

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. Новиков²¹Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова, 13а, Минск, 220006 Беларусь²Научно-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 ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) [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 нанолитов графена в синтезированный гидротермальным методом $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ позволило достичь максималь-

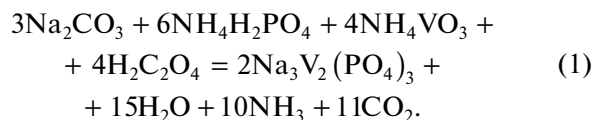
ной величины разрядной емкости 117.4 мАч/г на 1-м цикле заряда–разряда со скоростью $C/20$, которая деградировала после 1000 циклов до 87.5 мАч/г. Следует отметить, что гидротермальный метод трудно контролировать, поскольку реакции проводятся при относительно высокой температуре, а введение нанолитов 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 подвергли 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. % поливинилиденфторид 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⁺—O²⁻ 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-

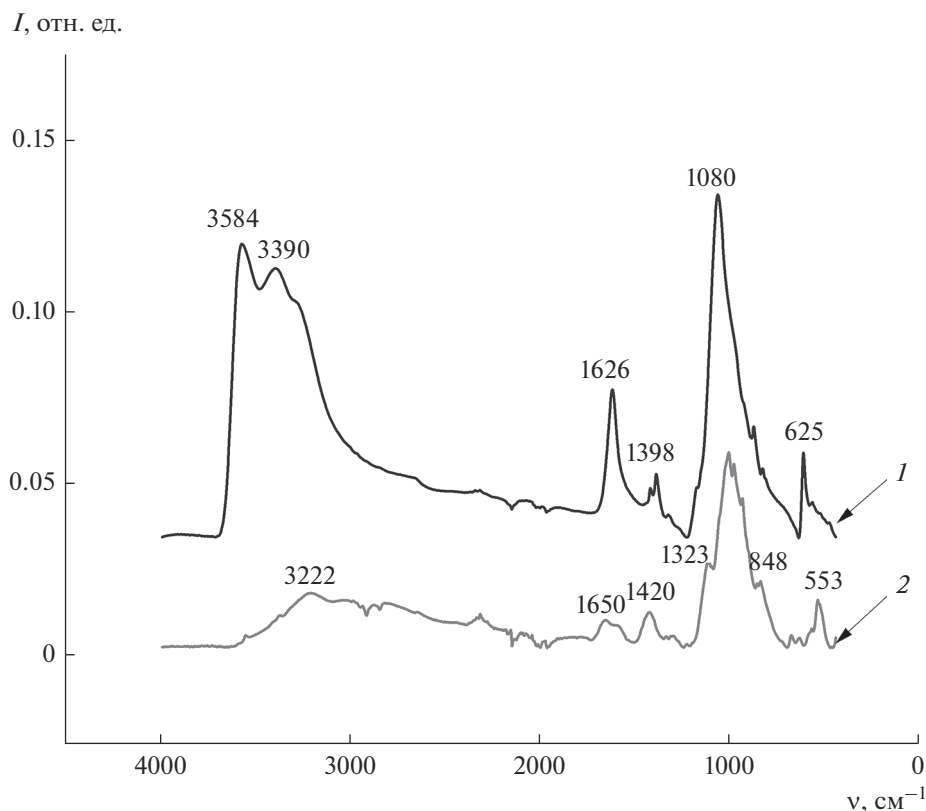


Рис. 1. ИК-спектры поглощения синтезированного ФНВ до (1) и после (2) сушки в вакуумной камере при температуре 120°C в течение 24 ч.

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 $\text{Na} | 1 \text{ M NaClO}_4$ (в смеси ЭК : ПК = 1 : 1) | 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].

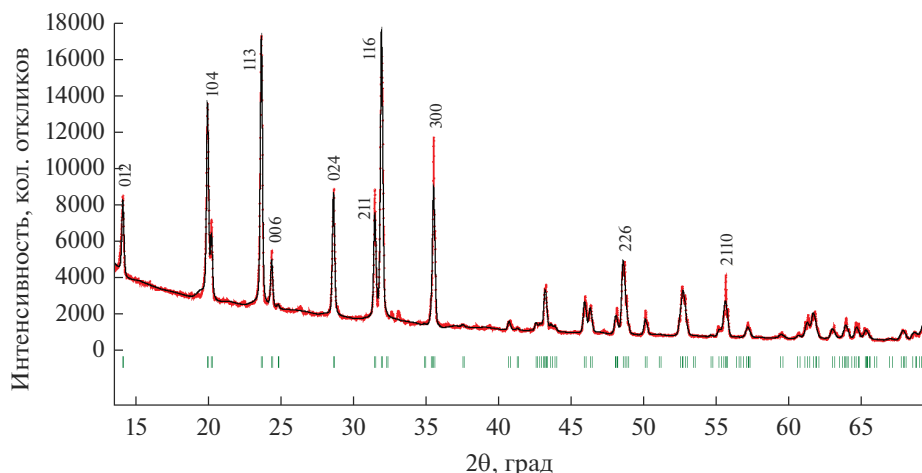


Рис. 2. Дифрактограмма синтезированного композита ФНВ/С после сушки в вакуумной камере при температуре 120°C в течение 24 ч.

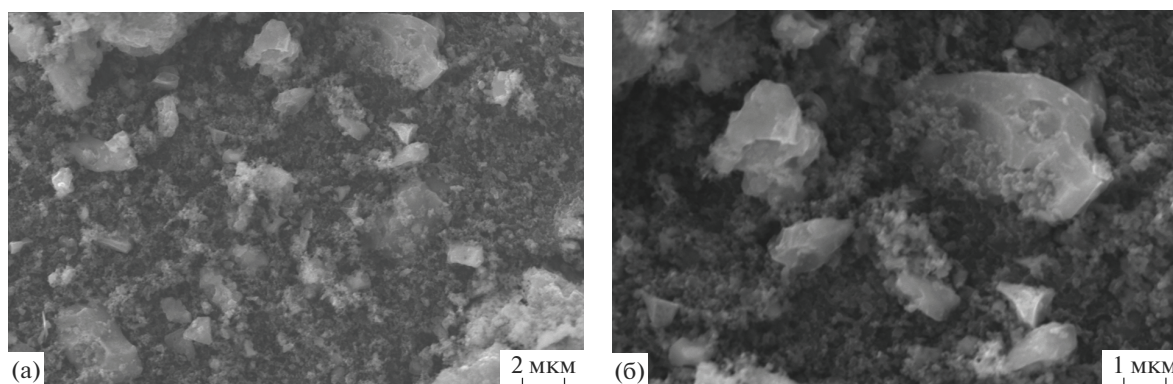
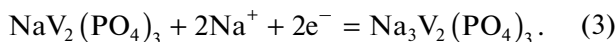


Рис. 3. СЭМ-изображения синтезированного ФНВ/С.

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 NaClO₄) [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

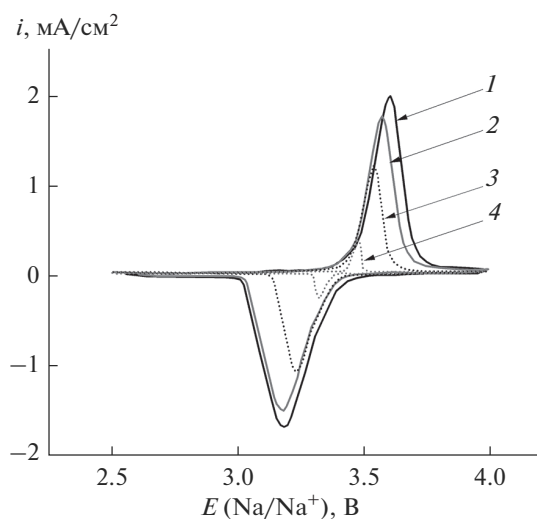


Рис. 4. Циклическая вольтамперограмма синтезированного композита ФНВ/С в 1 М NaClO₄ (в смеси ЭК : ПК = 1 : 1) при скоростях развертки потенциала 0.05 (1), 0.40 (2), 0.80 (3), 1.00 мВ/с (4) в диапазоне потенциалов от +2.5 до +4.0 В отн. Na/Na⁺-электрода в 1 М NaClO₄.

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 (1С) и последующему разряду при удельном токе разряда 117.0 мА/г (1С), 585.0 мА/г (5С),

1404.0 мА/г (12С) 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 1С 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 1С до 5С и 12С 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^+ .

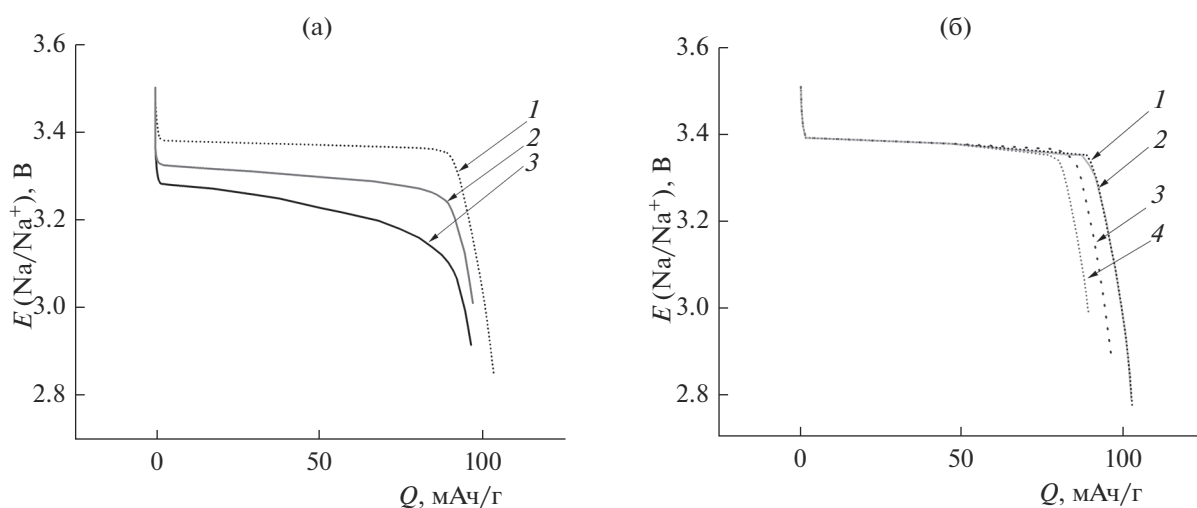


Рис. 5. Гальваностатические разрядные кривые синтезированного композита ФНВ/С в 1 М NaClO_4 (в смеси ЭК : ПК = 1 : 1) в диапазоне потенциалов от +3.4 до +3.0 В после заряда при скорости 1С для 1-го разряда при скорости 1С (1), 5С (2), 12С (3) (а), для 2-го (1), 20-го (2), 100-го (3) и 200-го (4) циклов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

1. 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>
2. 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>
3. 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>
4. 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>
5. 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>
6. Komaba S., Takei C., Nakayama T., Ogata A., Yabuuchi N. Electrochemical Intercalation Activity of Layered NaCrO₂ vs. LiCrO₂ // *Electrochem. Commun.* 2010. V. 12. № 3. P. 355–358. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.12.033>
7. Klee R., Aragón 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>
8. 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>
9. 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>
10. 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>
11. 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>
12. 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>
13. 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>
14. 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 С01В 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. Капаев Р., Чеканников А., Новикова С., Ярославцев С., Кулова Т., Русаков В., Скундин А., Ярославцев А. 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., Selemenev 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.