

...натрий!

Свинцово-кислотные аккумуляторы изобретены 150 лет назад и знакомы любому, кто хотя бы раз открыл капот машины, — но продажи их по-прежнему опережают продажи литий-ионных батарей: \$40 млрд против \$30 млрд в 2019 году.

Натриевый аккумулятор имеет близкие к литиевому энергетические характеристики, но натрий примерно в сто раз дешевле лития, а химические свойства натрия позволяют использовать легкий и дешевый алюминий вместо тяжелой и дорогой меди на анодном токосъемнике. Есть и минусы: радиус иона натрия больше, чем иона лития, и значит, плотность энергии на натриевом электроде ниже, и для энергоемкости, сравнимой с литий-ионной батареей, натрий-ионная должна быть размером на 30–50% больше. Но там, где размер не так важен, натрий-ионные батареи будут теснить свинцово-кислотные и захватывать новые ниши, предсказывают специалисты, — например, электротранспорт, для которого важнее скорость зарядки, чем миниатюрность и емкость.

«Поиск нового материала для электрохимических приложений по большей части выглядит как эмпирические предположения ученых — они отмечают интересные свойства в соединениях сходного состава и структуры и пытаются получить новые, улучшенные материалы. Специалисты химического факультета МГУ обнаружили интересную структуру, ранее описанную только для крупных щелочных катионов — калия, рубидия, цезия, — и попробовали синтезировать новое соединение с натрием с целью проверить его электрохимические свойства. Они оказались уникальными», — рассказал декан факультета, член-корреспондент РАН Степан Калмыков.

Сотрудники кафедры электрохимии МГУ под руководством старшего научного сотрудника, кандидата химических наук Олега Дрожжина впервые синтезировали и охарактеризовали электрохимические свойства натрий-ванадиевого пирофосфата $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$. Энергоемкость его достигает 420 Вт·ч/кг, всего на 20% меньше, чем у литиевого катодного материала LiCoO_2 — 530 Вт·ч/кг. Другая важная характеристика этого электродного материала — крайне малое, всего полпроцента, изменение объема при зарядке-разрядке. Схожими свойствами обладает разве что литий-титановая шпинель, самый стабильный, мощный и безопасный анодный материал, работающий в электротранспорте. «Изменение объема при зарядке-разрядке напрямую влияет на такой важный показатель, как плотность емкости со временем.

Чем меньше меняется объем материала, тем дольше он сможет стабильно работать. Множество соединений так и не нашли применение в аккумуляторах из-за значительного изменения в объеме», — объясняет Олег Дрожжин.

Электрохимики получили материал, каркас которого может обратимо отдавать и внедрять до двух катионов натрия на одну элементарную ячейку, от состава VP_2O_7 до $\text{Na}_2\text{VP}_2\text{O}_7$. Суммарная емкость такого циклирования — около 220 мАч/г, рекорд для подобных материалов. Ученые из МГУ планируют модифицировать электрохимические свойства соединения за счет изменения начальной степени окисления ванадия и частичного замещения его на другие катионы, в том числе и для снижения стоимости электродных материалов. Работа специалистов поддержана грантом Российского научного фонда.

НИКОЛАЙ КОЗИН

АККУМУЛЯТОРЫ И ИХ ДОБАВОЧНАЯ СТОИМОСТЬ

В начале XX века на дорогах было больше электромобилей, чем машин с двигателем внутреннего сгорания. Теперь виток спирали завершается: крупногабаритная техника снова приводится в движение электроэнергией.

Но вооружены мы гораздо лучше во многом благодаря бурно развивающимся литий-ионным аккумуляторам. А устаревшие, но дешевые и пока популярные свинцово-кислотные батареи будут постепенно заменяться другими недорогими решениями, в первую очередь натрий- и калий-ионным аккумулятором.

Российские научные коллективы получили значительную поддержку Российского научного фонда для исследований в этой области и благодаря этому тоже вплотную приблизились к созданию полноценного прототипа натрий-ионного аккумулятора.

Стоит отметить, что цена — не всегда единственный аргумент при выборе натрий- или калий-ионной системы вместо литий-ионной.

Недавно мы проводили исследование структуры, в которую в качестве катодного материала обратимо внедрялся щелочной металл — натрий, литий или калий. И оказалось, что калий и натрий обладают существенно большими коэффициентами диффузии, чем литий. Эти ионы более подвижны, перемещаются с большей скоростью, что должно обеспечивать и большую мощность. Иными словами, аккумуляторы, имеющие в своем катоде натрий и калий, могут стать мощнее, чем литий-ионные.

Первые натрий-ионные аккумуляторы возникли приблизительно тогда же, когда и литий-ионные. Но у литий-ионных лучше удельные характеристики, чем у натрий-ионных, поэтому ученые и производители и сосредоточились на них. Лет 10–15 назад ученые, вооруженные знаниями о батареях и технологиями их изготовления, стали возвращаться к первоначальной идее — использовать ион натрия.

Конечно, у натрий-ионных аккумуляторов есть и недостатки. Натрий тяжелее лития, значит, и удельная емкость содержащих натрий материалов ниже. Катион натрия крупнее, и обратимое извлечение и внедрение того же количества катионов, что и в случае лития, вызывают большие изменения структуры материалов, что приводит к деградации аккумулятора. Эта проблема окончательно пока не решена. Недавние прототипы натрий-ионных аккумуляторов демонстрируют плотность энергии 120–160 Вт·ч/кг, а литий-ионные — 250–280 Вт·ч/кг.

Но если в отношении катодных материалов есть консенсус, то какой материал использовать на аноде, по-прежнему неясно, а это вопрос довольно важный. К слову, литий-ионные аккумуляторы поставлены на конвейерное производство отчасти потому, что для них есть очень хороший, надежный анодный материал (графит). В отличие от лития, натрий в графит не внедряется, и для натрий-ионных аккумуляторов аналогичного материала пока нет. Ученые делают ставку на «твердый» углерод. Так называют неграфитизируемую форму углерода, материал перспективный, но предстоит выяснить, насколько он надежен и безопасен. Необходимо исключить сценарии, при которых натрий будет не внедряться в структуру твердого углерода, а высаживаться на его поверхности, постепенно образуя дендриты — формирования, которые могут со временем прорасти через сепаратор к катоду и вызвать внутреннее замыкание, что чревато взрывом аккумулятора.

Здесь стоит отметить, что в погоне за все более высокими удельными характеристиками (способность аккумуляторов запасать как можно больше энергии на единицу массы и объема) нельзя забывать о вопросах безопасности. Со временем при росте количества крупногабаритных источников энергии этот аспект станет ключевым. Одно дело,



— Евгений Антипов — доктор химических наук, заведующий кафедрой электрохимии химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, член-корреспондент РАН

когда загорается батарея в смартфоне, и совсем другое, когда взлетает на воздух крупный стационарный накопитель — устройство, которое имеет значительный запас энергии и внутри состоит сплошь из горючих материалов: органического электролита, органических полимерных связующих, сильных окислителей и проч. Например, при инициации какой-нибудь реакции (скажем, при повышении температуры из-за внутреннего или внешнего короткого замыкания) катодный материал в заряженном состоянии может выделять кислород и начать активно взаимодействовать с органическими компонентами аккумулятора, что может привести к быстрому возгоранию. Во избежание подобных инцидентов крупные производители начали интенсивно проводить исследования для замены жидкого электролита, состоящего из органических легковоспламеняющихся компонентов, и переходить на полимерный, значительно менее горючий,

либо на керамический. Чтобы избежать возгорания внутри аккумуляторов, производители также вносят различные специальные добавки — например, пламегасители — и используют в катодном материале вещества, которые не выделяют кислород при повышении температуры, то есть не становятся источником окислителя, который будет бурно реагировать с органическими компонентами. Все эти задачи последовательно решаются и по мере того, как аккумуляторы становятся все более безопасными, расширяются области их использования.

Сегодня все крупные производители представляют линейки электромобилей, а некоторые — например, Volvo — уже называют год, когда полностью откажутся от производства автомобилей с двигателем внутреннего сгорания. Россия же как в научном, так и производственном отношении сильно отстает: количество статей на тему литий-ионных аккумуляторов сопоставимо со странами вроде Турции или Мексики — намного меньше, чем во Франции, Японии, Южной Кореи, Китае или США. Что касается производства, то Россия уступает лидерам рынка просто катастрофически. Что это значит? Во-первых, производства полного цикла в России в принципе быть не может, так как не производятся ключевые компоненты нужного качества — катод, анод, электролит, сепаратор и т. д. Все это в основном поставляется из-за рубежа, что позволяет некоторым компаниям выпускать небольшое количество литий-ионных аккумуляторов для узких нишевых применений.

Во-вторых, нет никакой государственной программы поддержки производства и потребления в области источников тока и устройств на их основе — например, электромобилей. В некоторых городах — например, в Москве и Новосибирске — есть «локальные» инициативы местных властей, стимулирующих муниципальные автопарки к развитию общественного электротранспорта, но «поднять» целую индустрию эти меры не смогут. Действительно, электробусы катаются по Москве, их становится все больше, но все они работают на аккумуляторах, произведенных не в России — все на импортных материалах. Это довольно печально, потому что Россия экспортирует много сырья — например, никель, кобальт и другие металлы, — сырье продается, иностранные предприятия делают из этого сырья материалы и аккумуляторы, а затем продают их для наших электробусов — естественно, с существенно большей добавочной стоимостью. Нет сомнений в том, что российские производители могут наладить производство полного цикла, так как все для этого в стране есть, но для инициирования процесса нужна серьезная государственная поддержка, в том числе, возможно, на законодательном уровне.