



DOI: 10.18721/JEST.24418
УДК 621.355

А.Г. Морачевский, А.А. Попович, А.И. Демидов

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

В кратком обзоре рассмотрены опубликованные преимущественно в 2012–2017 годах почти исключительно в зарубежных журналах результаты исследований, посвященных анодным материалам для натрий-ионных аккумуляторов. Ввиду огромного потока работ в этой области мы вынуждены ссылаться прежде всего на статьи обобщающего характера, лишь в отдельных случаях указывая оригинальные работы. Принцип работы натрий-ионных аккумуляторов тот же, что и литий-ионных: в процессе заряда такого аккумулятора ионы натрия из материала положительного электрода (катода) переходят в электролит, затем взаимодействуют с материалом отрицательного электрода (анода). При разряде протекают обратные процессы. Главное достоинство натрий-ионного аккумулятора по сравнению с литий-ионным заключается в дешевизне исходных материалов, их широкой доступности. Однако имеются и трудности, связанные прежде всего с большим размером ионов натрия. В работе рассмотрены перспективные анодные материалы различных типов.

Ключевые слова: натрий-ионные аккумуляторы, анодные материалы, электродные процессы.

Ссылка при цитировании:

А.Г. Морачевский, А.А. Попович, А.И. Демидов. Перспективные анодные материалы для натрий-ионных аккумуляторов // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2018. Т. 24. № 4. С. 185–195. DOI: 10.18721/JEST.24418.

A.G. Morachevskiy, A.A. Popovich, A.I. Demidov

Peter the Great St. Petersburg polytechnic university, St. Petersburg, Russia

PROMISING ANODE MATERIALS FOR SODIUM-ION BATTERIES

The brief review considers the findings of the studies dedicated to anode materials for sodium-ion batteries published mainly in 2012–2017 almost exclusively in foreign periodicals. Due to a huge amount of studies in this area, we have primarily considered review papers, citing only a few original works. The principle of operation of sodium-ion batteries is the same as lithium-ion batteries: as the battery is charging, sodium ions from the material of the positive electrode (cathode) pass into the electrolyte and then interact with the material of the negative electrode (anode). Reverse processes occur during discharge. The main advantage of sodium-ion battery in comparison with the lithium-ion battery is the low cost of raw materials and their wide availability. However, there are also difficulties associated primarily with the large size of sodium ions. Perspective anodic materials of different types are considered in the study.

Keywords: sodium-ion batteries, anode materials, electrode processes.

Citation:

A.G. Morachevskiy, A.A. Popovich, A. I. Demidov, Promising anode materials for sodium-ion batteries, *St. Petersburg polytechnic university journal of engineering science and technology*, 24(04)(2018) 185–195, DOI: 10.18721/JEST.24418.

В продолжение ранее опубликованных обзоров о применении лития и натрия в системах преобразования энергии [1, 2] в данной работе обсуждаются исследования самых последних лет в области анодных материалов натрий-ионных (Na-ионных) аккумуляторов. Главным достоинством Na-ионных аккумуляторов, как и других химических источников тока (ХИТ) с натриевым анодом, является доступность и, соответственно, дешевизна исходных материалов. Литий по своей распространенности в земной коре ($1,8 \cdot 10^{-3} \%$ по массе) относится к числу редких металлов. Натрий (2,27 %) – пятый из числа наиболее распространенных металлов земной коры [3]. При современных масштабах потребления лития и его соединений природных запасов хватит только на 150 лет. Цена на наиболее распространенное соединение лития – его карбонат – составляет 4,11–4,49 € · кг⁻¹. Стоимость карбоната натрия лежит в пределах от 0,07 до 0,37 € · кг⁻¹ [4].

Физические и химические свойства лития и натрия сопоставлены в монографии [3]. Для процессов внедрения (интеркаляции) важен радиус иона. При координационном числе 6 он составляет для лития 0,076 нм, а для натрия – 0,102 нм, т.е. больше почти на 35 %. Это приводит к более медленному перемещению ионов натрия в электролите, а главное, затрудняет их встраивание в кристаллическую решётку материала электродов. Натрий тяжелее, чем литий (соответственно 23 и 6,9 г · моль⁻¹), имеет более высокий стандартный потенциал по водородной шкале (–2,71 В у натрия и –3,02 В у лития). Электрическая ёмкость для натрия составляет 1,16, а для лития – 3,86 А · ч · г⁻¹.

Основные сведения о современном состоянии и направлениях исследований электродных материалов и электролита для Na-ионных аккумуляторов, перспективах их коммерциализации содержатся в работах [4–9]. Наиболее информативными нам представляются два обзора. В первом из них – «Исследование развития натрий-ионных батарей» [6] (Япония, университе-

ты Токио и Киото, 2014 г.) – содержится 396 ссылок на оригинальные исследования, причём 75 % ссылок на работы, опубликованные в XXI веке, преимущественно после 2012 года. В другом обзоре – «Натрий-ионные батареи: настоящее и будущее» [9] (Южная Корея, Сеул 2017 г.) – приводятся ссылки на 643 работы, свыше 93 % ссылок на исследования, выполненные в XXI веке, много ссылок на работы 2015–2017 гг. Для предварительного ознакомления с общим состоянием проблемы удобен обзор российских авторов [8].

Анодные материалы довольно разнообразны, и классифицировать их можно либо по химическим признакам материалов (углеродные материалы, металлы и сплавы, оксиды, сульфиды и т. д.) [6, 8], либо по характеру взаимодействия ионов натрия с материалом анода [9]. Второй вид классификации более предпочтителен. В этом случае для анодных материалов выделяют: реакции внедрения, реакции конверсии, процессы сплавообразования.

К числу анодов, на которых реализуется процесс внедрения ионов натрия (*Insertion materials*), относят, прежде всего, углеродсодержащие материалы, а также диоксид титана и очень разнообразные его производные (титанаты).

Взаимодействие натрия с различными формами углерода подробно изучено во многих экспериментальных исследованиях, включая выполненные в самые последние годы [9]. Ионы натрия, в отличие от ионов лития, из-за своих размеров не могут внедриться в кристаллическую решётку графита, однако внедряются в менее упорядоченные формы твёрдого углерода. При этом отмечено существенное влияние на процесс внедрения природы электролита [10], содержащего ионы натрия, и характера пористости электродов.

В одной из большого числа работ в этом направлении [8, 9] рассмотрено получение структур твёрдого углерода с оптимальным соотношением микро- и нанопористости [11]. Для синтеза твёрдого углерода нужного каче-

ства могут быть использованы самые разнообразные материалы, включая вещества природного происхождения. Как правило, обратимая ёмкость при интеркаляции натрия в углерод не достигает $300 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Однако в одной из работ [12] отмечалось достижение высоких значений: $430 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ для первого цикла при токе $30 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ с потерей ёмкости $2,5\%$ после 200 циклов. Положительное влияние на внедрение ионов натрия в твёрдые углеродистые материалы оказывает допирование их различными элементами: азотом, бором, серой, фосфором. Допированный серой углеродный анод показал обратимую ёмкость $516 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ и очень хорошие результаты при длительном циклировании (1000 циклов) [9].

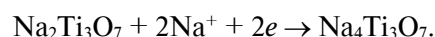
Наряду с разнообразными углеродистыми материалами, для реализации процесса внедрения натрия пригодны диоксид титана различной кристаллической модификации (рутил, анатаз, брукит), композиты на его основе и многочисленные производные – титанаты [8, 9].

В обзоре [9] обсуждается 29 работ, посвященных исследованиям анодного поведения TiO_2 различных модификаций (для анатаза – 21 работа, для рутила – 5, для брукита – 3), выполненных почти исключительно в 2013–2016 гг. При внедрении одного иона натрия на молекулу TiO_2 теоретическая ёмкость должна составлять $335 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, однако эта величина никогда не достигается [8], хотя TiO_2 применялся в виде нанопластинок или нанотрубок [13, 14]. Более высокие результаты были получены с использованием композитов TiO_2 с углеродом, что позволяет увеличить электронную проводимость анодного материала: применялись углеродные покрытия наностержней из анатаза, микросфер, нановолокон [8], использовали композиты TiO_2 с графеном [9].

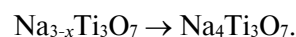
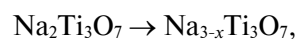
Положительные результаты были получены при допировании наноматериалов из TiO_2 различными элементами. В частности, подробно описано допирование фтором нанотрубок из анатаза [9]. Описано также допирование нио-

бием рутила (0,06 мол.%), что существенно сказывается на электронной проводимости материала ($\text{Ti}_{0,994}\text{Nb}_{0,006}\text{O}_2$). Хотя обратимая ёмкость была относительно небольшой ($160 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$), но она сохранялась 50 циклов [9].

Из исследований в качестве анодного материала производных TiO_2 – титанатов – наибольшее число работ посвящено шпинели $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, титанатам натрия $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Все эти материалы рассмотрены в обзоре [9] с большим числом ссылок на оригинальные работы. В частности, подробные сведения о физических и электрохимических свойствах соединения $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ содержатся в работе Рудолы с соавторами [15]. Процесс заряда анода из $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ может быть описан уравнением

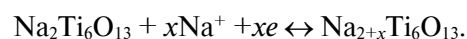


Обратимая ёмкость, соответствующая этому процессу составляет $177,5 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Процесс интеркаляции и обратный ему процесс протекают по двухфазному механизму:



На электродах из $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ при малых токах исходная ёмкость близка к теоретической, но при циклировании возможна заметная деградация. Имеются ссылки на работы, в которых описаны различные наноструктурные формы титаната натрия [8, 9]. Основным способом получения $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ является твёрдофазный синтез, однако этот титанат натрия может быть получен гидротермальным или золь-гель методами [17].

Для другого титаната $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ предлагается следующий инсертионно-экстракционный механизм [9]:



В обзоре [9] рассмотрен также титанат $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, имеющий две кристаллические модификации – тригональную и моноклинную. Применение моноклинной модифика-

ции в качестве анодного материала подробно описано в работе [18]. Помимо указанных выше титанатов натрия, возможно применение смешанных титанатов: $\text{Na}_{0,67}\text{Ni}_{0,33}\text{Ti}_{0,67}\text{O}_2$, $\text{Ni}_{0,66}[\text{Li}_{0,22}\text{Ti}_{0,78}]\text{O}_2$, NaFeTiO_4 , $\text{Na}_4\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и др. Ссылки на оригинальные исследования содержатся в обзоре [8].

К числу анодных материалов, на которых процесс с участием ионов натрия протекает по *конверсионному механизму (Conversion materials)*, относятся оксиды, сульфиды и фосфиды большой группы преимущественно переходных металлов. Из числа оксидов в обзоре [9] рассмотрены следующие соединения: Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , SnO , SnO_2 , Cu_2O , Sb_2O_3 . Процесс разряда с участием Fe_3O_4 может быть описан реакцией



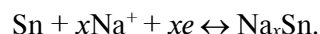
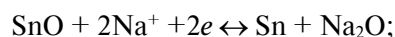
С применением композитов Fe_3O_4 -С в качестве анодного материала в ряде работ были достигнуты хорошие результаты при начальной ёмкости в пределах $320\text{--}420 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ и вполне приемлемой циклируемости. Ссылки на оригинальные работы содержатся в обзоре [9]. Перспективным анодным материалом является Fe_2O_3 , у которого целый ряд достоинств: простота производства, низкая цена, нетоксичность, высокая химическая стабильность, приемлемая ёмкость. При использовании Fe_2O_3 , как и в случае с Fe_3O_4 , в результате конверсионной реакции образуются наночастицы железа, диспергированные в матрице из оксида натрия.

В работе [19] изучено применение анода на основе оксида кобальта Co_3O_4 ; реакция может быть описана с помощью уравнения, аналогичного уравнению для Fe_3O_4 :

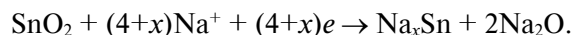


В обзоре [9] содержатся ссылки на ряд оригинальных исследований цепей с Co_3O_4 . В частности, удавалось достичь ёмкости $403 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при токе $5 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ и $190 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при токе $3,2 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$.

Большой интерес вызывает использование в качестве анодного материала наноструктурированных оксидов SnO и SnO_2 , особенно много исследований выполнено с участием SnO_2 . Для примера рассмотрим ряд работ с применением оксидов олова. Для монооксида олова зарядно-разрядный процесс можно описать следующими уравнениями:



Совершенно аналогичные процессы можно записать и для диоксида олова. Суммарная реакция такова:



В обоих случаях образуются аморфные частицы Na_xSn , диспергированные в матрице из Na_2O . Когда величина x достигает 3,75, аморфные частицы Na_xSn превращаются в кристаллическое вещество $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$.

Монооксид олова в ряде работ, рассмотренных в обзоре [8], использовался в виде наноструктурированных покрытий на какой-либо подложке, например медной [20, 21]. Особо высокие результаты получены в работе [21]: после 50 циклов при токе $50 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ ёмкость достигала $530 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, а при токе $500 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ составляла $320 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$.

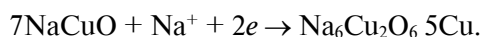
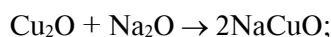
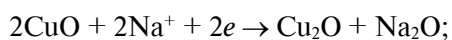
Укажем две работы с применением композитов SnO_2 -С [22, 23]. Очень высокие результаты были получены в работе [23] с композитом SnO_2 -графен. Обратимая ёмкость превосходила $700 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. При циклировании током $20 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ ёмкость составляла $650 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, а при токе $320 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ около $300 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. При этом в обоих случаях ёмкость оставалась практически неизменной в течение 100 циклов.

Применение углеродных нанотрубок при создании композитов SnO_2 -С привело к существенно более низким результатам [22].

Число исследований с применением оксидов олова, особенно SnO_2 , в виде композитов с наноструктурированными углеродными мате-

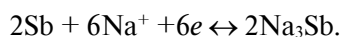
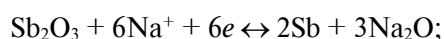
риалами очень велико, они опубликованы в 2012–2017 гг. В ряде из них достигнуты высокие эксплуатационные показатели (ёмкость, циклируемость, минимальная деградация при циклировании и др.), что позволяет говорить о реальных перспективах коммерциализации Na-ионных аккумуляторов с анодами SnO₂-C.

К числу широко распространенных соединений относятся Cu₂O и CuO, обладающие химической стабильностью и высокой теоретической удельной ёмкостью. Предлагается [9] следующий механизм протекающих реакций:



В работе Лу и других [24] описаны приготовление и испытание анода на основе микро-наноструктурированного композита CuO-C. При токе 200 мА·г⁻¹ достигнута ёмкость 400 мА·ч·г⁻¹ после 600 циклов.

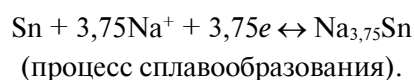
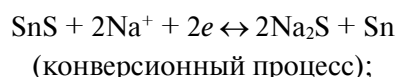
Хорошие результаты были получены при применении в качестве анодного материала композитов Sb₂O₃-C [25]. Механизм процессов может быть описан с помощью следующих уравнений:



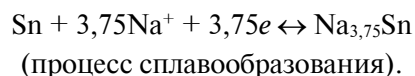
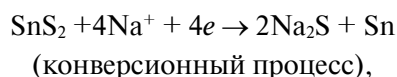
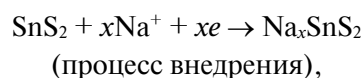
Электрод имеет стабильную ёмкость 514 мА·ч·г⁻¹ после 500 циклов при силе тока 0,5 А·г⁻¹.

Значительное число исследований в самые последние годы (2014–2017) посвящено применению сульфидов и композитов с углеродистыми материалами на их основе. Из числа сульфидов изучались: CoS, CoS₂, FeS, FeS₂, SnS, SnS₂, MoS₂, Sb₂S₃, CuS, MnS, TiS₂, WS₂, ZnS. В общей совокупности за указанный промежуток времени опубликовано около 60 работ по применению сульфидов в качестве анодов натрий-ионных аккумуляторов. На примере сульфидов олова рассмотрим харак-

терные особенности, присущие этому классу материалов. Для всех сульфидов наблюдается сложный механизм зарядно-разрядных процессов с участием ионов натрия. Условно эти процессы можно отнести к конверсионным, осложнённым стадиями внедрения или сплавообразования. Так, например, для SnS можно записать следующие реакции:



Для дисульфида олова процессы выглядят следующим образом:

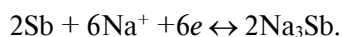
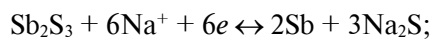


В совместной работе специалистов из Китая, Сингапура и США [26] исследовались в качестве анодного материала слоистые композиты на основе SnS₂ и восстановленного оксида графена. В работе получены весьма высокие результаты в отношении ёмкости (630 мА·ч·г⁻¹ при силе тока 0,2 А·г⁻¹, 544 мА·ч·г⁻¹ при 2 А·г⁻¹) и длительности циклирования: 500 мА·ч·г⁻¹ при токе 1 А·г⁻¹ в течение 400 циклов.

В другой работе (США) [27] при изучении композита SnS₂-C в виде наносфер достигалась обратимая ёмкость 660 мА·ч·г⁻¹, и при плотности тока 50 мА·г⁻¹ после 100 циклов она была 570 мА·ч·г⁻¹ с деградацией 0,14 % за цикл. При плотности тока 1 А·г⁻¹ после 100 циклов сохранялась ёмкость 360 мА·ч·г⁻¹. В работе приводятся подробные сведения о способе изготовления изученного композита.

В уже упоминавшейся работе Лиу с соавторами (Китай) [25] наряду с композитом Sb₂O₃-C, изучался другой композит – на основе

Sb_2S_3 . Протекающий при заряде и разряде процесс можно описать уравнениями



При длительном циклировании были показаны очень высокие результаты.

В работе [28] изучено применение фосфида олова Sn_4P_3 в качестве анодного материала для Na-ионных аккумуляторов. Обратимая ёмкость составляла $718 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ с пренебрежимо малыми потерями при циклировании. В обзоре [9] имеются ссылки на исследования применения в качестве анодных материалов фосфидов ряда других металлов: никеля, кобальта, железа, меди. Фосфидам уделено большое внимание.

Очень много работ посвящено применению отдельных элементов, металлов, сплавов, композитов на их основе, в которых анодный процесс сопровождается *реакцией сплавообразования (Alloying reaction materials)*. В это число входят прежде всего элементы 14-й (Si, Ge, Sn, Pb) и 15-й (P, Sb, Bi) групп периодической системы (в её длиннопериодном варианте), а также Te и некоторые другие элементы. Имеется определённая аналогия в подборе анодных материалов для Li-ионных и Na-ионных аккумуляторов. Ранее нами подробно рассмотрены свойства элементов подгруппы углерода и их взаимодействие с литием в монографии [29].

В работе [30], вероятно, впервые было показано, что в качестве анодного материала Na-ионных аккумуляторов можно использовать наночастицы аморфного и кристаллического кремния. Обратимая ёмкость при этом составляет $279 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ и сохраняет близкую величину — $248 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ — после 100 циклов при плотности тока $20 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$. Более подробное исследование взаимодействия ионов натрия с микро- и наночастицами кремния выполнено Цхангом с соавторами [31]. Бесперспективны-

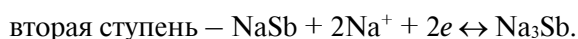
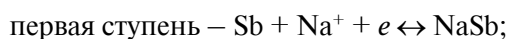
ми, по мнению авторов обзора [8], являются попытки изготовления анодных материалов на основе германия, однако в обзоре [9] указаны 5 работ в этой области, выполненные в 2013–2015 гг. Германий исследовался в аморфном состоянии, в виде нанопроволок и тонких плёнок; наиболее интересные результаты получены с нанопроволоками.

В обзоре [9] отмечаются 14 экспериментальных исследований, выполненных в 2012–2016 гг. и посвященных применению элементарного олова в различных формах в качестве анодного материала. На зарядно-разрядных кривых имеется ряд ступеней и (соответственно) плато, связанных со стадиями процесса сплавообразования: $Sn \rightarrow NaSn_3 \rightarrow NaSn \rightarrow Na_9Sn_4 \rightarrow Na_{15}Sn_4$. В одной из последних работ в этом направлении Луо с соавторами [32] исследовали композит Sn-C с использованием наночастиц олова в матрицах графена. Анодный композит показал ёмкость $413 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ и её лишь незначительное изменение за 100 циклов.

В обзоре [8] особо отмечается работа [33], в которой изучался электрод из свинцового порошка и углерода для повышения проводимости с поливинилиденфторидом в качестве связующего на медной подложке. На гальваностатических кривых фиксируются четыре плато, соответствующие интерметаллическим соединениям $NaPb_3$, $NaPb$, Na_9Pb_4 и $Na_{15}Pb_4$. Наиболее богатое натрием соединение имеет теоретическую ёмкость $485 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ после 50 циклов.

В обзоре [9] подробно описаны аноды на основе фосфора. Фосфор с натрием образует соединение Na_3P , обладает малым атомным весом и уникально высокой теоретической удельной ёмкостью ($2596 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$). В целом ряде работ, цитируемых в обзоре [9], достигнуты весьма высокие результаты в отношении удельной ёмкости и циклируемости сложных композитов с участием фосфора.

Во всех обобщающих работах [4–9] значительное внимание уделяется исследованиям поведения сурьмы как самостоятельного материала и её композитам с углеродистыми компонентами в качестве анода в Na-ионных аккумуляторах (за период с 2012 по 2015 гг. в обзоре [8] имеются ссылки на 19 работ по этой тематике). Вероятно, к числу первых исследований принадлежит работа [34]. Ее авторы предполагают ступенчатый механизм взаимодействия ионов натрия с сурьмой:



Теоретическая удельная ёмкость при образовании Na_3Sb составляет $660 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. В работе [34] применялся композит Sb-C.

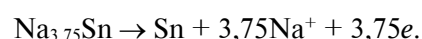
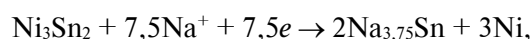
В других работах, цитируемых в обзорах [8, 9], отмечается, что в анодах на основе сурьмы при интеркаляции в них натрия первоначально образуются аморфные интерметаллические фазы переменного состава – Na_xSb . Наиболее детально переходы аморфных фаз в те или иные кристаллические формы в процессах заряда и разряда описаны в работе [35]. В обзоре [8] подчеркивается возможность получения композитов Sb-C с высокими удельными характеристиками; при создании композитов используется, в частности, графен [8, 9].

В обзоре [9] упоминается ряд опубликованных в 2015–2016 годах работ, посвященных применению висмута и его композитов с углеродными материалами. В частности, подробно рассмотрена слоистая структура композита висмут-графен, позволяющая внедряться ионам натрия [36].

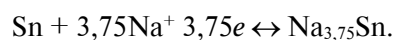
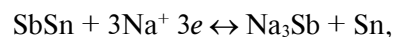
Большое число исследований посвящено применению в качестве анодного материала бинарных интерметаллических соединений в системах Sn-M или Sb-M (M – какой-либо металл). Металлы, объединяемые символом M, можно разделить на две категории: электрохимически неактивные элементы (Ni, Cu, Fe, Zn, Mo) и электрохимически активные элементы

(Sn, Sb, Bi), которые реагируют с натрием в зарядно-разрядных процессах [9]. Приведём некоторые примеры.

При использовании в качестве анодного материала интерметаллида Ni_3Sn_2 протекают следующие процессы:



В ходе процесса образуются электроактивное соединение $\text{Na}_{3,75}\text{Sn}$ и проводящая матрица из никеля. Такой анодный материал обеспечивает высокую обратимую ёмкость ($348 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$) и стабильное циклирование с сохранением 91 % ёмкости после 300 циклов. При использовании в качестве анодного материала композита SbSn-C первая реакция относится к числу конверсионных, а вторая связана со сплавообразованием:



Наряду с анодными материалами, в обзоре [9] подробно по сравнению с другими обобщающими работами обсуждаются катодные материалы и электролиты. В заключительной части обзора приводятся сведения об исследованиях макетов натрий-ионных аккумуляторов (Sodium-ion full cells). Таких работ, иллюстрирующих совместимость тех или иных анодных и катодных материалов, пока относительно немного. На фоне высоких характеристик, достигнутых у некоторых анодных материалов, и в основном приемлемых характеристик катодных материалов пока получены скромные результаты для изученных макетов Na-ионных аккумуляторов.

К настоящему времени можно считать, что для анодных материалов на углеродистой основе достигнута удельная ёмкость до $300 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, а для анодных материалов на основе олова, сурьмы, диоксида титана – до $500 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при достаточной в обоих случаях циклируемости.

Для катодных материалов достигаемая ёмкость составляет $200 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Желательным является достижение удельной энергии батарей $200\text{--}210 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$. Наиболее вероятная

первоначальная область применения — стационарные установки для сглаживания нагрузок и хранения энергии от альтернативных источников (солнечные, ветряные и др.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морачевский А.Г., Попович А.А., Демидов А.И. Применение лития и его сплавов и соединений в химических источниках тока // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2016. № 1(238). С. 65–79. DOI: 10.5862/JEST.238.7.
2. Морачевский А.Г., Попович А.А., Демидов А.И. Натрий-серный аккумулятор: новые направления развития // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2017. Т. 23, № 4. С. 111–117. DOI: 10.1872/JEST.230410.
3. Морачевский А.Г., Демидов А.И. Термодинамика и электрохимия систем литий-халькоген и натрий-халькоген / Под ред. д-ра техн. наук, проф. А.А. Поповича. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2017. 203 с.
4. Palomares V., Serras P., Villaluenga I. [et al.]. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems (Review) // Energy Environ. Sci. 2012. № 5. P. 5884–5901.
5. Slater M.D., Kim D., Lee E., Johnson C.S. Sodium-ion batteries // Adv. Funct. Mater. 2013. Vol. 23. P. 947–958.
6. Yabuuchi N., Kubota K., Dahbi M. [et al.]. Research development on sodium-ion batteries (Review) // Chem. Rev. 2014. Vol. 114. P. 11636–11682.
7. Hasa I., Buchholz D., Passerini S., Hassoun J.A. Comparative study of layered transition metal oxide cathodes for application in sodium-ion battery. *ACS (Amer. Chem. Soc.) Appl. Mater. Interface*. 2015. Vol. 7. P. 5206–5212.
8. Кулова Т.Л., Скундин А.М. От литий-ионных к натрий-ионным аккумуляторам // Электрохим. энергетика. 2016. Т. 16, № 3. С. 122–150.
9. Hwang J.-Y., Myung S.-T., Sun Y.-K. Sodium-ion batteries: present and future (Review) // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 45. P. 3529–3614.
10. Tsai P.-C., Chung S.-C., Yamada A. Ab initio study of sodium intercalation into disordered carbon // J. Mater. Chem. A. 2015. Vol. 3. P. 9763–9768.
11. Pzabakar S.J.R., Jeong J., Pyo M. Nanoporous hard carbon anodes for improved electrochemical performance in sodium ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2015. Vol. 161. P. 23–31.
12. Sun N., Liu H., Xu B. Facile synthesis of high performance hard carbon anode materials for sodium ion batteries // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3. P. 20560–20566.
13. Xu F., Lotfabad E.M., Wang H. [et al.]. Nanocrystalline anatase TiO_2 : a new anode material for rechargeable sodium ion batteries // *Chem. Comm.* 2013. Vol. 49. P. 8973–8975.
14. Wu L., Buchholz D., Bresser D. [et al.]. Anatase TiO_2 nanoparticles for high power sodium-ion anodes // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 251. P. 379–385.
15. Rudola A., Saravanan K., Mason C.W., Balaya P. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$: an intercalation based for sodium-ion battery applications // *J. Mater. Chem. A*. 2013. Vol. 1. P. 2653–2662.
16. Nava-Avendano J., Morales-Carcia A., Ponnrouch A. [et al.]. Taking steps forward in understanding the electrochemical behavior of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3. P. 22280–22286.
17. Кулова Т.Л., Скундин А.М., Чеканников А.А. [и др.]. Синтез и исследование функциональных материалов для натрий-ионных аккумуляторов // Теория и практика современных электрохимических производств. Сб. материалов СПбГТИ (ТУ). 2016. С. 124–125.
18. Nasyaer P.J.P., Avdeev M., Sharma N. [et al.]. Synthetic, structural, and electrochemical study of monoclinic $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a sodium-ion battery anode material // *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26. P. 70067–7072.
19. Rahman M.M., Glushenkov A.M., Ramireddy T., Chen Y. Electrochemical investigation of sodium reactivity with nanostructured Co_3O_4 for sodium-ion batteries // *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50. P. 878–884.
20. Su D., Xie X., Wang G. Hierarchical mesoporous SnO microspheres as high capacity anode materials for sodium-ion batteries // *Chem. Eur. J.* 2014. Vol. 20. P. 3192–3197.
21. Lu Y.C., Ma C., Alvarado J. [et al.]. Electrochemical properties of tin oxide anodes for sodium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 284. P. 287–295.
22. Wang Y., Su D., Wang C., Wang G. SnO_2 – MWCNT nanocomposite as a high capacity anode ma-



terial for sodium-ion batteries // *Electrochem. Commun.* 2013. Vol. 29. P. 8–11.

23. **Su D., Ahn H.-J., Wang G.** SnO₂ – graphene nanocomposites as anode materials for Na-ion batteries with superior electrochemical performance // *Chem. Commun.* 2013. P. 3131–3133.

24. **Lu Y., Zhang N., Zhao Q. [et al.]**. Micro-nanostructured CuO/C spheres as high-performance anode materials for Na-ion batteries // *Nanoscale.* 2015. Vol. 7. P. 2770–2776.

25. **Liu S., Cai Z., Zhou J. [et al.]**. High-performance sodium-ion batteries and flexible sodium-ion capacitors on Sb₂X₃ (X = O, S) – carbon fiber cloth // *J. Mater. Chem. A.* 2017. Vol. 5. P. 9169–9176.

26. **Qu B., Ma C., Ji G. [et al.]**. Layered SnS₂ – reduced graphene oxide composite – A high-capacity, high-rate, and long-cycle life sodium-ion battery anode material // *Adv. Mater.* 2014. Vol. 26. P. 3854–3859.

27. **Wang J., Luo C., Mao J. [et al.]**. Solid state fabrication of SnS₂-C Nanospheres for high-performance sodium-ion battery anode // *ACS (Amer. Chem. Soc.) Applied Mater. Interfac.* 2015. Vol. 7. P. 11476–11481.

28. **Kim Y., Kim Y., Choi A. [et al.]**. Tin phosphide as a promising anode material for Na-ion batteries // *Adv. Mater. (Germany)*. 2014. Vol. 26, no 24. P. 4139–4144.

29. **Морачевский А.Г., Демидов А.И.** Термодинамика сплавов лития с элементами подгруппы углерода (C, Si, Ge, Sn, Pb) / Под ред. д-ра техн. наук,

проф. А.А. Поповича. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2016. 151 с.

30. **Xu Y., Swaans E., Basak S. [et al.]**. Reversible Na-ion uptake in Si nanoparticles // *Adv. Energy Mater.* 2016. Vol. 6, № 1501436.

31. **Zhang L., Hu X., Chen C. [et al.]**. In operando mechanism analysis on nanocrystalline silicon anode material for reversible and ultrafast sodium storage // *Adv. Mater.* 2017. Vol. 29. № 1604708.

32. **Luo B., Qiu T., Ye D. [et al.]**. Tin nanoparticles encapsulated in graphene backbone carbonaceous foams as high-performance anodes for lithium-ion and sodium-ion storage // *Nano Energy.* 2016. Vol. 22. P. 232–240.

33. **Darwiche A., Dugas R., Fraise B., Monconduit L.** Rhenium lead for high-loaded efficient negative electrode rechargeable sodium-ion battery // *J. Power Sources.* 2016. Vol. 304. P. 1–8.

34. **Qian J., Chen Y., Wu L. [et al.]**. High capacity Na-storage and superior cyclability of nanocomposite Sb-C anode for Na-ion batteries // *Chem. Comm.* 2012. Vol. 48. P. 7070–7072.

35. **Darwiche A., Marino C., Sougrati M.T. [et al.]**. Better cycling performances of bulk Sb in Na-ion batteries compared to Li-ion systems: An unexpected electrochemical mechanism // *J. Amer. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134. P. 20805–20811.

36. **Su D., Dou S., Wang G.** Bismuth: A new anode for Na-ion battery // *Nano Energy.* 2015. Vol. 12. P. 88–95.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

МОРАЧЕВСКИЙ Андрей Георгиевич – доктор технических наук профессор Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого
E-mail: andrey.morachevsky@gmail.com

ПОПОВИЧ Анатолий Анатольевич – доктор технических наук директор института Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.
E-mail: popovicha@mail.ru

ДЕМИДОВ Александр Иванович – доктор химических наук профессор Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого
E-mail: demidov1902@gmail.com

Дата поступления статьи в редакцию: 10.10.2018

REFERENCES

[1] **Morachevskiy A.G., Popovich A.A., Demidov A.I.** Primeneniye litiya i yego spлавov i soyedineniy v khimicheskikh istochnikakh toka. *Nauchno-tekhnich. vedomosti SPbGPU.* 2016. № 1 (238). S. 65–79. DOI: 10.5862/JEST.238.7. (rus.)

[2] **Morachevskiy A.G., Popovich A.A., Demidov A.I.** Natriy-sernyy akkumulyator: novyye napravleniya razvitiya. *Nauchno-tekhnicheskie vedomosti SPbPU.* 2017. T. 23, № 4. S. 111–117. DOI: 10.1872/JEST.230410. (rus.)

- [3] **Morachevskiy A.G., Demidov A.I.** Termodinamika i elektrokimiya sistem lityi-khalkogen i natriy-khalkogen / Pod red. d-ra tekhn. nauk, prof. A.A. Popovicha. SPb.: Izd-vo Politekh. un-ta, 2017. 203 s. (rus.)
- [4] **Palomares V., Serras P., Villaluenga I. [et al.]**. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems (Review). *Energy Environ. Sci.* 2012. № 5. P. 5884–5901.
- [5] **Slater M.D., Kim D., Lee E., Johnson C.S.** Sodium-ion batteries. *Adv. Funkt. Mater.* 2013. Vol. 23. P. 947–958.
- [6] **Yabuuchi N., Kubota K., Dahbi M. [et al.]**. Research development on sodium-ion batteries (Review). *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. P. 11636–11682.
- [7] **Hasa I., Buchholz D., Passerini S., Hassoun J.A.** Comparative study of layered transition metal oxide cathodes for application in sodium-ion battery. *ACS (Amer. Chem. Soc.) Appl. Mater. Interface.* 2015. Vol. 7. P. 5206–5212.
- [8] **Kulova T.L., Skundin A.M.** Ot lityi-ionnykh k natrii-ionnym akkumulyatoram. *Elektrokhim. energetika.* 2016. T. 16, № 3. S. 122–150. (rus.)
- [9] **Hwang J.-Y., Myung S.-T., Sun Y.-K.** Sodium-ion batteries: present and future (Review). *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 45. P. 3529–3614.
- [10] **Tsai P.-C., Chung S.-C., Yamada A.** Ab initio study of sodium intercalation into disordered carbon. *J. Mater. Chem. A.* 2015. Vol. 3. P. 9763–9768.
- [11] **Pzabakar S.J.R., Jeong J., Pyo M.** Nanoporous hard carbon anodes for improved electrochemical performance in sodium ion batteries. *Electrochim. Acta.* 2015. Vol. 161. P. 23–31.
- [12] **Sun N., Liu H., Xu B.** Facile synthesis of high performance hard carbon anode materials for sodium ion batteries. *J. Mater. Chem. A.* 2015. Vol. 3. P. 20560–20566.
- [13] **Xu F., Lotfabad E.M., Wang H. [et al.]**. Nanocrystalline anatase TiO₂: a new anode material for rechargeable sodium ion batteries. *Chem. Comm.* 2013. Vol. 49. P. 8973–8975.
- [14] **Wu L., Buchholz D., Bresser D. [et al.]**. Anatase TiO₂ nanoparticles for high power sodium-ion anodes. *J. Power Sources.* 2014. Vol. 251. P. 379–385.
- [15] **Rudola A., Saravanan K., Mason C.W., Balaya P.** Na₂Ti₃O₇: an intercalation based for sodium-ion battery applications. *J. Mater. Chem. A.* 2013. Vol. 1. P. 2653–2662.
- [16] **Nava-Avendano J., Morales-Carcia A., Ponrouch A. [et al.]**. Taking steps forward in understanding the electrochemical behavior of Na₂Ti₃O₇. *J. Mater. Chem. A.* 2015. Vol. 3. P. 22280–22286.
- [17] **Kulova T.L., Skundin A.M., Chekannikov A.A. [i dr.]**. Sintez i issledovaniye funktsionalnykh materialov dlya natrii-ionnykh akkumulyatorov. *Teoriya i praktika sovremennykh elektrokhimicheskikh proizvodstv. Sb. materialov SPbGTI (TU).* 2016. S. 124–125. (rus.)
- [18] **Nacyaer P.J.P., Avdeev M., Sharma N. [et al.]**. Synthetic, structural, and electrochemical study of monoclinic Na₄Ti₅O₁₂ as a sodium-ion battery anode material. *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26. P. 70067–7072.
- [19] **Rahman M.M., Glushenkov A.M., Ramireddy T., Chen Y.** Electrochemical investigation of sodium reactivity with nanostructured Co₃O₄ for sodium-ion batteries. *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50. P. 878–884.
- [20] **Su D., Xie X., Wang G.** Hierarchical mesoporous SnO microspheres as high capacity anode materials for sodium-ion batteries. *Chem. Eur. J.* 2014. Vol. 20. P. 3192–3197.
- [21] **Lu Y.C., Ma C., Alvarado J. [et al.]**. Electrochemical properties of tin oxide anodes for sodium-ion batteries. *J. Power Sources.* 2015. Vol. 284. P. 287–295.
- [22] **Wang Y., Su D., Wang C., Wang G.** SnO₂ – MWCNT nanocomposite as a high capacity anode material for sodium-ion batteries. *Electrochem. Commun.* 2013. Vol. 29. P. 8–11.
- [23] **Su D., Ahn H.-J., Wang G.** SnO₂ – graphene nanocomposites as anode materials for Na-ion batteries with superior electrochemical performance. *Chem. Commun.* 2013. P. 3131–3133.
- [24] **Lu Y., Zhang N., Zhao Q. [et al.]**. Micro-nanostructured CuO/C spheres as high-performance anode materials for Na-ion batteries. *Nanoscale.* 2015. Vol. 7. P. 2770–2776.
- [25] **Liu S., Cai Z., Zhou J. [et al.]**. High-performance sodium-ion batteries and flexible sodium-ion capacitors on Sb₂X₃ (X = O, S) – carbon fiber cloth. *J. Mater. Chem. A.* 2017. Vol. 5. P. 9169–9176.
- [26] **Qu B., Ma C., Ji G. [et al.]**. Layered SnS₂ – reduced graphene oxide composite – A high-capacity, high-rate, and long-cycle life sodium-ion battery anode material. *Adv. Mater.* 2014. Vol. 26. P. 3854–3859.
- [27] **Wang J., Luo C., Mao J. [et al.]**. Solid state fabrication of SnS₂-C Nanospheres for high-performance sodium-ion battery anode. *ACS (Amer. Chem. Soc.) Applied Mater. Interface.* 2015. Vol. 7. P. 11476–11481.
- [28] **Kim Y., Kim Y., Choi A. [et al.]**. Tin phosphide as a promising anode material for Na-ion batteries. *Adv. Mater. (Germany).* 2014. Vol. 26, N 24. P. 4139–4144.
- [29] **Morachevskiy A.G., Demidov A.I.** Termodinamika splavov litya s elementami podgruppy ugleroda

(C, Si, Ge, Sn, Pb) / Pod red. d-ra tekhn. nauk, prof. A.A. Popovicha. SPb.: Izd-vo Politekhn. un-ta, 2016. 151 s. (rus.)

[30] **Xu Y., Swaans E., Basak S. [et al.]**. Peversible Na-ion uptake in Si nanoparticles. *Adv. Energy Mater.* 2016. Vol. 6, № 1501436.

[31] **Zhang L., Hu X., Chen C. [et al.]**. In operando mechanism analysis on nanocrystalline silicon anode material for reversible and ultrafast sodium storage. *Adv. Mater.* 2017. Vol. 29. № 1604708.

[32] **Luo B., Qiu T., Ye D. [et al.]**. Tin nanoparticles encapsulated in graphene backboned carbonaceous foams as high-performance anodes for lithium-ion and sodium-ion storage. *Nano Energy.* 2016. Vol. 22. P. 232–240.

[33] **Darwiche A., Dugas R., Fraisse B., Monconduit L.** Rhenstatite lead for high-loaded efficient negative electrode rechargeable sodium-ion battery. *J. Power Sources.* 2016. Vol. 304. P. 1–8.

[34] **Qian J., Chen Y., Wu L. [et al.]**. High capacity Na-storage and superior cyclability of nanocomposite Sb-C anode for Na-ion batteries. *Chem. Comm.* 2012. Vol. 48. P. 7070–7072.

[35] **Darwiche A., Marino C., Sougrati M.T. [et al.]**. Better cycling performances of bulk Sb in Na-ion batteries compared to Li-ion systems: An unexpected electrochemical mechanism. *J. Amer. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134. P. 20805–20811.

[36] **Su D., Dou S., Wang G.** Bismuth: A new anode for Na-ion battery. *Nano Energy.* 2015. Vol. 12. P. 88–95.

THE AUTHORS

MORACHEVSKIY Andrei G. – Peter the Great St. Petersburg polytechnic university

E-mail: andrey.morachevsky@gmail.com

POPOVICH Anatolii A. – Peter the Great St. Petersburg polytechnic university

E-mail: popovicha@mail.ru

DEMIDOV Aleksandr I. – Peter the Great St. Petersburg polytechnic universit

E-mail: demidov1902@gmail.com

Received: 10.10.2018