

УДК 544.6.076

СМИРНОВА Р.С., студент БФУ им. И. Канта

ВАН Е.Ю., к.т.н., доцент (БФУ им. И. Канта)

Научный руководитель ВАН Е.Ю., к.т.н., доцент (БФУ им. И. Канта)
г. Калининград

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТА ВАНАДИЯ-НАТРИЕВЫХ (NVRF) ДЛЯ ВЫСОКОЭНЕРГОЕМКИХ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Введение. Современный переход к низкоуглеродной экономике, активное развитие электрического транспорта и рост возобновляемых источников энергии (ВИЭ) привели к резкому увеличению спроса на эффективные и доступные системы хранения энергии (СХЭ). Наибольшее распространение и коммерческое применение получают натрий-ионные батареи. Применение натрия, который является одним из самых обильных и недорогих элементов на Земле, сулит значительное снижение зависимости от сырья и цен на готовую продукцию [1]. Кроме того, производственные цепочки для натрий-ионных аккумуляторов могут быть легко интегрированы в текущую инфраструктуру, что снижает капитальные затраты и ускоряет процесс выхода на рынок.

В основе работы натрий-ионных аккумуляторов лежит обратимая электрохимическая реакция, в которой носителем заряда иона Na^+ , находящийся изначально в структуре материала катода (рис. 1).

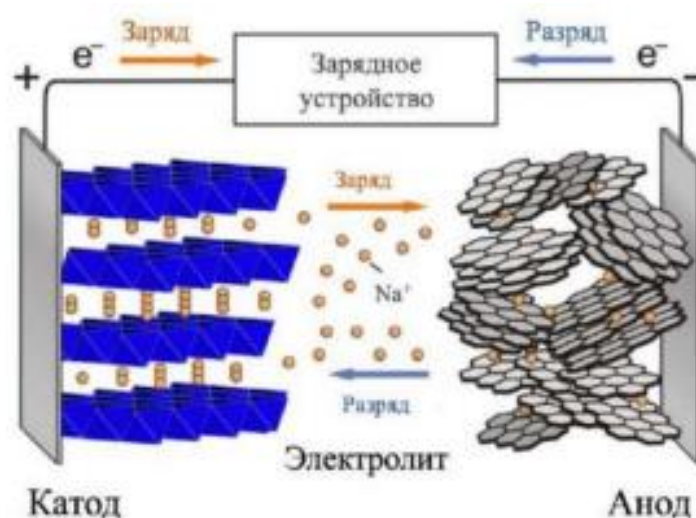


Рисунок 1. Схематическое представление натрий-ионных аккумуляторов

Во время зарядки ионы Na^+ удаляются из катодного материала и вводятся электролитом в структуру анода. Происходит реакция восстановления на аноде и компенсация нагрузки на катоде. Благодаря реакции восстановления перехода металл входит в его структуру. Разгрузка состоит из операций обратной

загрузки. Электролит выбирается на основе катодного и анодного материалов, которые напрямую определяют общую мощность аккумулятора.

Разработка высокоэффективных катодных материалов является ключевой задачей в создании конкурентоспособных натрий-ионных аккумуляторов (NIB). В натрий-ионной технологии наблюдается большое разнообразие перспективных классов соединений. Это обусловлено необходимостью адаптации кристаллических структур к большему ионному радиусу Na^+ , а также стремлением использовать более дешёвые и доступные элементы. Все катодные материалы можно классифицировать по их кристаллической структуре и механизму внедрения натрия. К основным классам относятся слоистые оксиды, полианионные соединения, гексацианоферраты и органические материалы.

В качестве объекта исследования был выбран ванадил-сульфат натрия состава $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{VOSO}_4$ (также может быть обозначен как Na_2VOSO_4). Данное соединение представляет значительный интерес в качестве катодного материала для натрий-ионных аккумуляторов благодаря комбинации полианионной $(\text{SO}_4)^{2-}$ и катионной $(\text{VO})^{2+}$ групп, что в теории позволяет достичь высоких рабочих напряжений и удалённой ёмкости.

Синтез катодного материала. Целью работы является синтез и всестороннее исследование электрохимических характеристик катодного материала на основе сульфата ванадия-натрия (NVRF) для применения в высокоэнергоемких натрий-ионных аккумуляторах.

Для синтеза катодного материала был выбран метод низкотемпературного гидротермального синтеза. Для проведения были выбраны следующие реактивы: оксид ванадия (V) (V_2O_5 , ч.д.а., 99.0%); сульфат натрия безводный (Na_2SO_4 , ч.д.а., 99.0%); водный раствор серной кислоты (H_2SO_4 , 2 М); гидразин-сульфат ($\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$, ч.д.а.) в качестве восстановителя; дистиллированная вода; этанол абсолютный ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.8%) и следующее оборудование: тefлоновый автоклав (внутренний объём 100 мл) из нержавеющей стали; сушильный шкаф (до 300°C); магнитная мешалка с подогревом; вакуумный насос; воронка Бюкнера и колба Бунзена; фильтровальная бумага (синяя лента); аналитические весы; шкаф сушильный вакуумный (для сушки продукта);

Методика синтеза проходила в четыре этапа.

Этап 1. Приготовление реакционной смеси. В конической колбе на 250 мл, установленной на магнитной мешалке с подогревом, последовательно растворяются 1.82 г (0.01 моль) оксида ванадия (V) V_2O_5 и 1.30 г (0.01 моль) гидразин-сульфата в 50 мл 2М раствора серной кислоты. Смесь нагревается до 80°C при постоянном перемешивании до полного растворения оксида и образования прозрачного синего раствора, что свидетельствует о восстановлении V^{5+} до V^{4+} и образовании иона ванадила VO^{2+} . В полученный раствор небольшими порциями при перемешивании добавляется 1.42 г (0.01 моль) безводного сульфата натрия (Na_2SO_4). Перемешивание продолжается в течение 30 минут при 60°C до образования гомогенного раствора.

Этап 2. Проведение гидротермической реакции. Полученный раствор количественно переносится в тefлоновый вкладыш автоклава. Объём

заполнения не превышает 80% от общего объёма (около 80 мл). Автоклав герметично закрывается и помещается в сушильный шкаф, предварительно разогретый до температуры 180°C. Синтез проводится в течение 24 часов. По истечении заданного времени автоклав извлекается из печи и естественным образом охлаждается до комнатной температуры в течение примерно 6 часов.

Этап 3. Выделение и очистка продукта. После охлаждения автоклав вскрывается. Образовавшийся на дне тефлонового стакана осадок сине-голубого цвета отделяется от маточного раствора путём вакуумной фильтрации через бюхнерову воронку. Осадок последовательно промывается три раза дистиллированной водой (по 20 мл) и два раза абсолютным этанолом (по 15 мл) для удаления остаточных солей и кислоты. Промытый продукт переносится в вакуумную сушильную печь, где сушится при температуре 120°C в течение 12 часов для удаления адсорбированной воды.

Этап 4. Приготовление композитного электрода. Синтезированный порошок Na_2VOSO_4 , проводящая добавка (ацетиленовая сажа, Super P) и полимерное связующее (поливинилиденфторид, ПВДФ) смешиваются в массовом соотношении 70:20:10. В качестве растворителя для ПВДФ используется N-метил-2-пирролидон (NMP). Смесь перемешивается в планетарной мельнице в течение двух часов до образования однородной пасты. Полученная паста наносится доктор-блейдом на алюминиевую фольгу (токоотвод) с толщиной слоя 150–200 мкм. Электроды сушатся при 80°C в течение четырёх часов в воздушной атмосфере, а затем при 120°C в вакуумной печи в течение 12 часов для полного удаления остаточного растворителя. Высушенные электроды прессуются и нарезаются на диски диаметром 12 мм. Средняя массовая нагрузка активного материала составляла 1.5–2.0 мг/см².

Гальванические ячейки типа coin-cell представляют собой двухэлектродные электрохимические ячейки, используемые для первичной оценки электрохимических характеристик электродных материалов в лабораторных условиях (рис.2).



Рисунок 2. Гальванические ячейки типа coin-cell

Принцип работы основан на процессе обратимого внедрения/извлечения ионов натрия в кристаллическую решётку исследуемого катодного материала, в нашем случае это ванадил-сульфат натрия, при циклическом заряде/разряде.

Металлический натрий выполняет роль провозэлектрода (анод) и источника ионов натрия.

Процесс сборки coin-cell.

Компоненты ячейки: корпус ячейки типа coin-cell (нижний корпус, верхний корпус и спейсер); катодный материал; анодный материал; сепаратор; раствор электролита; токовыводы.

Оборудование и инструменты: перчаточный бокс с инертной атмосферой; пресс для сборки ячеек; вакуумная печь; пробойник; пинцеты; аналитические весы.

Процедура сборки ячейки в перчаточном боксе проходила в 5 этапов.

Этап 1. Подготовка нижнего корпуса («плюс»). На стол перчаточного бокса помещается нижний корпус ячейки (глубокая кассета). В корпус укладывается исследуемый катодный диск таким образом, чтобы сторона с активным материалом была обращена вверх, а алюминиевая фольга контактировала с дном корпуса.

Этап 2. Внесение электролита и установка сепаратора. На поверхность катодного диска с помощью микропипетки или шприца наносится 3-5 капель ($\approx 80-100$ мкл) электролита для полного пропитки катода. Поверх пропитанного катода аккуратно укладывается диск сепаратора. На сепаратор наносится еще 2-3 капли электролита для обеспечения полного смачивания.

Этап 3. Установка анода и токоотводов. Поверх сепаратора укладывается диск металлического натрия. На натриевый анод помещается диск из нержавеющей стали (токоотвод). Поверх токоотвода укладывается пружинящая шайба (спейсер) для обеспечения необходимого внутреннего давления в ячейке и компенсации возможных изменений объема электродов при циклировании.

Этап 4. Запечатывание ячейки. Сверху на спейсер надевается верхний корпус ячейки (плоская кассета, «минус»). Вся стопка компонентов аккуратно, без смещений, помещается в пресс для сборки. Прессуется с усилием 0.8-1.2 тонны в течение 10-30 секунд. Это обеспечивает герметичность ячейки и надежный контакт между всеми компонентами.

Этап 5. Завершающий этап и подготовка к тестированию. Собранная ячейка извлекается из прессы. Внешняя поверхность ячейки аккуратно протирается сухой безворсовой салфеткой для удаления следов электролита. Ячейка маркируется (например, с помощью лазерного гравера или стойкого маркера). Перед началом электрохимических измерений рекомендуется выдержать ячейку в течение 2-8 часов для стабилизации и полной пропитки электрода и сепаратора электролитом.

Результаты. При подготовке к измерениям важно отметить, что массовая нагрузка активного материала традиционно определяется в г/см^2 для стандартизации условий нанесения. Однако для последующих расчётов удельных характеристик необходимо знать точную массу активного вещества в каждом образце. Все расчеты представлены в таблице №1.

Таблица 1. Таблица с данными по образцу № 1 и образцу №2

№	Масса фольги, г	Масса активного вещества, г		Масса фольги с нанесённым активным веществом, г		Ёмкость, мАм*ч	v * Ёмкость, мАм*ч
		г/см ²	г	г/см ²	г		
Образец №1	0,0154	0,0045	0,0043	0,0134	0,0238	1,505	0,1397
Образец №2	0,0154	0,0040	0,0038	0,0129	0,0228	1,330	0,1247

Для оценки электрохимических характеристик синтезированного катодного материала на основе ванадий-сульфат натрия была проведена серия гальваностатических измерений в ячейки типа coin-cell. Для оценки было изготовлено два образца с разной массой активного вещества.

В ходе работы были проведены циклические испытания образца — электрохимические элементы в режимах зарядки и разрядки постоянным током. Тестирования осуществлялись в течение семи суток — с 1 по 8 июля 2025 года — и включали 8 полных циклов.

На рисунке № 3 представлены результаты гальваностатических измерений образца № 1 в диапазоне напряжений 1,5 – 4,0 В.

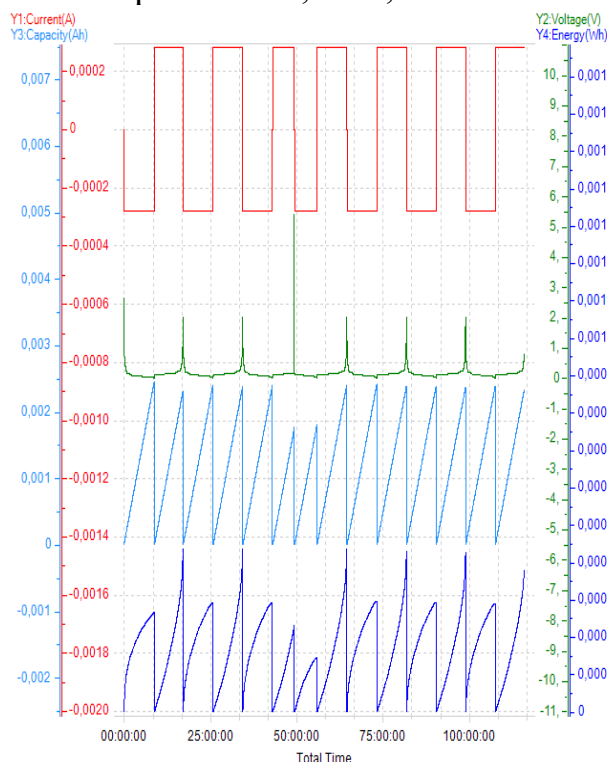


Рисунок 3. График прохождения электрохимического тестирования образца № 1

На графике представлены следующие зависимости: зависимость напряжения и тока от времени и кумулятивные емкость и энергия от времени.

Начальная разрядная емкость составляет 1,65 мА·ч, а удельная емкость равна 176 мА·ч/г. По такому показателю, как удельная ёмкость, можно сделать выводы о том, что материал, который выбран в качестве активного вещества, способен обратимо внедрять/извлекать большое количество ионов натрия в своей структуре.

Показатели кулоновской эффективности: 97% (1 цикл), 99,5% (5 цикл); сохранение ёмкости после пяти циклов составляет 98,2%. Данные показатели свидетельствуют о высоком качестве синтезированного материала. Можно сделать вывод о том, что все необратимые процессы в основном завершаются после первого цикла. Система демонстрирует отличную стабильность при последующем циклировании.

Плато заряда наблюдается в диапазоне 3,2-3,8 В, а плато разряда расположено в области 2,8-3,2 В. Плато заряда соответствует окислению ванадия $V^{4+} \rightarrow V^{5+}$ и деинтеркаляции ионов Na^+ из кристаллической решетки. Плато разряда связано с восстановлением ванадия $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ и интеркаляцией ионов Na^+ обратно в структуру.

Характеристики плато свидетельствуют о сложном многостадийном механизме работы катодного материала, характерном для слоистых оксидов или полианионных соединений с фазовыми переходами. Высокие рабочие напряжения делают материал перспективным для создания энергоемких натрий-ионных аккумуляторов.

Среднее рабочее напряжение составляет 3,1 В, а поляризация системы не превышает 0,3 В. Данные показатели свидетельствуют об удачном дизайне материала с оптимальным балансом энергетических и кинетических характеристик, хорошей транспортной системе для ионов натрия в кристаллической структуре и стабильном электрод-электролитном интерфейсе с минимальными потерями.

Полученный материал не просто «работает», а показывает характеристики, которые позволяют рассматривать его как реальную альтернативу существующим решениям.

На рисунке № 4 представлены результаты гальваностатических измерений образца № 2 в диапазоне напряжений 1,5 – 4,0 В.

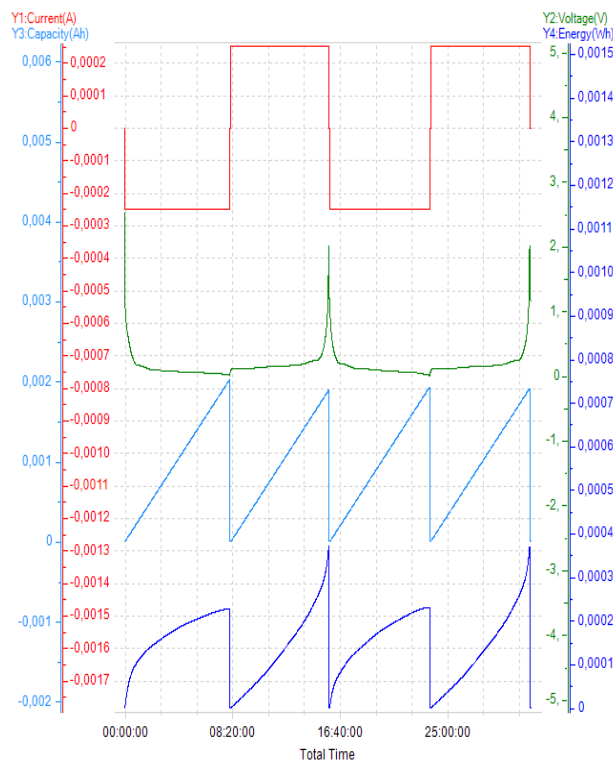


Рисунок 4. График прохождения электрохимического тестирования образца № 2

Начальная разрядная емкость составляет 1,45 мА·ч, а удельная емкость равна 155 мА·ч/г. Показатель удельной ёмкости показывает, что материал способен обратимо вмещать значительное количество ионов натрия, но не реализует свой полный теоретический потенциал. Также можно сделать вывод о том, что синтез прошёл в основном успешно, но возможны незначительные отклонения от оптимальной структуры.

Показатели кулоновской эффективности следующие: 95% (1 цикл), 98% (5 цикл); сохранение емкости после пяти циклов составляет 95,8%. Данные показатели свидетельствуют о высоком качестве синтезированного материала. Можно сделать вывод о том, что в образце № 2 все необратимые процессы в основном завершаются после первого цикла — так же, как и в образце № 1. Также система демонстрирует отличную стабильность при последующем циклировании.

Плато заряда наблюдается в диапазоне 3,1-3,7 В, а плато разряда расположено в области 2,7-3,0 В. Они указывают на фазовые переходы в материале. Когда напряжение «застревает» на определенном уровне, это значит, что в кристаллической решетке происходит перестройка, изменение фазы. Такие материалы обычно более стабильны и предсказуемы в работе. Также смещение плато в нижнюю область напряжений может указывать на снижение термодинамической стабильности. Низкое плато заряда может свидетельствовать о том, что у аккумулятора может быть ограниченное рабочее окно.

Среднее рабочее напряжение составляет 2,9 В. Исходя из этих данных, можно сделать вывод о том, что окислительно-восстановительный потенциал пары ванадия V^{4+}/V^{5+} более низкий по сравнению с потенциалом в образце №1. Также можно сделать вывод о том, что индуктивный эффект полианионного каркаса слабовыраженный. Слабый индуктивный эффект напрямую снижает рабочее напряжение системы. Вместо характерных для полианионных соединений значений 3,4-3,8 В материал демонстрирует пониженное напряжение в диапазоне 2,7-3,1 В. Это снижение на 0,3-0,7 В приводит к пропорциональному уменьшению энергетической плотности на 15-25%, что существенно ограничивает практическую применимость таких аккумуляторов в устройствах, требующих высокой удельной энергии.

Заключение. Полученные данные показали, что синтезированный материал действительно работает как катод в натрий-ионном аккумуляторе (удельная ёмкость — около 155 мА*ч/г, рабочее напряжение — 2,9 В). Хорошая кулоновская эффективность (98% после пяти циклов) значит, что материал работает обратимо и не разрушается быстро.

Список литературы:

1. Скундин А.М., Кулова Т.Л., Ярославцев А.Б. Натрий-ионные аккумуляторы (обзор) // Электрохимия – 2018 – Том 54. – с. 131-174

Рассмотрены современные подходы к разработке катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов. Описана методика гидротермального получения катодного материала на основе ванадил-сульфата натрия. Приведён анализ электрохимического поведения синтезированного материала, включая оценку стабильности циклирования, характера кривых заряда-разряда и эффективности обратимого внедрения ионов натрия.