

Натрий-ионные аккумуляторы: перспективы и проблемы

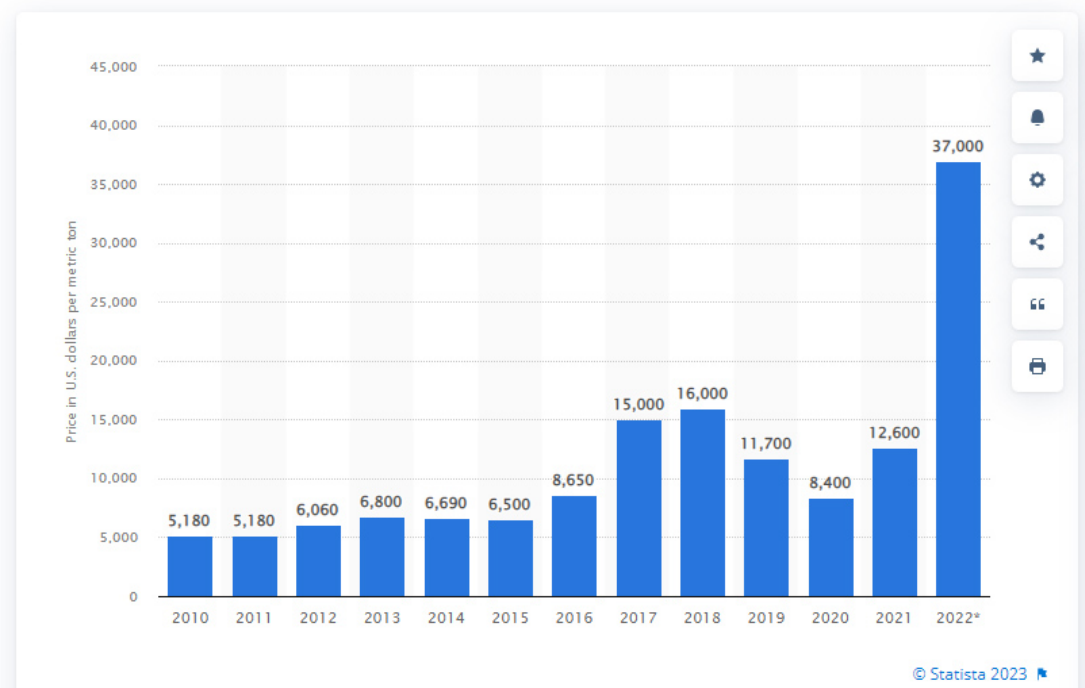
к.х.н., в.н.с. Дрожжин О.А.

*Химический факультет МГУ имени
М.В.Ломоносова*

Литий vs. натрий



Average lithium carbonate price from 2010 to 2022
(in U.S. dollars per metric ton)



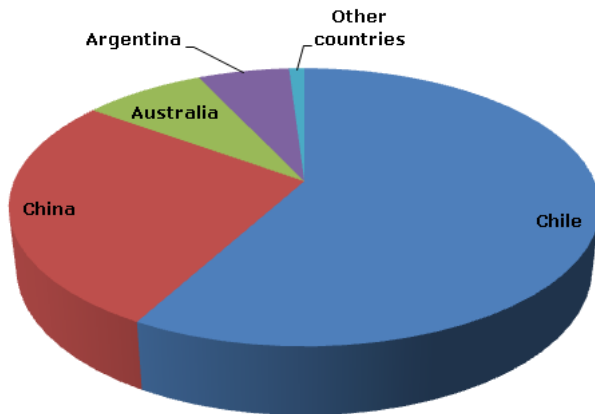
Na_2CO_3 : ≈ 200 \$/t на протяжении последних 10 лет

ЛИА vs. НИА

$r(\text{Li}^+) = 0.76 \text{ \AA}$ (к.ч. = 6)

$E(\text{Li}/\text{Li}^+) = -3.04 \text{ vs. H}/\text{H}^+$

Запасы лития по странам:

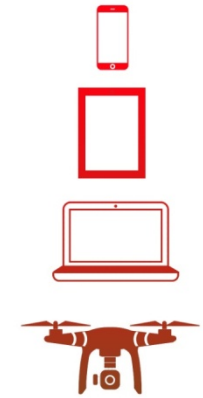


$r(\text{Na}^+) = 1.03 \text{ \AA}$ (к.ч. = 6)

$E(\text{Na}/\text{Na}^+) = -2.71 \text{ vs. H}/\text{H}^+$

Li-ion

Li в земной коре:
21 г/т



Na-ion

Na в земной коре:
25 кг/т



- Отсутствие зависимости от поставщиков сырья
- Относительно большой простор для НИР и патентования
- Al вместо Cu
- Возможность хранить и транспортировать при 0 В.

НИА: проблемы

+ Возможно использовать все технологии ЛИА



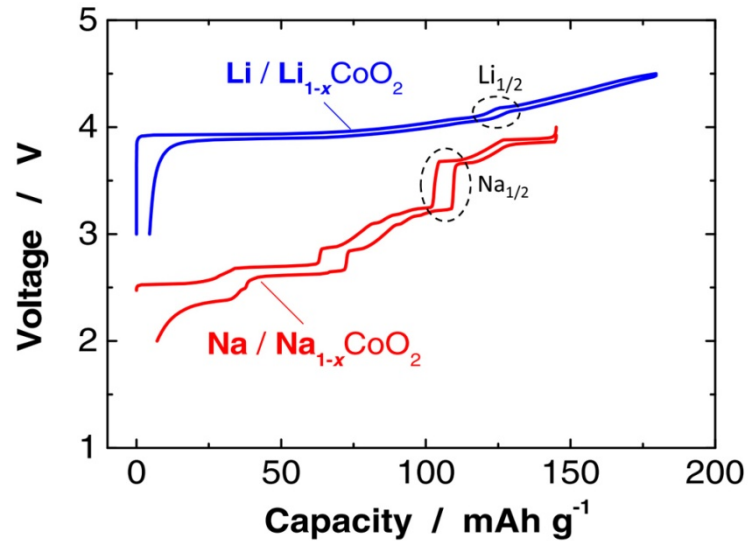
– Необходимо использовать другие химические соединения для катода, анода и электролита

Катод

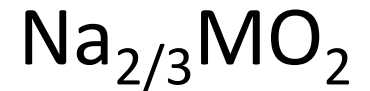
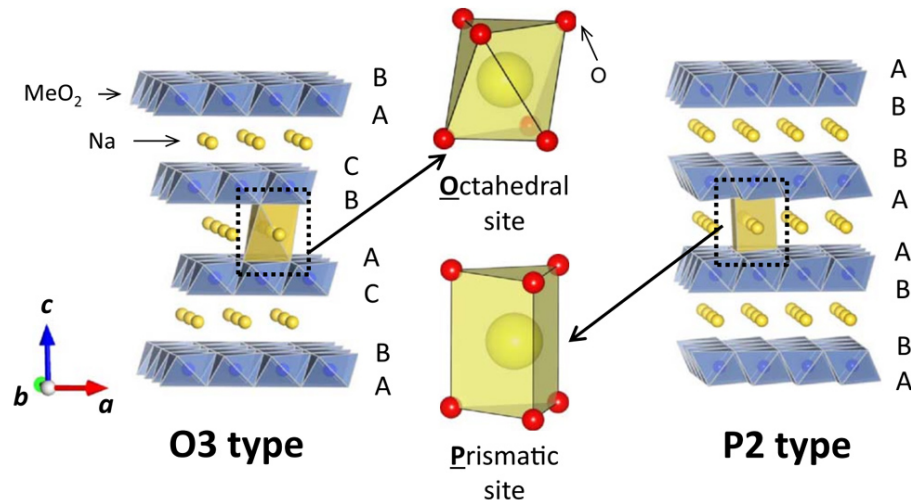
Анод

Электролит

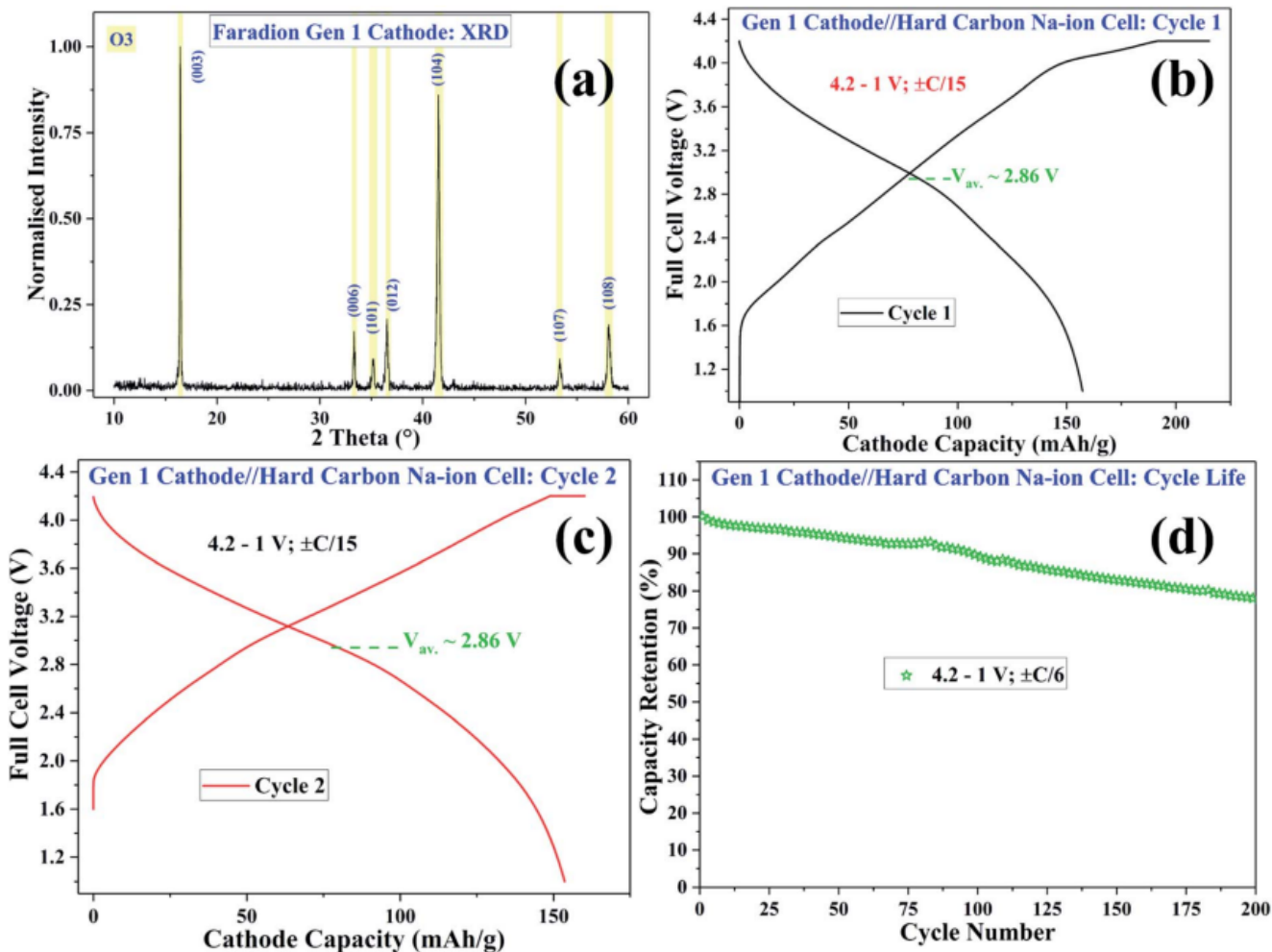
Материалы для катодов НИА. Оксиды NaMO_2



Более крупный радиус Na обуславливает множество различий в структуре и свойствах оксидных материалов



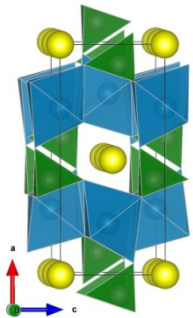
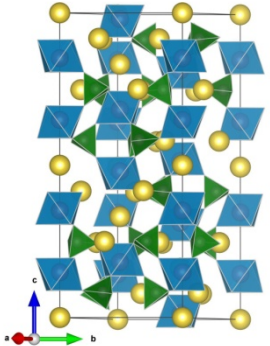
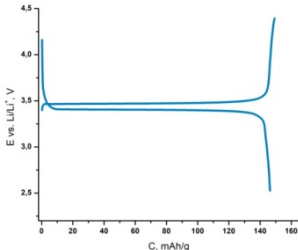
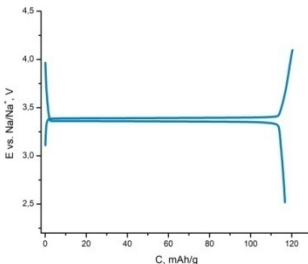
Материалы для катодов НИА. Опыт Faradion



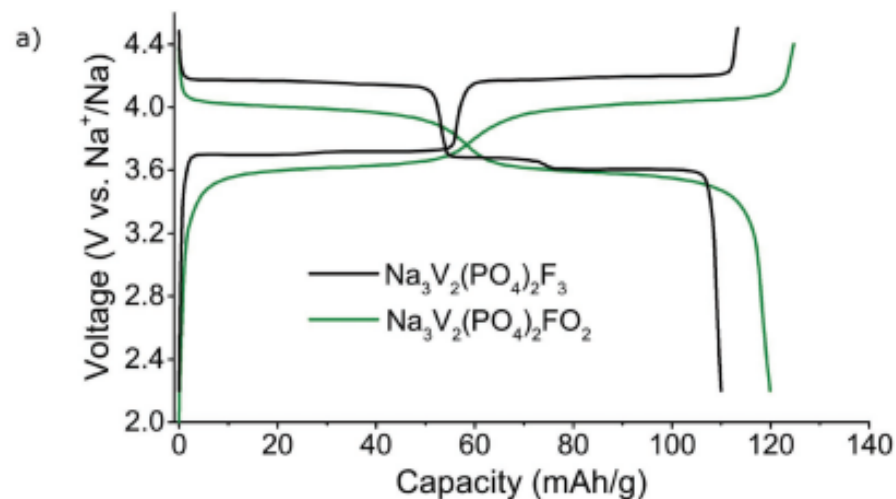
Gen 1: O3 – оксид $\text{Na}_{0.950}\text{Ni}_{0.317}\text{Mn}_{0.317}\text{Mg}_{0.158}\text{Ti}_{0.208}\text{O}_2$

Gen 2: КОМПОЗИТ O3/P2 ОКСИДОВ

Материалы для катодов НИА. Фосфаты со структурой NASICON

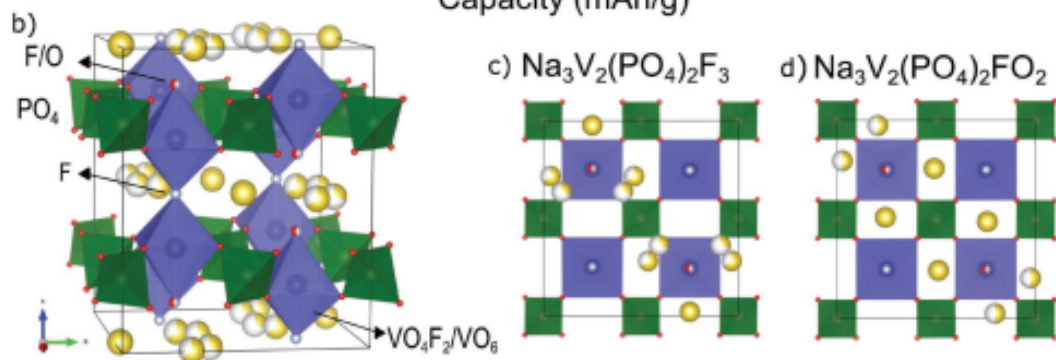
	LiFePO_4	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$
	Li-ion	Na-ion
Структура		
Удельная энергия катода, Втч/кг	≈ 500	≈ 390
Зарядо-разрядная кривая		
Циклируемость	>1000 cycles	>1000 cycles
Скорость заряда/разряда (до 80%)	minutes	minutes
Заряженное состояние	FePO_4	$\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$

Катодные материалы НИА на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}\text{O}_y$



Более высокий потенциал пары $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ по сравнению с NASICON – больше плотность энергии

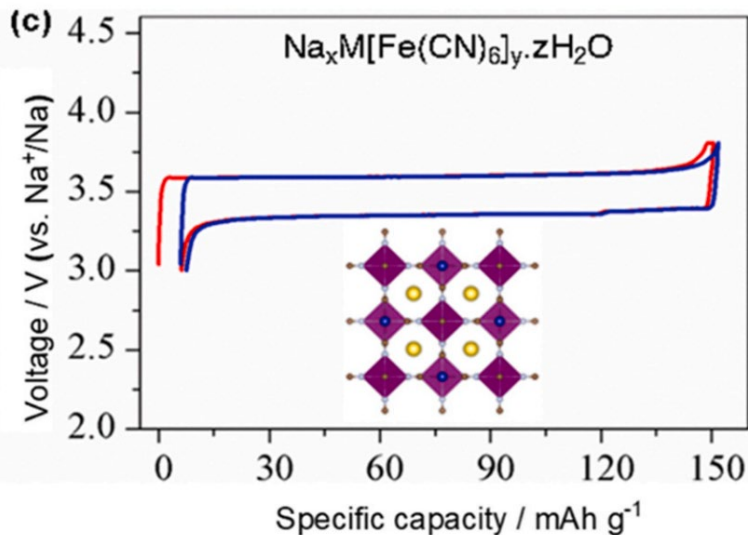
Используется компанией Tiamat Energy в качестве основного катодного материала



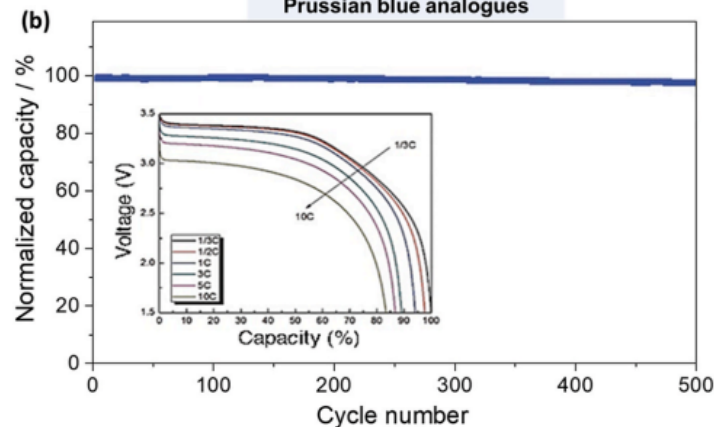
Крайне высокая стабильность циклирования: более 4000 циклов в прототипах 18650

Катодные материалы НИА на основе берлинской лазури

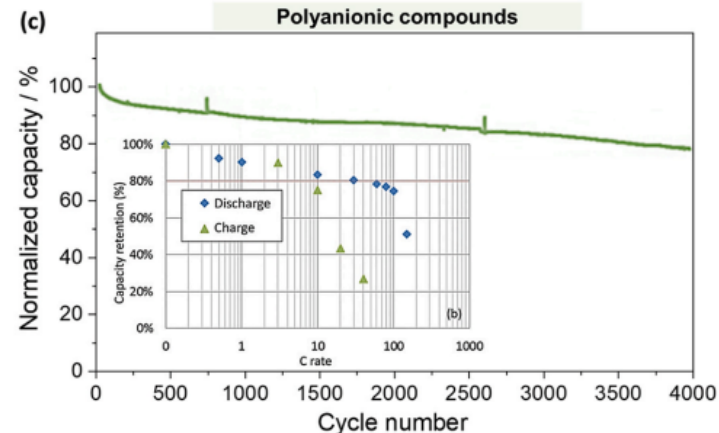
Prussian blue analogues



Prussian blue analogues



Polyanionic compounds



- + Высокая емкость и рабочий потенциал
- + Относительная простота получения

- Низкая объемная плотность энергии
- Возможны проблемы с безопасностью



1 g/batch



10 kg/batch



100 kg/batch

Выбор катодного материала

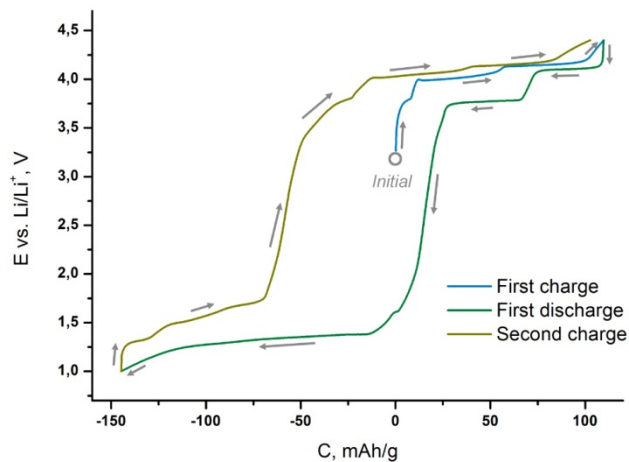
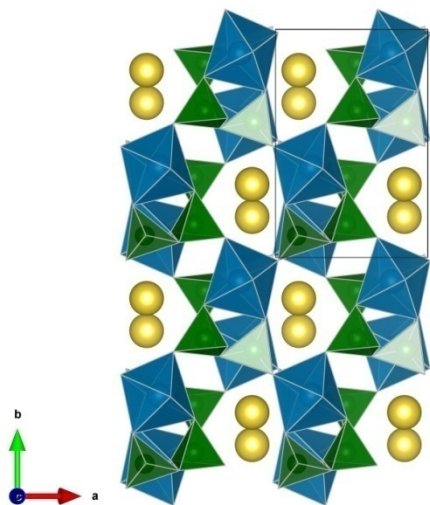


Компания	Страна	Материал
Faradion	Великобритания	Оксид
HiNa Battery	Китай	Оксид
Ronbay Technology	Китай	Оксид
Tiamat	Франция	Фторидофосфат
Penghui	Китай	Фосфат
Zoolnasm	Китай	Сульфат
Novasis	США	Берлинская лазурь
Altris	Швеция	Берлинская лазурь
Natron Energy	США	Берлинская лазурь

Выбор катодного материала обусловлен требованиями к конечному изделию и выбором приоритетов (максимальная удельная энергоёмкость/жизненный цикл/безопасность/дешевизна и т.д.)

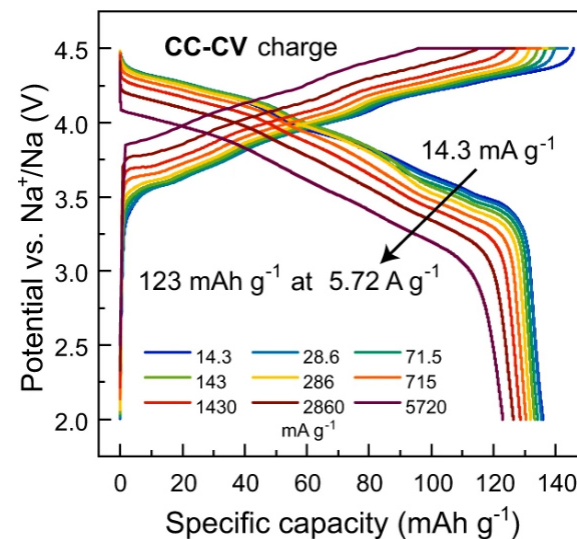
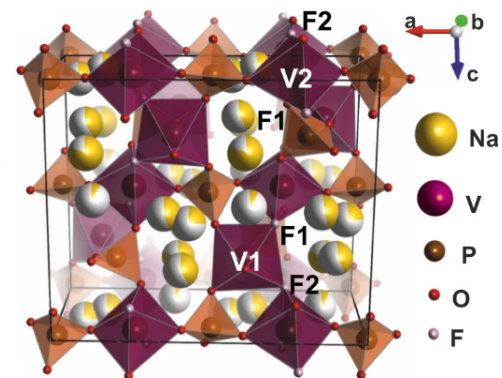
Новые катодные материалы НИА: МГУ, Сколтех

β -NaVP₂O₇



Oleg A. Drozhzhin, et al.,
Chem. Mater. 2019 31 (18), 7463-7469

NaVPO₄F (KTP-type)



Shraer, S.D., et. al. Nat Commun 13, 4097 (2022).

Катод

Анод

Электролит

Виды анодных материалов по механизмам взаимодействия с Me^+

Наиболее распространенные недостатки:

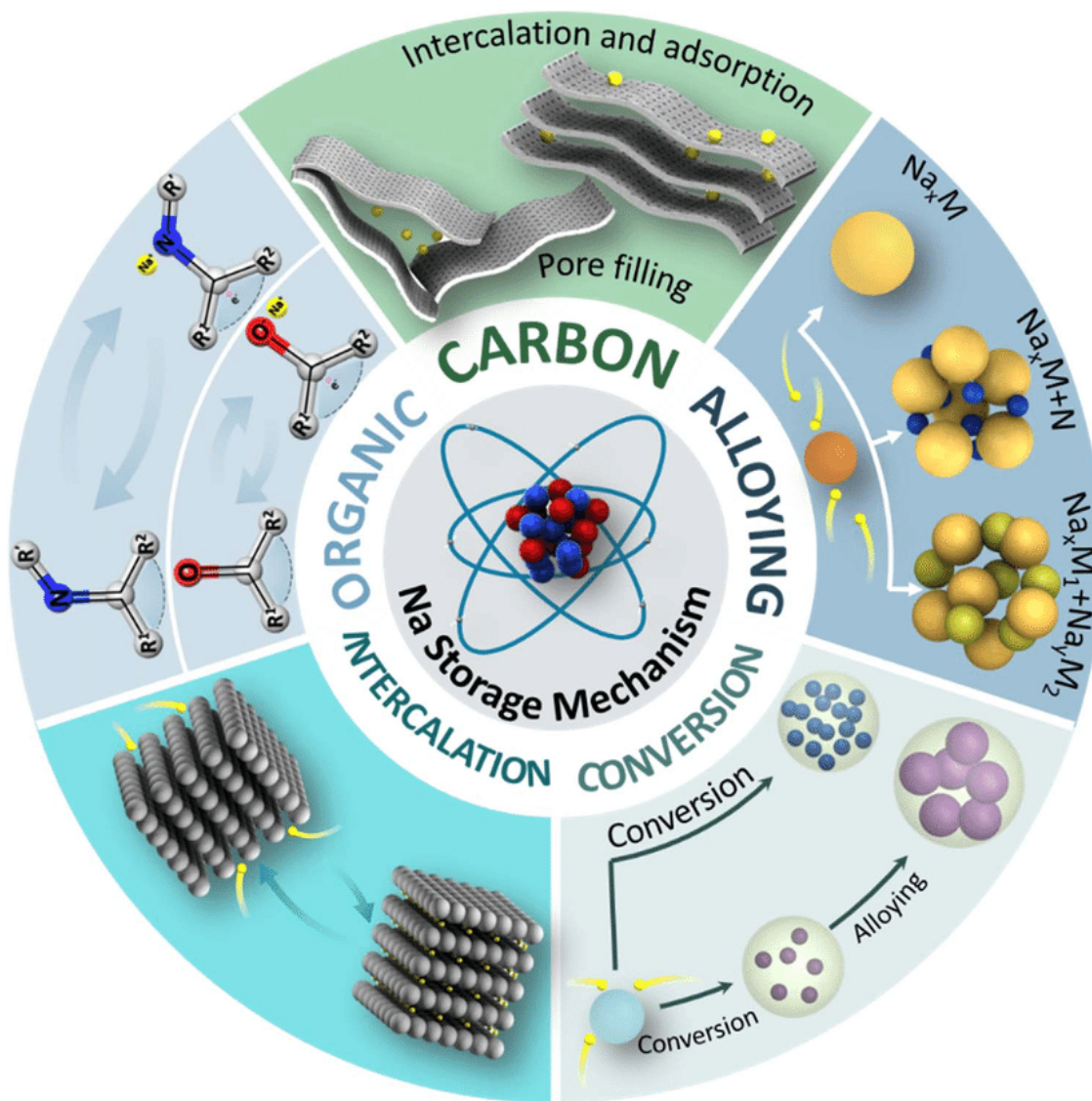
Низкая объемная плотность (tap density)

Низкая кулоновская эффективность первого цикла

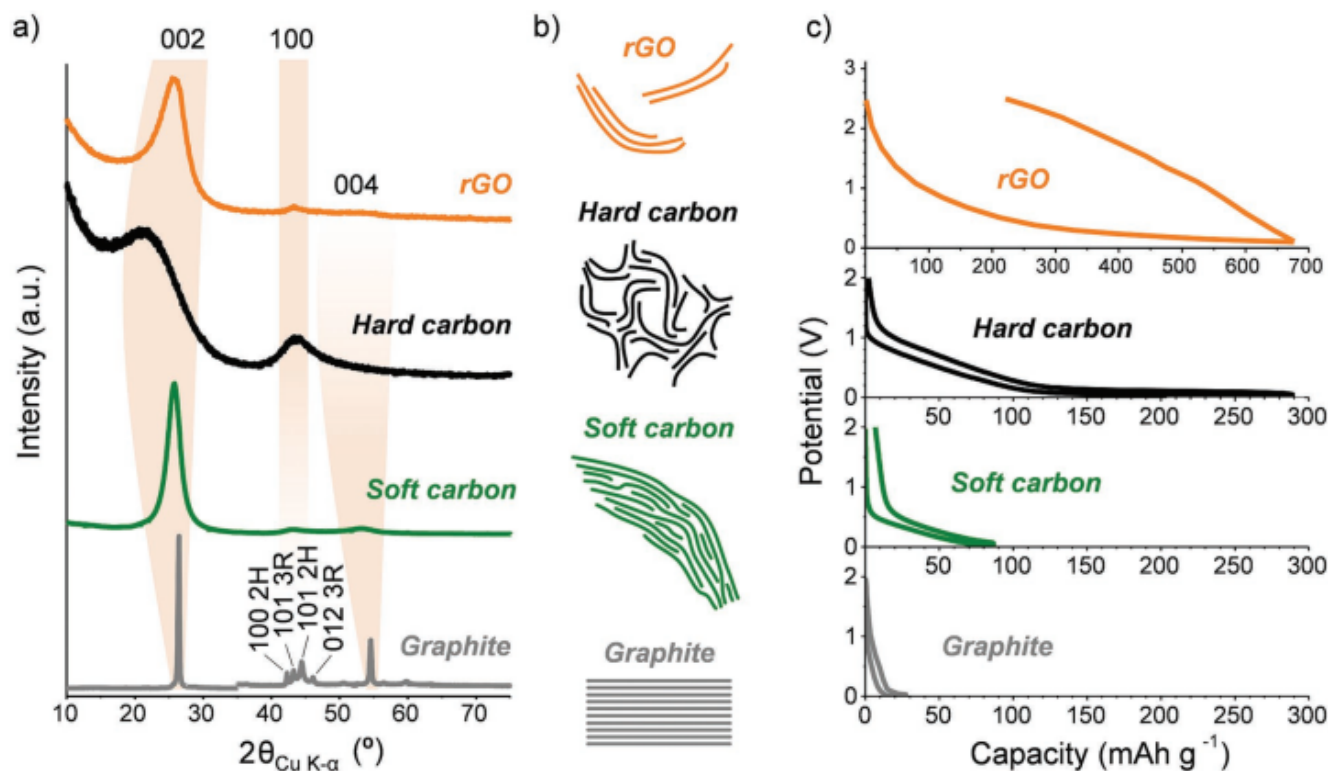
Высокое перенапряжение

Сложность и дороговизна формирования композита

Деградация при циклировании



Анодные материалы НИА: углерод



«Твердый углерод» вместо графита

- + Высокие емкости (~ 300 мАч/г)
- + Большое разнообразие прекурсоров для синтеза
- Сложно контролировать микроструктуру для получения хорошей кулоновской эффективности
- Осаждение натрия

Анодные материалы НИА: ТУ из борщевика

ВЕДОМОСТИ Экология

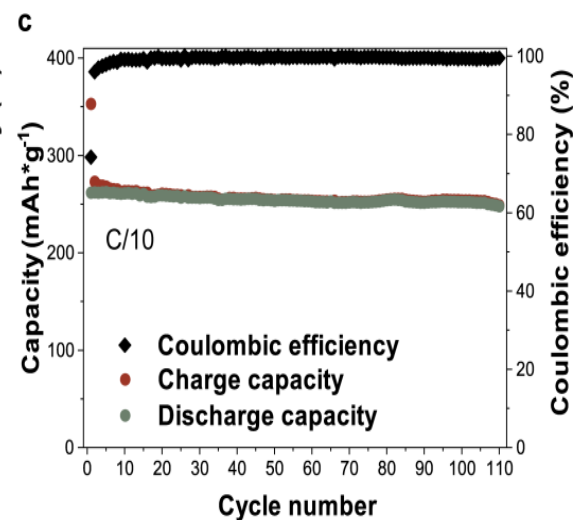
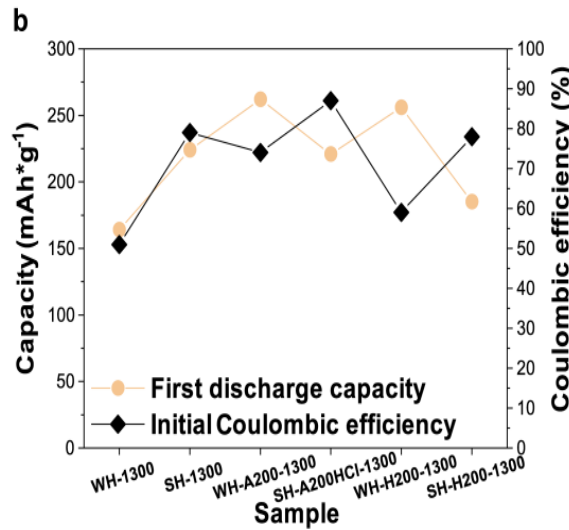
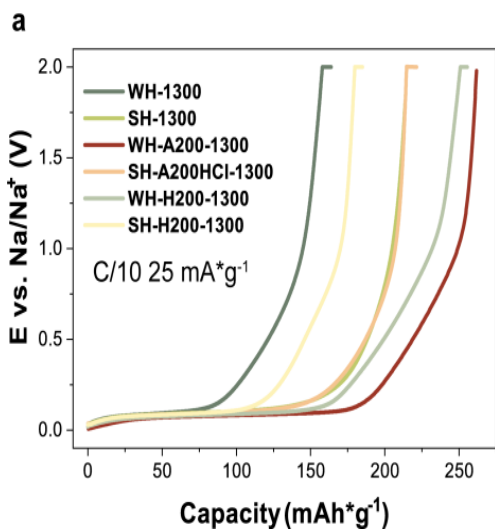
14 октября 2022, 17:26 / Экология / Наука и технологии

Борщевик переработают в аноды аккумуляторов

Маргарита Парфененкова



«Твердый углерод» из биомассы (например, отходов пищевых производств) – актуальное направление исследований во всём мире

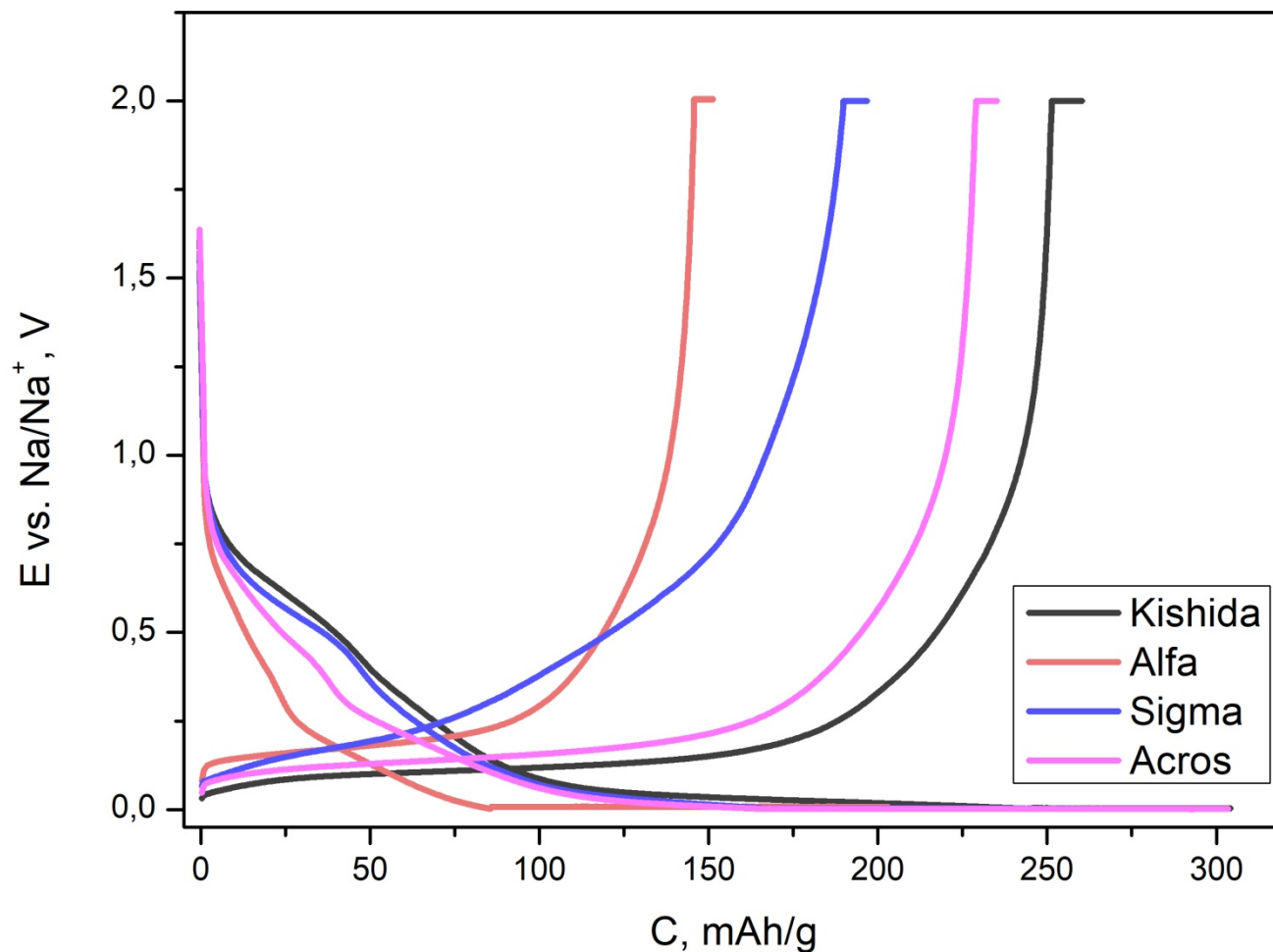


Катод

Анод

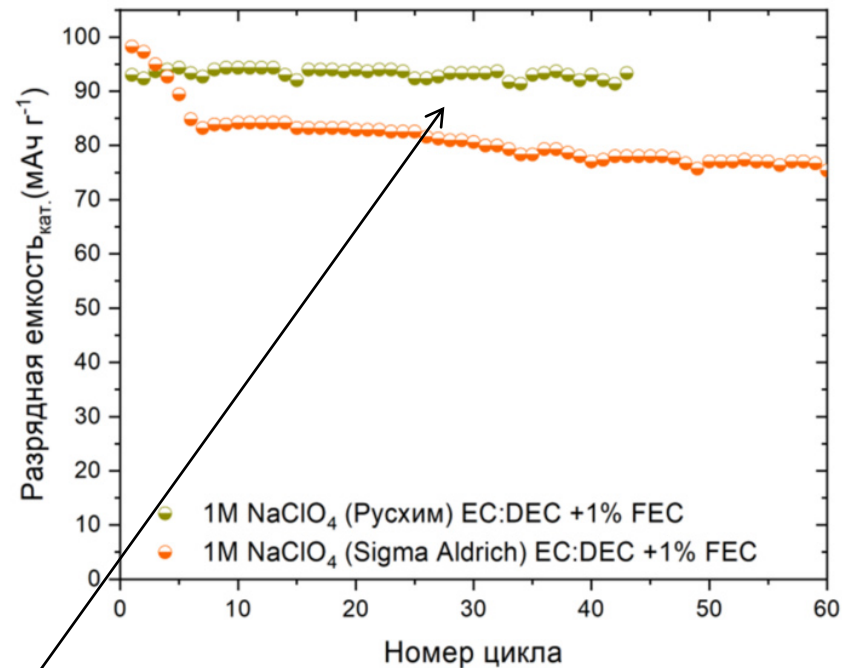
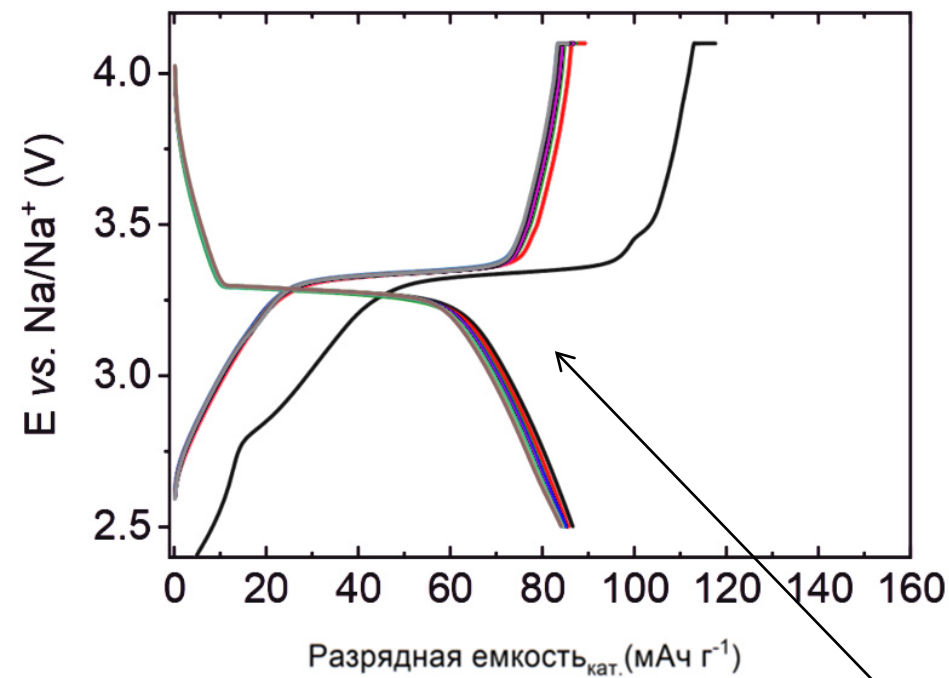
Электролит

NaPF₆ от различных поставщиков и характеристики «твердого углерода»



Необходимо оптимизировать качество коммерчески доступных солей либо организовывать тех. процесс производства

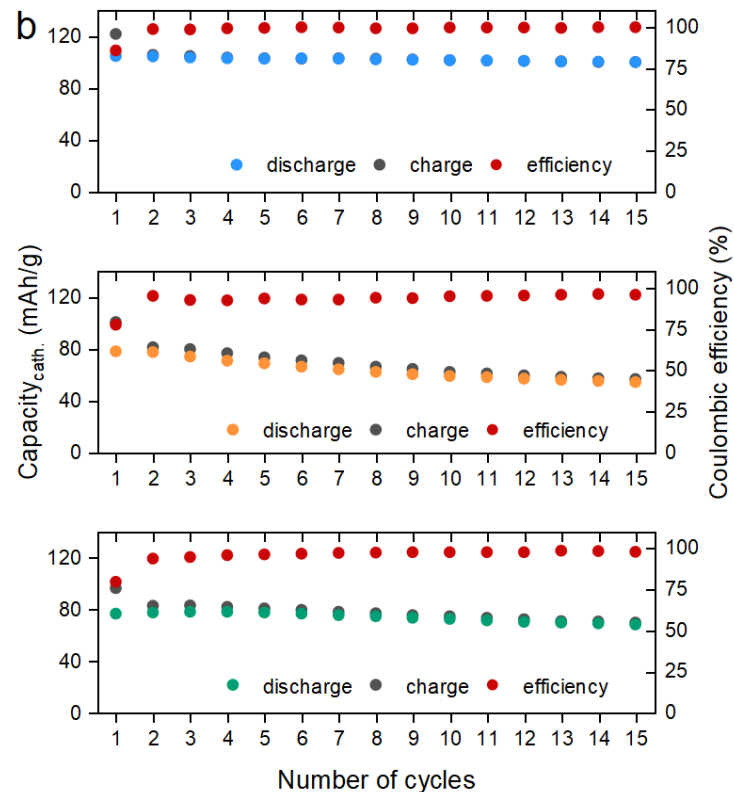
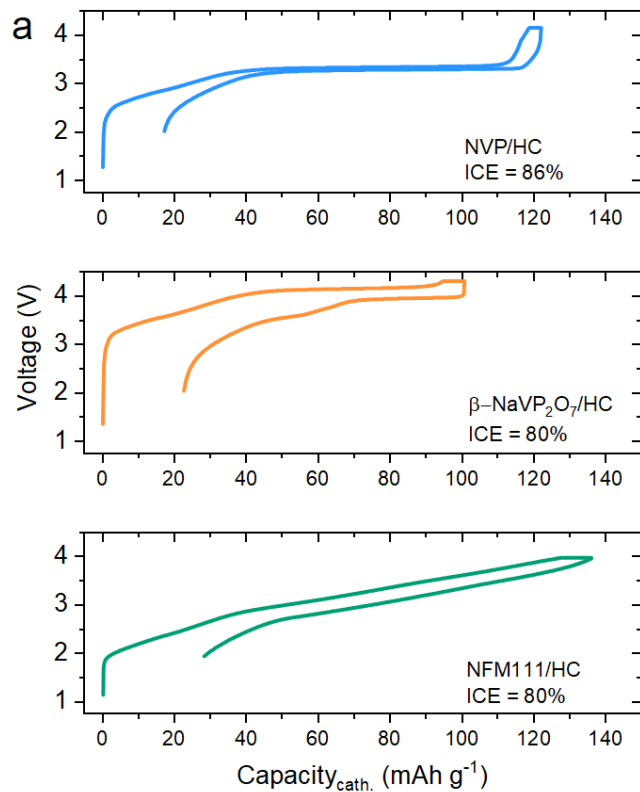
Очистка соли



NaClO_4 , пр-во СССР, 1974 года выпуска. Очистка (перекристаллизация, фильтрация, сушка) в лабораторных условиях в 2022 г.

Полные ячейки и прототипирование

Полные ячейки «катодный материал – «твердый углерод»

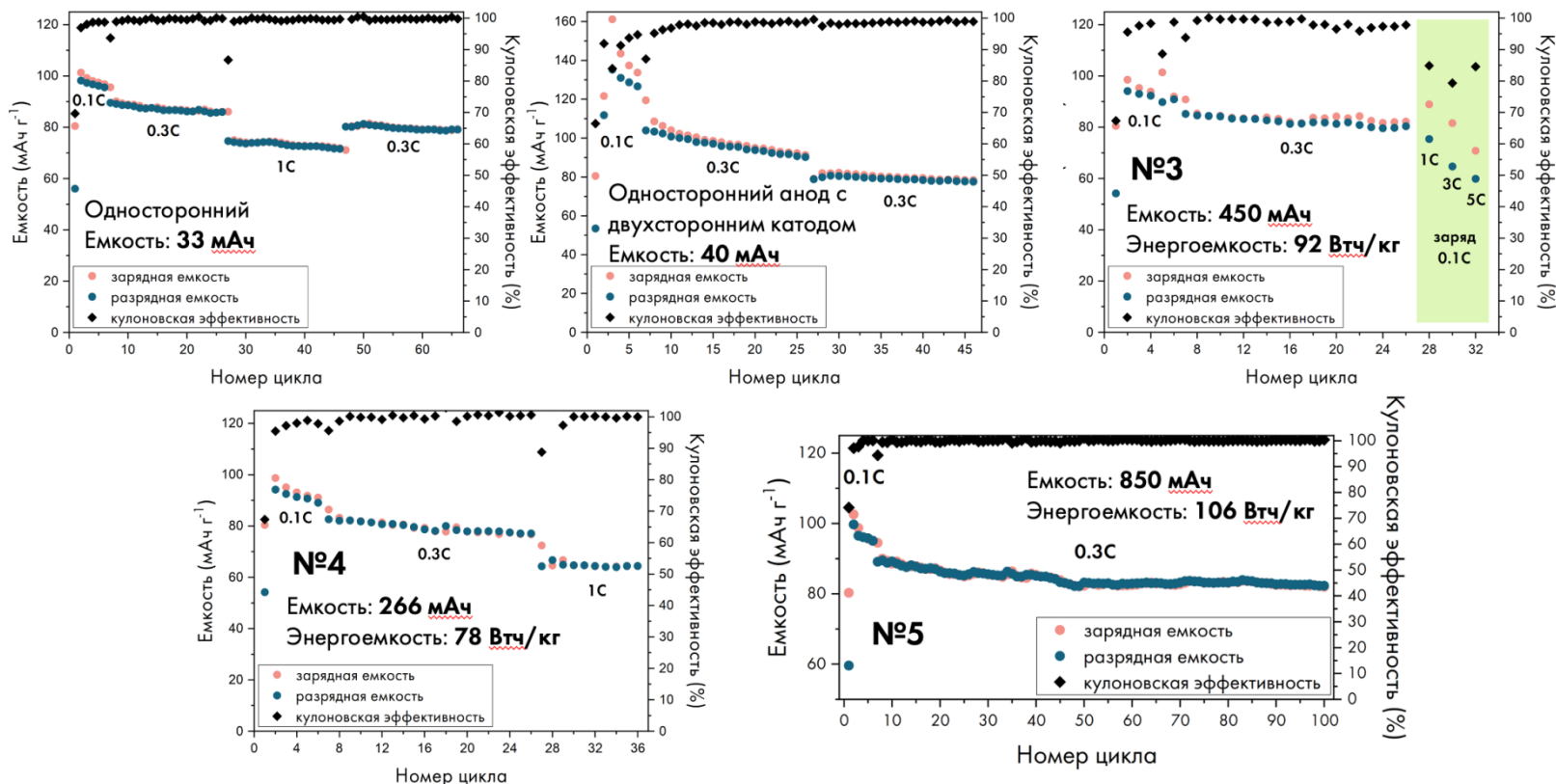


- Оптимизация способов приготовления и нанесения электродной массы для получения 2-4 мАч/см² на электродах
- Оптимизация соотношения катод/анод
- Оптимизация режима заряда-разряда
- Оптимизация электролита

Прототипы pouch cell «NVPF – «твердый углерод»



Первый цикл 0.1C с зарядом на 70%, затем 5 обычных циклов 0.1C
Расчет энергоемкости произведен на основе 5 цикла



Прототипы демонстрируют хорошие рабочие характеристики, хотя требуется дальнейшая оптимизация состава электродов, условий нанесения, количества электролита и т.д.

Расчетные характеристики

Active materials		Capacity (A	Capacity (A	Energy (W	Energy (W
+	-	h/L)	h/kg)	h/L)	h/kg)
<i>Li-ion cells</i>					
NMC811	g	205.6	78.1	760.8	289.1
NMC111	g	179.7	66.7	656.1	243.4
LCO	g	167.7	60.8	628.9	227.9
LFP	g	155.2	63.3	520.0	212.0
LFP-C	g	148.0	61.1	495.8	204.5
LMO	g	134.9	51.4	526.1	200.5
<i>Na-ion cells</i>					
P2	HC	164.8	75.8	375.8	172.8
P2-CE	HC	137.0	60.9	350.6	156.0
NVP	HC	92.5	44.6	267.2	128.8
NVPF	HC	104.8	50.2	364.9	174.8
PBA	HC	89.8	51.1	262.3	149.2
O3	HC	160.5	71.2	462.3	205.1
O3	SC	133.2	60.0	360.9	162.7
O3	TiO ₂ /C	178.0	68.8	370.2	143.1
O3	NTO	153.8	57.7	359.8	134.9
O3	ci-g	91.2	41.7	210.7	96.4
O3	P/C	236.7	92.0	545.6	200.0
O3	Sb/C	217.4	79.7	588.4	215.6
O3	Sn/C	229.9	86.0	591.0	220.9
O3	MoS ₂ /	224.4	83.5	397.1	147.7
	C				
O3	Sb ₂ O ₃ /	221.6	81.2	478.6	175.5
	C				

Благодарность



Е.В. Антипов
Руководитель группы. Заведующий кадровой электротехники, д.т.н., проф., чл.-корр. РАН



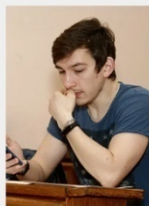
О.А. Дрожжин
Заведующий лабораторией материалов для электротехнических процессов, к.т.н., в.и.с.



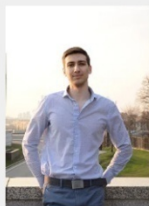
Ю.В. Шлыкова
Финансово-административный координатор



А.М. Алексеева
к.т.н., в.и.с., специалист в области анализа фазового состава, морфологии и кристаллической структуры материалов



Р.Р. Самигуллин
Специалист в области термической устойчивости и безопасности металлических аккумуляторов



Д.С. Луценко
асп., специалист в области низкотемпературных свойств металлических аккумуляторов



Т.И. Перфильева
асп., специалист в области фосфатных катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов



А.А. Курашкина
асп., специалист в области фосфатных катодных материалов для металлических аккумуляторов



М.О. Неструев
ст., специалист в области фосфатных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов



А.Д. Ябланович
ст., специалист в области фосфатных катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов



Фефелов М.А.
ст., специалист в области анодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов



М.В. Захарин
Ph.D., специалист в области фосфатных катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов и безопасной диффузии и спектроскопических экспериментов



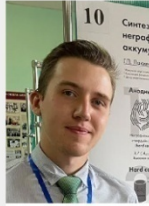
З.В. Бобылёва
асп., специалист в области углеродных анодных материалов для металлических аккумуляторов: методы их получения и исследования и механика их взаимодействия с щелочными катодами



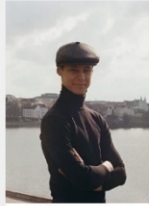
З.В. Жарикова
к.т.н., в.и.с., специалист в области фосфатных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов



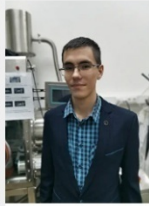
В.А. Шевченко
асп., специалист в области оксидных материалов для металлических аккумуляторов



Г.П. Лакиенко
ст., специалист в области углеродных анодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов



Н.С. Буряк
ст., специалист в области фосфатных катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов



А.П. Маренко
ст., специалист в области оксидных анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов



М.О. Апостолова
Специалист в области углеродных анодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов



Я.В. Султанова
ст., специалист в области углеродных анодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов



А.К. Дьяконов
ст., специалист в области катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов со структурой NASICON



Муравьев Д.В.
ст., специалист в области анодных материалов натрий-ионных аккумуляторов

Skoltech

Сколковский институт науки и технологий



Российский
научный фонд

Спасибо за внимание!