростью $C/20$. В работе [19] синтезированный золь–гель-методом $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с размером частиц от 10 до 20 мкм, покрытый углеродным материалом, характеризовался разрядной удельной емкостью, равной 92 мАч/г для 1-го цикла и 85 мАч/г для 100-го цикла заряда–разряда со скоростью $C/20$. Величина кажущегося коэффициента диффузии ионов Na^+ в полученном ромбоэдрическом $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ находилась в диапазоне от 6×10^{-13} до 2×10^{-15} см²/с. По сравнению с другими подходами золь–гель-синтез $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ имеет более низкую рабочую температуру, но требует применения сложных способов подготовки исходных реагентов, что не соответствует требованиям крупнотоннажного промышленного производства [20–22].

Гидротермальный метод, основанный на жидкостном химическом синтезе, обеспечивает получение химически чистого $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с однородным распределением частиц по размерам [4, 23–27]. ФНВ, полученный гидротермальным методом в работе [23], имел разрядную емкость, равную 89.3 мАч/г для 1-го цикла и 91 мАч/г для 30-го цикла заряда–разряда со скоростью $C/20$. В работе [24] сообщается, что введение наноллистов графена в синтезированный гидротермальным методом $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ позволило достичь максималь-

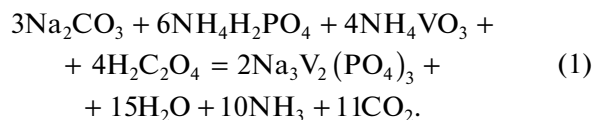
ной величины разрядной емкости 117.4 мАч/г на 1-м цикле заряда–разряда со скоростью $C/20$, которая деградировала после 1000 циклов до 87.5 мАч/г. Следует отметить, что гидротермальный метод трудно контролировать, поскольку реакции проводятся при относительно высокой температуре, а введение наноллистов графена в композит существенно увеличивает себестоимость производства [25, 26].

ФНВ с углеродным покрытием, изготовленный с помощью твердофазного метода [27], имеет пористую сетчатую структуру, которая способствует увеличению удельной поверхности и облегчает подвод ионов Na^+ к кристаллам фосфата. ФНВ с углеродным покрытием $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ характеризовался деградацией величины разрядной емкости с 95.6 до 71.39 мАч/г после 1000 циклов заряда–разряда со скоростью $C/20$. В обзоре [4] представлен ФНВ с покрытием из неструктурированного углерода, который сохранял 92.9% величины начальной разрядной емкости (107.1 мАч/г) после 80 циклов заряда–разряда со скоростью $C/20$. Таким образом, твердофазный метод синтеза позволяет получать композиты $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ в промышленных объемах с высокими емкостными характеристиками, но разнородным размером частиц и существенным различием по химическому составу [4, 23–27], что нуждается в доработке при применении в производстве НИА.

Целью настоящей работы являлось усовершенствование твердофазного метода синтеза композитов на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и терморасширенного графита как катодных материалов для НИА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза. Фосфат натрия-ванадия (III) получали методом распылительной сушки с последующим отжигом в атмосфере азота из водного раствора метаванадата аммония, карбоната натрия, дигидрофосфата аммония и щавелевой кислоты (с 40%-ным избытком) по реакции



Исходную смесь прекурсоров массой 15 г растворяли в 100 мл деионизированной воды при температуре 80°C. После полного растворения прекурсоров раствор перемещали в аппарат распылительной сушки ТОВ-8000ST. При этом избыток щавелевой кислоты предупреждает переход $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$. Полученный после сушки порошок подвергали отжигу в трубчатой печи в атмосфере азота при температуре 900°C в течение 9 ч. Далее к полученному ФНВ добавляли 10 мас. % терморасширенного графита [28] и всю смесь измельчали до однородной массы в шаровой мельнице в

среде этилацетата в течение 9 ч. Далее полученный композит подвергали сушке в вакуумной камере при температуре 120°C в течение 24 ч для удаления этилацетата.

Методика изготовления электродов и проведения электрохимических исследований. Методика изготовления электродов заключалась в нанесении активной массы (плотность нанесения 5 мг/см²) вместе со связующим (10 мас. % поливинилиденфторида в N-метилпирролидоне) в соотношении 10 : 1 на лицевую сторону алюминиевой подложки (толщина 0.2 мм). Сушка изготовленного электрода проводилась в вакуумном сушильном шкафу при температуре 120°C в течение 24 ч. После сушки активная рабочая масса подвергалась прессованию при давлении 300 МПа. Готовые к дальнейшим исследованиям электроды взвешивались на аналитических весах (Radwag) с точностью до 0.0001 г.

Сборку тefлоновой ячейки проводили в перчаточном боксе с защитной атмосферой аргона и содержанием воды и кислорода менее 10 ppm.

Потенциалы измеряли относительно натриевого электрода сравнения, электролитом служил 1 М раствор NaClO₄ (≥99.0 мас. %) в смеси пропиленкарбоната (ПК) и этиленкарбоната (ЭК) в объемном соотношении 1 : 1. Содержание воды в электролите, измеренное кулонометрическим титрованием по Фишеру [29], не превышало 15 ppm.

В качестве вспомогательного электрода использовали ленту из натрия (толщина 0.5 мм), которую напрессовывали на перфорированный титановый диск толщиной 200 мкм и диаметром 25 мм).

Электрохимические исследования системы Na | 1 М NaClO₄ (в смеси ЭК : ПК = 1 : 1) | Na₃V₂(PO₄)₃/C проводили в трехэлектродной герметичной тefлоновой ячейке, описанной в работе [29], с помощью потенциостата-гальваностата Р-45Х (Россия). Емкость системы Na | 1 М NaClO₄ (в смеси ЭК : ПК = 1 : 1) | Na₃V₂(PO₄)₃/C оценивали посредством гальваностатического зарядно-разрядного циклирования (от 1 до 200 циклов) при заряде и разряде удельным током 117.00 мА/г (далее 1С) в диапазоне потенциалов от +3.4 до +3.0 В (отн. Na/Na⁺-электрода в 1 М NaClO₄). Для получения достоверных результатов измерения проводили на 5 однотипных электрохимических системах.

Электрохимические свойства композита Na₃V₂(PO₄)₃/C в 1 М NaClO₄ (в смеси ЭК : ПК = 1 : 1) исследовали методом циклической вольтамперометрии при скорости развертки потенциала от 0.05 до 1.00 мВ/с в диапазоне от +2.5 до +4.0 В (отн. Na/Na⁺-электрода в 1 М NaClO₄).

Для определения численного значения кажущегося коэффициента диффузии иона натрия использовали уравнение Рэндлса—Шевчика [30]

$$i = kn^{1.5}SD^{0.5}v^{0.5}C, \quad (2)$$

где i — максимальная плотность тока пиков, мА/см²; n — число электронов; S — площадь электрода, см²; D — коэффициент диффузии см²/с; v — скорость развертки потенциала, мВ/с; C — концентрация, моль/см³.

Методика исследования морфологии и состава катодного материала. Анализ морфологической структуры осуществляли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа высокого разрешения Zeiss (Германия).

Наличие кристаллических фаз в композите Na₃V₂(PO₄)₃/C фиксировали посредством рентгенофазового анализа на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (Германия) в CuK_α-излучении.

Композит Na₃V₂(PO₄)₃/C исследовали методом ИК-Фурье-спектроскопии с использованием спектрометра Spectrum Two (Perkin Elmer, США) и приставки нарушенного полного внутреннего отражения с алмазным кристаллом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология поверхности и химический состав синтезированного композита ФНВ/С. На рис. 1 представлены инфракрасные спектры измельченного в шаровой мельнице композита Na₃V₂(PO₄)₃/C до и после сушки в вакуумной камере.

В области валентных колебаний О—Н для композита ФНВ/С можно выделить два типа полос поглощения (рис. 1, кривая 1). Широкие полосы поглощения в области 2800–3600 см^{−1} относятся к колебаниям ОН-групп [31], задействованных в образовании водородных связей, т.е. относятся к сорбированной воде, в то время как более узкие полосы поглощения в области 3200–3600 см^{−1} — к структурной воде [31], связанной с катионами на дефектах кристаллической решетки. Следует отметить, что после сушки композита ФНВ/С в течение 5 ч при 120°C в вакуумной камере в ИК-спектре (рис. 1, кривая 2) уменьшаются пики сорбированного этилацетата в областях 1350–1450 и 1600–1700 см^{−1} (колебания связи С=О) [32].

В ИК-спектрах композита ФНВ/С (рис. 1) наблюдаются пики при 850–1350 см^{−1} (валентные колебания связей Р—О) [17] и 480–650 см^{−1} (деформационные колебания связей Р—О в тетраэдрах [PO₄]^{3−}) [17]. Асимметричные деформационные колебания связей V³⁺—O^{2−} в октаэдрах [VO₆]^{9−} обнаружены при 1080 см^{−1} [17] в ИК-спектре высушенного композита ФНВ/С (рис. 1, кривая 2).

Дифрактограмма высушенного синтезированного композита ФНВ/С представлена на рис. 2. Несмотря на наличие в композите до 10 мас. % терморасширенного графита, рентгенограмма ФНВ/С хорошо согласуется с рентгенограммой ромбоэдри-

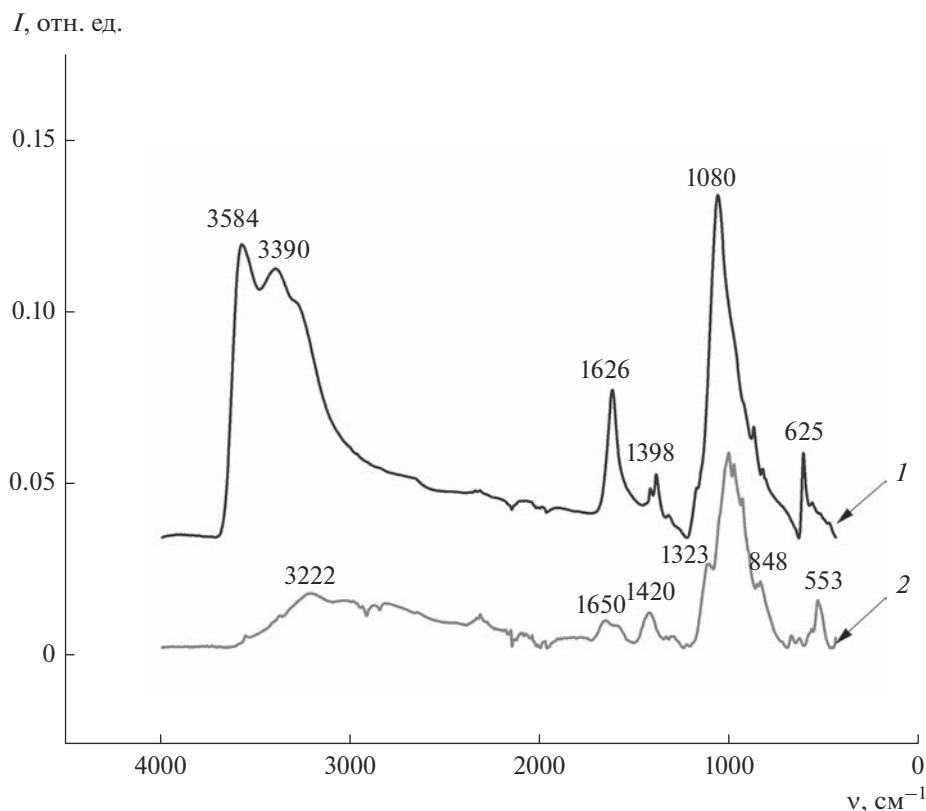


Рис. 1. ИК-спектры поглощения синтезированного ФНВ до (1) и после (2) сушки в вакуумной камере при температуре 120°C в течение 24 ч.

ческого $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [33], который принадлежит к пр. гр. $R3m$ с $a = b = 8.7306 \text{ \AA}$ и $c = 21.7863 \text{ \AA}$. Ромбоэдрический $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ имеет трехмерный каркас [4], в котором ионы щелочных металлов могут легко диффундировать через ионные каналы из $[(\text{PO}_4)_3]^{9-}$ -блоков в направлении оси c , при этом каждый блок $[\text{V}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}$ соединен через $[\text{PO}_4]^{3-}$ с теми же соседними блоками, что характерно для натриевого суперионного проводника типа NASICON [17].

На рис. 3 представлены СЭМ-изображения высушенного синтезированного ФНВ/С, которые показывают, что размер частиц ФНВ находится в диапазоне от 0.5 до 4.5 мкм. На СЭМ-изображениях (рис. 3) наблюдаются бесформенные частицы терморасширенного графита размером около 0.2 мкм.

Электрохимические исследования. Электрохимические исследования системы $\text{Na} \mid 1 \text{ M NaClO}_4$ (в смеси ЭК : ПК = 1 : 1) $\mid$ ФНВ/С выполняли методом циклической вольтамперометрии (рис. 4). При анодной поляризации наблюдаются широкие анодные пики плотности тока (рис. 4) при скоростях развертки потенциала 0.05, 0.40, 0.80, 1.00 мВ/с в диапазоне потенциалов от +3.4 до +3.6 В (отн. Na^+/Na -электрода в 1 М NaClO_4), относящиеся к деинтеркаляции ионов Na^+ из $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [17].

Катодные пики наблюдаются в диапазоне потенциалов от +3.0 до +3.4 В и смещены относительно анодного пика на величину от 0.1 до 0.3 В при увеличении скорости развертки потенциала от 0.05 до 1.00 мВ/с соответственно. Представленные циклические вольтамперограммы синтезированного композита $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ указывают на протекание обратимого процесса окисления–восстановления при интеркаляции–деинтеркаляции ионов натрия.

При восстановлении ромбоэдрической структуры $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ ионы Na^+ избирательно занимают позиции Na1 и Na2. Позиция Na1 расположена между единицами $[\text{V}_2(\text{PO}_4)_3]^{6-}$ вдоль оси c , позиция Na2 – при том же значении z , что и атомы фосфора [17].

Если ионы Na^+ занимают все вакантные позиции Na1 и Na2 (всего четыре позиции Na^+), образуется $\text{Na}_4\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, где один ион Na^+ находится в позиции Na1 и три иона Na^+ – в позиции Na2 [17]. Процесс восстановления $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ до $\text{Na}_4\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ протекает при потенциале +1.75 В (отн. Na/Na^+ -электрода в 1 М NaClO_4) [4].

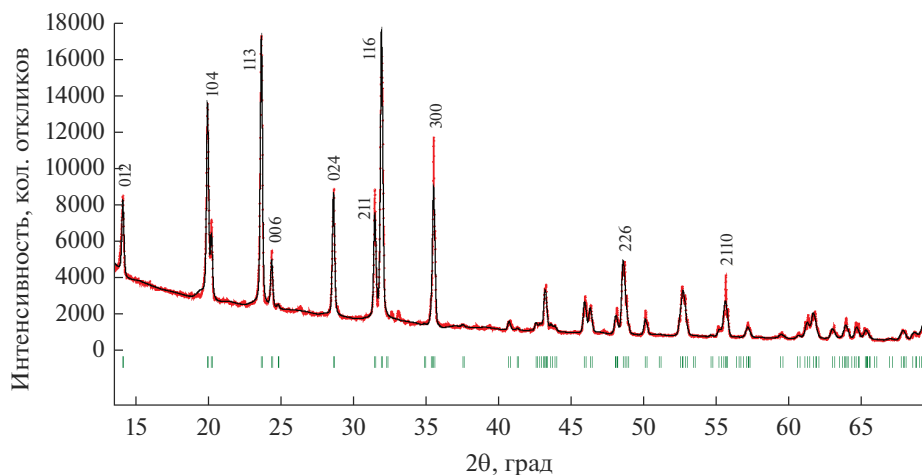


Рис. 2. Дифрактограмма синтезированного композита ФНВ/С после сушки в вакуумной камере при температуре 120°C в течение 24 ч.

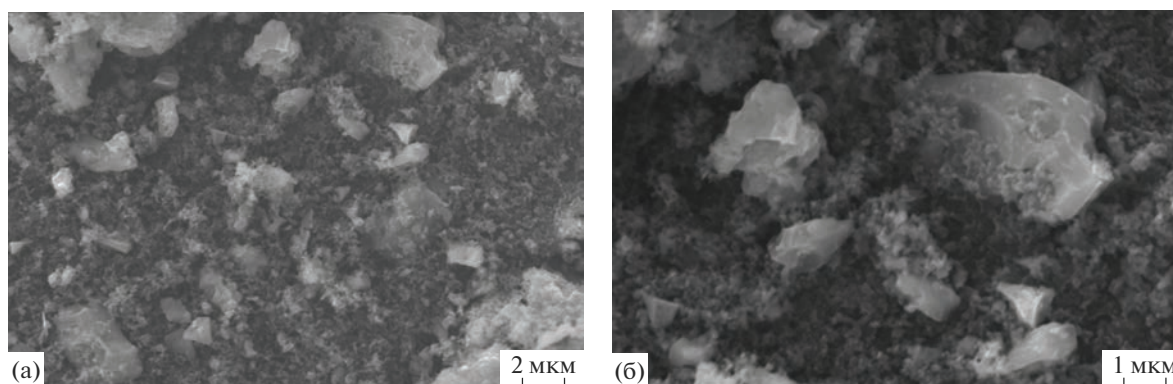
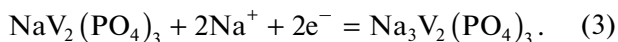


Рис. 3. СЭМ-изображения синтезированного ФНВ/С.

Образование $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ при восстановлении $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ происходит тогда, когда ионы натрия занимают все позиции Na1 и 2/3 позиций Na2 [17]:



Восстановление $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ до $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ характеризуется потенциалом +3.4 В (отн. Na/Na^+ -электрода в 1 М NaClO_4) [4], что согласуется с присутствием пиков в этом диапазоне потенциалов на циклических вольтамперограммах (рис. 4).

Из циклических вольтамперограмм (рис. 4) по уравнению (2) определены кажущиеся коэффициенты диффузии ионов Na^+ в ФНВ/С при интеркаляции и деинтеркаляции. Установлено, что для процесса деинтеркаляции ионов Na^+ из ФНВ/С величина кажущегося коэффициента диффузии равна $5.87 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$, а для процесса интеркаляции — $4.60 \times 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$. Следует отметить, что значение кажущегося коэффициента диффузии ионов Na^+ при интеркаляции в ФНВ/С составляет 78.4% от аналогичной величины при деинтеркаляции. Вероятно, это связано с тем, что в кристаллической

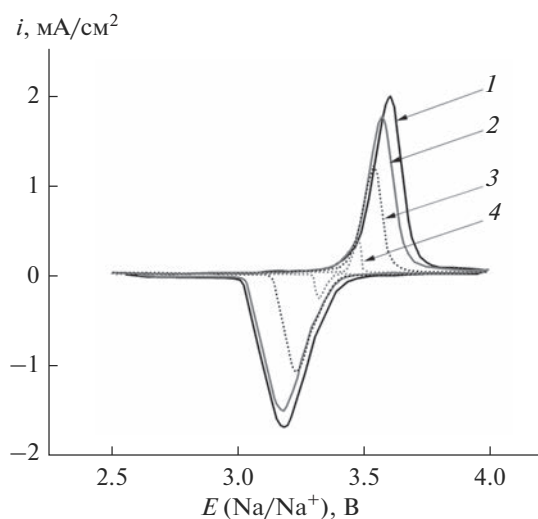


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма синтезированного композита ФНВ/С в 1 М NaClO_4 (в смеси ЭК : ПК = 1 : 1) при скоростях развертки потенциала 0.05 (1), 0.40 (2), 0.80 (3), 1.00 мВ/с (4) в диапазоне потенциалов от +2.5 до +4.0 В отн. Na/Na^+ -электрода в 1 М NaClO_4 .

Таблица 1. Результаты ресурсных испытаний композита ФНВ/С

Цикл заряда–разряда	Удельный ток заряда, мА/г	Скорость заряда	Удельный ток разряда, мА/г	Скорость разряда	Удельная разрядная емкость, мАч/г
1	5.75	C/20	5.75	C/20	117.0
2	117.00	1C	117.00	1C	89.80
2	117.00	1C	585.00	5C	86.62
2	117.00	1C	1404.00	12C	75.50
20	117.00	1C	117.00	1C	88.26
100	117.00	1C	117.00	1C	82.61
200	117.00	1C	117.00	1C	76.73

решетке $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ все три позиции Na2 остаются вакантными для переноса ионов Na^+ , тогда как в структуре $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ перенос ионов Na^+ возможен только по позиции Na2. Такое расположение ионов Na^+ в структуре $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ благоприятно при деинтеркаляции ионов Na^+ , т.к. возможен дополнительный канал переноса иона Na^+ с позиции Na1 на вакантную позицию Na2 и наоборот без искажения кристаллической ромбоэдрической структуры [17].

Максимальная удельная емкость для синтезированного композита ФНВ/С достигает 117.00 мАч/г при +3.4 В (отн. Na/Na^+ -электрода в 1 М NaClO_4) и скорости заряда и разряда C/20 (табл. 1), что практически сопоставимо с величиной максимальной удельной емкости (117.6 мАч/г) для $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [17].

Полученный композит ФНВ/С был подвергнут гальваностатическому заряду при удельном токе 117 мА/г (1C) и последующему разряду при удельном токе разряда 117.0 мА/г (1C), 585.0 мА/г (5C),

1404.0 мА/г (12C) в диапазоне потенциалов от +3.4 до +3.0 В (отн. Na/Na^+ электрода в 1 М NaClO_4) (рис. 5). Наблюдаемая емкость синтезированного композита ФНВ/С достигает 89.80 мАч/г (табл. 1) для скорости разряда 1C при потенциале +3.38 В, что сопоставимо со значениями удельных емкостей при скоростях заряда и разряда C/20 для композитов ФНВ/С, полученных в работах [20–27].

Наблюдаемое поведение синтезированного композита ФНВ/С в 1 М NaClO_4 , наиболее вероятно, связано с тем, что добавка терморасширенного графита повышает электропроводность и эффективность процессов интеркаляции и деинтеркаляции ионов Na^+ в структуре $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

Более того, при повышении скорости разряда с 1C до 5C и 12C удельная разрядная емкость композита ФНВ/С уменьшается до 86.62 и 75.50 мАч/г соответственно, что указывает на появление диффузионных ограничений в синтезированном композите к процессу де- и интеркаляции ионов Na^+ .

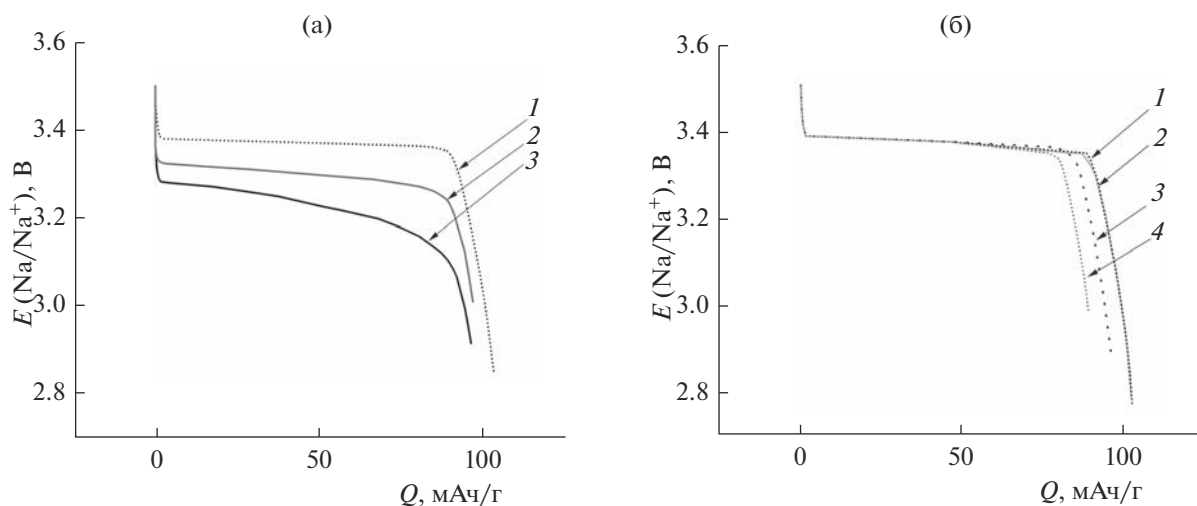


Рис. 5. Гальваностатические разрядные кривые синтезированного композита ФНВ/С в 1 М NaClO_4 (в смеси ЭК : ПК = 1 : 1) в диапазоне потенциалов от +3.4 до +3.0 В после заряда при скорости 1C для 1-го разряда при скорости 1C (1), 5C (2), 12C (3) (а), для 2-го (1), 20-го (2), 100-го (3) и 200-го (4) циклов заряда–разряда при скорости 1C (б).

Полученная в результате ресурсных испытаний синтезированного композита ФНВ/С в 1 М NaClO₄ при скорости заряда–разряда 1С величина разрядной емкости после 200 циклов составляет 76.73 мАч/г и сопоставима с величинами разрядных емкостей (71.39–87.5 мАч/г) композитов ФНВ/С после многократных зарядно–разрядных испытаний при C/20 [24, 27]. В связи с этим можно сделать вывод о том, что синтезированный композит ФНВ/С способен сохранять приемлемые значения удельной разрядной емкости при высоких токовых нагрузках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенное в работе усовершенствование твердофазного синтеза Na₃V₂(PO₄)₃ путем введения распылительной сушки водного раствора прекурсоров позволяет получать ромбоэдрический Na₃V₂(PO₄)₃ со структурой натриевого суперионного проводника типа NASICON с размерами частиц 0.5–4.5 мкм.

Методом гальваностатического разряда–заряда установлено, что максимальная удельная емкость для синтезированного композита Na₃V₂(PO₄)₃/С составляет 117.00 мАч/г при скорости заряда и разряда C/20. Удельная разрядная емкость ФНВ/С на 200-м цикле зарядно–разрядных ресурсных испытаний достигает 76.73 мАч/г при скорости заряда и разряда 1С.

Величина кажущегося коэффициента диффузии ионов Na⁺ в твердой фазе Na₃V₂(PO₄)₃ для процессов деинтеркаляции и интеркаляции составляет 5.87×10^{-11} и 4.60×10^{-11} см²/с соответственно.

В связи с этим можно сделать вывод, что предложенный на основе промышленно освоенного твердофазного синтеза способ получения композита из Na₃V₂(PO₄)₃ и терморасширенного графита позволяет производить катодный материал со структурой натриевого суперионного проводника NASICON, который способен выдерживать высокие токовые нагрузки при сохранении приемлемых значений удельной разрядной емкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Goodenough J.B., Park K.S. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. № 4. P. 1167–1176. <https://doi.org/10.1021/ja3091438>
- Fang Y., Xiao L., Qian J., Cao Y., Yang H. 3D Graphene Decorated NaTi₂(PO₄)₃ Microspheres as a Superior High-Rate and Ultracycle-Stable Anode Material for Sodium Ion Batteries // Adv. Energy Mater. 2016. V. 6. P. 1502197. <https://doi.org/10.1002/aenm.201502197>
- Komaba S., Murata W., Ishikawa T., Yabuuchi N., Ozeki T., Nakayama T. Electrochemical Na Insertion and Solid Electrolyte Interphase for Hard-Carbon Electrodes and Application to Na-Ion Batteries // Adv. Funct. Mater. 2011. V. 21. № 20. P. 3859–3867. <https://doi.org/10.1002/adfm.201100854>
- Zeng X., Peng J., Guo Y., Zhu H., Huang X. Research Progress on Na₃V₂(PO₄)₃ Cathode Material of Sodium Ion Battery // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 635. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00635>
- Deng J., Luo W.B., Chou S.L., Liu H.K., Dou S.X. Sodium-Ion Batteries: from Academic Research to Practical Commercialization // Adv. Energy Mater. 2018. V. 8. № 4. P. 1701428. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701428>
- Komaba S., Takei C., Nakayama T., Ogata A., Yabuuchi N. Electrochemical Intercalation Activity of Layered Na-CrO₂ vs. LiCrO₂ // Electrochem. Commun. 2010. V. 12. № 3. P. 355–358. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.12.033>
- Klee R., Aragon M.J., Lavela P., Alcántara R., Tirado J.L. Na₃V₂(PO₄)₃/C Nanorods with Improved Electrode-Electrolyte Interface as Cathode Material for Sodium-Ion Batteries // ACS Appl. Mater. Interfaces 2016. V. 8. № 35. P. 23151–23159. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07950>
- Tepavcevic S., Xiong H., Stamenkovic V.R., Zuo X., Balasubramanian M., Prakapenka V.B. Nanostructured Bilayered Vanadium Oxide Electrodes for Rechargeable Sodium-Ion Batteries // ACS Nano. 2012. V. 6. № 1. P. 530–538. <https://doi.org/10.1021/nn203869a>
- Qi Y., Mu L., Zhao J., Hu Y.S., Liu H., Dai S. Superior Na-Storage Performance of Low-Temperature-Synthesized Na₃(VO_{1-x}PO₄)₂F_{1+2x} (0 ≤ x ≤ 1) Nanoparticles for Na-Ion Batteries // Angew. Chem. Int. Ed. 2015. V. 54. № 34. P. 9911–9916. <https://doi.org/10.1002/anie.201503188>
- Li H., Zhu Z.Q., Duan W. Na₃V₂(PO₄)₃@C Core-Shell Nanocomposites for Rechargeable Sodium-Ion Batteries // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. № 23. P. 8668–8675. <https://doi.org/10.1039/C4TA00106K>
- Kabbour H., Coillot D., Colmont M., Masquelier C., Mentré O. α-Na₃M₂(PO₄)₃ (M = Ti, Fe): Absolute Cationic Ordering in NASICON-Type Phases // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 31. P. 11900–11903. <https://doi.org/10.1021/ja204321y>
- Kang J.W., Baek S., Mathew V., Gim J., Song J.J., Park H. High Rate Performance of a Na₃V₂(PO₄)₃/C Cathode Prepared by Pyro-Synthesis for Sodium-Ion Batteries // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. № 39. P. 20857–20860. <https://doi.org/10.1039/c2jm34451c>
- Zheng Q., Yi H.M., Li X.F., Zhang H.M. Progress and Prospect for NASICON-Type Na₃V₂(PO₄)₃ for Electrochemical Energy Storage // J. Energy Chem. 2018. V. 27. № 6. P. 1597–1617. <https://doi.org/10.1016/J.JEchem.2018.05.001>
- Lim S.J., Han D.W., Nam D.H., Hong K.S., Eom J.Y., Ryu W.H. Structural Enhancement of Na₃V₂(PO₄)₃/C Composite Cathode Materials by Pillar Ion Doping for High Power and Long Cycle Life Sodium-Ion Batteries // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. № 46. P. 19623–19632. <https://doi.org/10.1039/C4TA03948C>

15. Ren W.H., Zheng Z.P., Xu C., Niu C.J., Wei Q.L., An Q.Y. Self-Sacrificed Synthesis of Three-Dimensional $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Nanofiber Network for High-Rate Sodium-Ion Full Batteries // *Nano Energy*. 2016. V. 25. P. 145–153.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.03.018>
16. Zatozsk I.V. NASICON-type $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ // *Acta Crystallogr., Sect. E*. 2010. V. 66. № 2. P. i12.
<https://doi.org/10.1107/S1600536810002801>
17. Lim S.Y., Kim H., Shakoor R.A., Jung Y., Choi J.W. Electrochemical and Thermal Properties of NASICON Structured $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as a Sodium Rechargeable Battery Cathode: A Combined Experimental and Theoretical Study // *J. Electrochem. Soc.* 2012. V. 159. № 9. P. A1393–A1397.
<https://doi.org/10.1149/2.015209jes>
18. Wang M., Huang X., Wang H., Zhou T., Xie H., Ren Y. Synthesis and Electrochemical Performances of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$ Composites as Cathode Materials for Sodium Ion Batteries // *RSC Adv.* 2019. V. 9. P. 30628–30636.
<https://doi.org/10.1039/c9ra05089b>
19. Böckenfeld N., Balducci A. Determination of Sodium Ion Diffusion Coefficients in Sodium Vanadium Phosphate // *J. Solid State Electrochem.* 2014. V. 18. № 4. P. 959–964.
<https://doi.org/10.1007/s10008-013-2342-6>
20. Zhou X.C., Liu Y.M., Guo Y.L. Effect of Reduction Agent on the Performance of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Positive Material by One-Step Solid-State Reaction // *Electrochim. Acta*. 2009. V. 54. № 14. P. 2253–2258.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.10.062>
21. Rui X.H., Yan Q.Y., Skyllas-Kazacos M., Lim T.M. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: A Review // *J. Power Sources*. 2014. V. 258. P. 19–38.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.01.126>
22. Wang D., Chen N., Li M., Wang C., Ehrenberg H., Bie X., Wei Y., Chen G., Du F. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Composite as the Intercalation-Type Anode Material for Sodium-Ion Batteries with Superior Rate Capability and Long-Cycle Life // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. № 16. P. 8636–8642.
<https://doi.org/10.1039/C5TA00528K>
23. Wang Q., Cheng B.M., Zhong H.Y., Wang Q.H., Zhong S.W. Effect of Sol–Gel-Method on Crystal Growth and Electrochemical Properties of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ // *Chin. J. Power Sources*. 2019. V. 43. № 21. P. 559–561.
<https://doi.org/10.3969/j.issn.1002-087X.2019.04.005>
24. Ruan Y.L., Liu J.J., Song S.D., Jiang N.Y., Battaglia V. Multi-Hierarchical Nanosheet-Assembled Chrysanthemum-Structured $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ as Electrode Materials for High-Performance Sodium-Ion Batteries // *Ionics*. 2017. V. 24. P. 1663–1673.
<https://doi.org/10.1007/s11581-017-2342-0>
25. Liu H., Rahm E., Holze R., Wu H.Q. Cathode Materials for Lithium Ion Batteries Prepared by Sol-Gel Methods // *J. Solid State Electrochem.* 2004. V. 8. № 7. P. 450–466.
<https://doi.org/10.1007/s10008-004-0521-1>
26. Gao M.R., Xu Y.F., Jiang J., Yu S.H. Nanostructured Metal Chalcogenides: Synthesis, Modification, and Applications in Energy Conversion and Storage Devices // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. № 7. P. 2986–3017.
<https://doi.org/10.1039/c2cs35310e>
27. Zhu Q., Cheng H., Zhang X.M., He L.Q., Hu L.Z., Yang J.W., Chen Q.Q., Lu Z.G. Improvement in Electrochemical Performance of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Cathode Material for Sodium-Ion Batteries by K–Ca Co-Doping // *Electrochim. Acta*. 2018. V. 281. P. 208–217.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.174>
28. Новиков В.П., Кирик С.А. Способ получения расширенного графита: Пат. № 17336 РБ: МПК C01B 31/04: 30.08.2013.
29. Озерова В.В., Новикова С.А., Чеканников А.А., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Ярославцев А.Б. Электрохимическая интеркаляция натрия в композиты на основе фосфата железа (III) и углерода // *Неорган. материалы*. 2019. Т. 55. № 5. С. 501–508.
<https://doi.org/10.1134/S0002337X19050166>
30. Kapaev R., Chekannikov A., Novikova S., Yaroslavl'tsev S., Kulova T., Rusakov V., Skundin A., Yaroslavl'tsev A. Mechanochemical Treatment of Maricite-Type NaFePO_4 for Achieving High Electrochemical Performance // *J. Solid State Electrochem.* 2017. V. 21. P. 2373–2380.
<https://doi.org/10.1007/s10008-017-3592-5>
31. Vasil'eva V.I., Goleva E.A., Selemenov V.F., Karpov S.I., Smagin M.A. IR Spectroscopic Study of the Mechanism of Phenylalanine Sorption from Aqueous Solutions by a Shaped Sulfonic Acid Cation-Exchange Membrane with a Styrene–Divinylbenzene Matrix // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2019. V. 93. № 3. P. 542–550.
32. Саримсакова Н.С., Файзуллаев Н.И., Бакиева Х.А. Механизм и кинетика реакции получения этилового эфира из уксусной кислоты // *Universum: технические науки: электрон. научн. журн.* 2021. Т. 5. № 86. URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/11751>
33. Kosova N.V., Rezepova D.O. $\text{Na}_{1+y}\text{VPO}_4\text{F}_{1+y}$ ($0 \leq y \leq 0.5$) as Cathode Materials for Hybrid Na/Li Batteries // *Inorganics*. 2017. V. 5. P. 19–21.