

DOI: 10.18721/JEST.230410
УДК 621.355

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

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

НАТРИЙ-СЕРНЫЙ АККУМУЛЯТОР: НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ

Кратко рассмотрены опубликованные в зарубежных изданиях в последнее десятилетие (2007–2017) исследования в области создания аккумуляторов на основе системы «натрий — сера», пригодных для использования при комнатной температуре. Ещё в конце прошлого века ряд фирм производил натрий-серные аккумуляторы с твёрдым электролитом из глинозёма, температура эксплуатации которых составляла 320–340 °С. Наряду с высокими электрохимическими показателями, важными достоинствами их были низкая стоимость и неограниченные природные запасы исходных компонентов — натрия и серы. Есть все основания полагать, что проводимые исследования устранят главный недостаток первоначальной конструкции натрий-серного аккумулятора — высокую температуру эксплуатации, сохранив его достоинства. Получившие широкое распространение за последние 25 лет литий-ионные аккумуляторы остаются дорогими, природные запасы лития ограничены, сбор и утилизация выработавших свой ресурс литий-ионных аккумуляторов проблематичны. СИСТЕМА «НАТРИЙ — СЕРА»; НАТРИЙ-СЕРНЫЙ (СЕРНО-НАТРИЕВЫЙ) АККУМУЛЯТОР; ПЕРЕЗАРЯЖАЕМЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА; НАТРИЕВЫЙ ЭЛЕКТРОД; СЕРНЫЙ ЭЛЕКТРОД.

Ссылка при цитировании:

А.Г. Морачевский, А.А. Попович, А.И. Демидов. Натрий-серный аккумулятор: новые направления развития // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2017. Т. 23. № 4. С. 110–117. DOI: 10.18721/JEST.230410.

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

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

NEW TRENDS OF SODIUM-SULFUR BATTERIES DEVELOPMENT

This paper reviews foreign publications on room temperature sodium-sulfur batteries research of the last decade (2007–2017). Until the end of the last century, a number of companies produced sodium-sulfur batteries with β -alumina solid electrolyte and operating temperatures of 320–340 °C. Along with high electrochemical indices, their important advantage was low cost and unlimited natural reserves of the raw materials, sodium and sulfur. There is every reason to believe that current studies will eliminate the main drawback of the original design of the sodium-sulfur battery, that is, a high operating temperature, without losing its advantages. Lithium-ion batteries, which have become widespread over the past 25 years, remain expensive, lithium natural reserves are limited, and the collection and recycling of used lithium-ion batteries is problematic.

NA-S SYSTEM; SODIUM-SULFUR BATTERY; RECHARGEABLE BATTERIES; SODIUM ELECTRODE; SULFUR ELECTRODE.

Citation:

A.G. Morachevskiy, A.A. Popovich, A.I. Demidov, New trends of sodium-sulfur batteries development, *Peter the Great St. Petersburg polytechnic university journal of engineering sciences and technology*, 23(04)(2017) 110–117, DOI: 10.18721/JEST.230410.

В начале второй половины XX века в связи с ускоренным развитием целого ряда областей техники, появлением новых автономных объектов, усложнившейся энергетической обстановкой, экологическими проблемами резко возросла потребность в химических источниках тока (ХИТ) с высокими энергетическими характеристиками. Серийно выпускавшиеся в то время ХИТ, как гальванические элементы, так и аккумуляторы, часть которых была разработана ещё в XIX веке, совершенствовались, модернизировались, но все вносимые в их конструкции изменения не имели принципиального характера.

Академик А.Н. Фрумкин в 1975 году на XI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Алма-Ата) в своём последнем обобщающем выступлении, получившем известность как «Слово о пользе электрохимии» [1], отмечал: «Электрохимическая промышленность была долго консервативна. Свинцовый аккумулятор предложил в 1859 году Планте... Элемент Лекланше, использующий пару $Zn - MnO_2$, ...появился в 1865 г.». В числе наиболее перспективных А.Н. Фрумкин назвал систему «натрий — сера». Выдающийся ученый считал создание новых ХИТ одной из важнейших задач прикладной электрохимии, видя особую перспективу в использовании щелочных металлов, халькогенов, апротонных растворителей, твёрдых электролитов.

Пятьдесят лет назад, в 1967 году, появились первые сведения о возможности создания перезаряжаемого источника тока на основе системы «натрий — сера» с применением твёрдого электролита из β -глинозёма (полиалюминат натрия) [2–6]. Особый интерес к системе был вызван тем, что она обладает сравнительно высокой теоретической удельной энергией, равной $760 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ (в расчёте на активные компоненты), напряжением разомкнутой цепи $2,07\text{--}2,08 \text{ В}$. Реально достигаемая удельная энергия $120\text{--}200 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$, в перспективе $200\text{--}300 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$. Аккумулятор способен разряжаться с большой плотностью тока, до $500 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$, герметичен, пригоден для работы в любых климатических условиях (от -100 до $+100 \text{ }^\circ\text{C}$), исходные материалы дешевы и доступны. Главный недостаток — температура эксплуатации $320\text{--}340 \text{ }^\circ\text{C}$, что связано с температурой плавления образующихся полисуль-

фидов и недостаточно высокой проводимостью β -глинозёма при более низких температурах. Другие недостатки обусловлены рабочей температурой: исходные компоненты, натрий и сера, в жидком состоянии взрывоопасны при прямом контакте, возникают также трудности в подборе коррозионностойких материалов.

Первые исследования натрий-серного аккумулятора были выполнены в США фирмой Форда (Ford Motors С°), сразу же в разработке конструкции нового ХИТ приняли участие фирмы целого ряда других стран (подробные сведения приведены в обзоре [7]). Перечень фирм, занимавшихся изготовлением аккумуляторов этой системы по состоянию на начало XXI века содержится в справочнике [8].

Первоначально предполагалось, что натрий-серный аккумулятор в «среднетемпературном» исполнении найдет широкое применение для транспортных средств и в аэрокосмической технике; в дальнейшем основным объектом его применения стали считать стационарные батареи для аккумулирования энергии, выравнивания графика нагрузок [9]. В совершенствовании ХИТ активно участвуют китайские исследователи. Ими совместно с японской компанией «Токио Electric Power Company» ведутся работы по совершенствованию производства β -глинозёма и модернизации конструкции аккумулятора [9]. Разрабатываются конструкции аккумуляторов различной ёмкости — от 30 до 650 А·ч. Процессам оптимизации производства натрий-серных аккумуляторов посвящена также работа [10].

Прогресс, достигнутый в исследованиях натрий-серных аккумуляторов для «средних» температур, новые методы синтеза β - и β'' -глинозёмов, других суперионных твёрдых электролитов, например $NaPS_4$, отмечаются в обзоре Кима с соавторами [11]. Перспективы распространения этого класса аккумуляторов обсуждаются в обзоре испанских авторов [12]. Особо подчеркивается низкая цена и широкая распространённость натрия в природе по сравнению с литием. Авторы справедливо отмечают, что центральной задачей при этом является подбор твёрдого электролита на неорганической или органической основе с высокой проводимостью по ионам натрия. Это позволит перейти к эксплуатации натрий-серных аккумуляторов при комнатной температуре. Из числа неорганических электролитов отмечаются электро-

литы типа NaSiCoN. Эта группа электролитов имеет общую формулу $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($1,8 \leq x \leq 2,2$). Известны электролиты достаточно давно, с 1976 года, исследовались неоднократно, в том числе российскими авторами [13]. Ранние исследования твёрдых электролитов с высокой проводимостью по ионам натрия, возможности их применения в ХИТ подробно рассмотрены в работе [14]. Из числа полимерных электролитов представляет интерес полиэтиленоксид.

Работы, в которых описываются различные варианты конструкций аккумуляторов на основе системы Na-S для комнатной температуры (room temperature sodium-sulfur, сокращённый вариант «RTNa-S»), начали публиковаться с 2006 года, постепенно увеличиваясь в числе. К числу первых относится работа Парка с соавторами [15], в которой изучен при 25 °С полностью твёрдый элемент «натрий – сера» со сложным полимерным электролитом с добавлением NaCFSO_3 . Проводимость по ионам натрия составляла $5,1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Первоначальная разрядная ёмкость была высокой — 489 $\text{мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ (в расчёте на массу серы), однако после двадцати циклов она составляла лишь 40 $\text{мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Сходные результаты с аналогичным полимерным электролитом получены в работе [16].

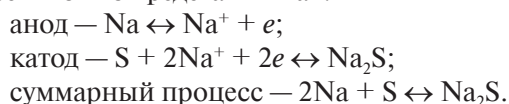
В работе [17] изучался механизм реакции разряда элемента на основе системы «Na – S» с жидким электролитом на основе сложного органического соединения (тетраэтиленгликоль диметил эфир) при комнатной температуре. Первоначальная разрядная ёмкость составляла 538 $\text{мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ (в расчёте на серу), после десяти разрядно-зарядных циклов она снижалась до 240 $\text{мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Каждый разрядный цикл заканчивался образованием Na_2S_3 , снижение разрядной ёмкости по мере циклирования авторы объясняют тем, что образующиеся при разряде полисульфиды не полностью восстанавливаются до серы при заряде. В работе немецких исследователей [18] указывается, что использование серы может быть повышено путём применения мембраны из твёрдого электролита (β'' -глинозём), предотвращающей диффузию растворимых полисульфидов к натриевому аноду. Для этой же цели в перезаряжаемых ХИТ на основе системы Na – S при комнатной температуре можно использовать суперионный стекло-керамический электролит, включаю-

щий соединение Na_3PS_5 [19]. Возможно применение других твёрдых электролитов в качестве мембраны, отделяющей натриевый анод от содержащего полисульфиды электролита [20].

Значительный положительный результат достигнут китайскими исследователями, применившими в RTNa-S мезопористый угольный катод с высоким содержанием серы и добавлением в него наночастиц меди. После 110 циклов сохранилась очень высокая ёмкость (610 $\text{мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) [21].

Учёными из США (Техасский университет) опубликован в 2014–2016 г. цикл работ [22–28], содержащих всесторонние исследования процессов протекающих в натрий-серном аккумуляторе при комнатной температуре. Электрохимические и спектроскопические исследования, термодинамический анализ зарядно-разрядных процессов в RTNa-S показали их сложный характер. Авторы разделяют образующиеся при разряде аккумулятора полисульфиды общей формулы Na_2S_n на две категории: с длинной ($4 \leq n \leq 8$) и с короткой ($1 \leq n \leq 4$) цепями. Анодный, катодный и суммарный процессы представляются в следующем виде [22]:
 анод — $\text{Na} \leftrightarrow \text{Na}^+ + e$;
 катод — $n\text{S} + 2\text{Na}^+ + 2e \leftrightarrow \text{Na}_2\text{S}_n$ ($4 \leq n \leq 8$);
 суммарный процесс — $n\text{S} + 2\text{Na} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{S}_n$ ($4 \leq n \leq 8$).

Отмечается стабильно высокая удельная энергия (450 $\text{Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$) и её низкая стоимость исходя из цен на материалы катода и анода [22]. В работах [23, 24] обсуждаются различные устройства, предотвращающие проникновение полисульфидов из катодного пространства в анодное и не препятствующие прохождению ионов натрия. Это позволяет существенно стабилизировать работу RTNa-S. В работе [25] описана конструкция аккумулятора с жидкофазным полисульфидным катодом и электродом из многослойных углеродных нанотрубок. В другом исследовании тех же авторов [26] наряду с углеродными нанотрубками в состав катода входил моносulfид натрия Na_2S . В этом случае протекающие в RTNa-S процессы можно представить так:



По данным работы [26] с катодом такого типа после 50 циклов удельная ёмкость аккумулятора составляет 500 $\text{мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$.

Ещё в одной работе из этого цикла [27] при конструировании элемента RTNa-S использовались мембраны из натриевого нафiona (полимерный материал, созданный ещё в 70-х годах прошлого века путём полимеризации фторуглеродных виниловых эфиров, содержащих сульфогруппы). Катод представлял собой композит, включающий активированный уголь с высоко развитой поверхностью, углеродное нановолокно, полисульфид Na_2S_n . Анод — натриевый. Опыты по циклированию элемента были вполне успешными.

В работе [28] также применялись мембрана из нафiona, полимерный электролит, катод, содержащий диспергированный моносulfид натрия, активированный уголь, углеродное нановолокно.

Очень кратко рассмотрим три работы корейских исследователей [29–31]. В первой из них [29] при конструировании аккумулятора RTNa-S в качестве электролита применялся тетраэтилен гликоль диметил эфир (TEGDME), мембрана (сепаратор) изготовлялась из β'' -глинозёма (обладает более высокой электропроводимостью по сравнению с β -глинозёмом, но худшими механическими свойствами), при изготовлении катодного композита S-C применялся углеродный материал с особо высокой пористостью (объём пор $0,7932 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, удельная поверхность $1696 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). Исходная удельная ёмкость составила $856 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, после 104 зарядно-разрядных циклов она составляла $521 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, причем эта величина была достаточно стабильной. Авторы подчеркивают, что полученные результаты являются многообещающими для будущего RTNa-S.

Во второй работе того же авторского коллектива [30] основное внимание было сосредоточено на изучении взаимодействия полисульфидов натрия Na_2S_n с электролитом TEGDME: определялась их растворимость, установлена зависимость растворения полисульфидов от содержания серы в катодном композите. Для разделения анодного и катодного пространств также применялся твердый электролит. Благодаря оптимизации катодного композита с использованием активированного угля исходная удельная ёмкость повысилась до $1070 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, после 37 циклов она составила $782 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$.

В третьей из работ [31] высокие электрохимические показатели достигаются применением гибкого катода, изготовленного пиролизом недорогих органических материалов.

Различные конструкции стабильно работающих аккумуляторов на основе системы «натрий — сера» описаны в работах [32–36], также опубликованных в 2016–2017 гг. В частности, в работе [33] впервые изучено применение серы, находящейся в соединениях в ковалентном состоянии (covalent S in carbonaceous materials, CSCM), при конструировании RTNa-S батарей. Есть все основания полагать, что применение серы в ковалентной форме может достаточно эффективно предотвратить образование полисульфидов Na_2S_n ($4 \leq n \leq 8$). В работе [33] подробно описано приготовление катодного композита, включающего углеродные материалы, содержащие серу. Использование такого катода в элементах RTNa-S позволяет получать высокие значения обратимой ёмкости (выше $1000 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$), длительно и стабильно циклировать элемент (до 900 циклов при потере ёмкости $0,053\%$ за цикл). По мнению авторов исследования, применение соединений, содержащих серу в ковалентной форме, открывает широкие возможности для создания натрий-серных элементов с высокими электрохимическими характеристиками.

В работе [34] особое внимание уделено созданию RTNa-S, обладающего особо длительным сроком эксплуатации (ultra-long cycle life) и его низкой стоимостью. В качестве катодного материала использовался нанопористый углерод с введением в него серы и других элементов. После 10 тысяч циклов потеря ёмкости при разряде с высокой плотностью тока ($4,6 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$) не превышала 20% (после 8 тысяч циклов потеря ёмкости была лишь 3%). Можно считать, что в работе [34] достигнут выдающийся результат в отношении длительности эксплуатации натрий-серного аккумулятора с минимальными потерями его ёмкости. Сходная задача решалась и в другой работе американских исследователей [35]. В основе катодного материала лежал микропористый углерод, в который вводилась сера. Ультрамикропористый углерод служил основой катодного материала в исследовании RTNa-S, выполненном китайскими авторами [36].

В обзоре Адельхельма с соавторами [37], опубликованном в 2015 году, сопоставляются достигнутые электрохимические характеристики для аккумуляторов на основе систем «литий — сера» и «натрий — сера», пригодных для эксплуатации при комнатной температуре. Авторы отмечают, что если к литий-серному аккумулятору для

комнатных температур большой интерес проявляется уже в течение десяти лет и опубликовано в этой области очень много работ, то интерес к натрий-серному аккумулятору возник только в самые последние годы. В заключительной части обзора [37] указывается, что, несмотря на более низкие значения теоретической удельной энергии и других характеристик системы «натрий — сера» по сравнению с системой «литий — сера», уже на основании первых опубликованных исследований можно предполагать, что при комнатной температуре натрий-серные аккумуляторы будут

более предпочтительны, чем литий-серные. При этом такой вывод основывается на сопоставлении результатов электрохимических исследований, без учёта более низкой стоимости натрия и его широкого распространения в природе.

Сведения о фазовой диаграмме системы «натрий — сера», её термодинамических и электрохимических исследованиях, их применении в химических источниках тока при различных температурах эксплуатации содержатся в обзоре [38], существенно дополняющем ранее опубликованные работы [4] и [6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрумкин А.Н. Некоторые проблемы электрохимии // Избранные труды. Электродные процессы. М.: Наука, 1987. С. 24–30.
2. Садуорс Дж., Тилли А. Серно-натриевые аккумуляторы / Пер. с англ. М.: Мир, 1988. 672 с.
3. Морачевский А.Г., Шестеркин И.А., Буссе-Мацукас В.Б. [и др.]. Натрий. Свойства, производство, применение / Под ред. А.Г. Морачевского. СПб.: Химия, 1993. 312 с.
4. Морачевский А.Г. Физико-химические и электрохимические исследования системы натрий — сера в расплавленном состоянии // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69, № 9. С. 1409–1426.
5. Sudworth J.L. High-temperature battery systems // Phil. Trans. Royal Soc. (London). A. 1996. Vol. 354. P. 1595–1612.
6. Морачевский А.Г. Физико-химические и электрохимические исследования серно-натриевых аккумуляторов // Научно-технические ведомости СПбГТУ. 1999. № 2 (16). С. 30–36.
7. Foulkes F.R., Choi P.T. Sodium-sulphur cells // Canad. J. Chem. Eng. 1978. Vol. 56, № 2. P. 236–245.
8. Химические источники тока. Справочник / Под ред. Н.В. Коровина, А.М. Скундина. М.: Изд-во Моск. энергетич. ин-та (МЭИ), 2003. 740 с.
9. Wen Z., Cao J., Gu Z. [et al.]. Research on sodium sulfur battery for energy storage // Solid State Ionics. 2008. Vol. 179. P. 1697–1701.
10. Wen Z., Hu Y., Wu X. [et al.]. Niain challenges for high performance NaS battery: Materials and Interfaces // Adv. Funct. Mater. 2013. Vol. 23. P. 1005–1018.
11. Kim H., Jeang G., Kim Y.-U. [et al.]. Metallic anodes for next generation secondary batteries // Chem. Soc. Rev. 2013. Vol. 43. P. 9011–9034.
12. Hueso K.B., Armand M., Roja T. High temperature sodium batteries: status, challenges and future trends // Energy Environ. Sci. 2013. Vol. 6. P. 734–743.
13. Букун Н.Г., Домашнев И.А., Москвина Е.И., Укше Е.А. Синтез и электропроводность твердого электролита типа NaSiCoN // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1988. Т. 24, № 3. С. 443–447.
14. Shriver D.F., Farrington G.C. Solid ionic conductors // Chem. Eng. News. 1985. Vol. 63. № 20. P. 42–44.
15. Park C.-W., Ahn J.-H., Ryu H.-S. [et al.]. Room-temperature solid-state sodium-sulfur battery // Electrochem. Solid-State Lett. 2006. Vol. 9, № 3. P. A123–A125.
16. Kim J.-S., Ahn H.-J., Kim I.-P. [et al.]. The short-term cycling properties of Na|PVdF|S battery at ambient temperature // J. Solid State Electrochem. 2008. Vol. 12. P. 861–865.
17. Ryu H., Kim T., Kim K. [et al.]. Discharge reaction mechanism of room-temperature sodium-sulfur battery with tetra ethylene glycol dimethyl ether liquid electrolyte // J. Power Sources. 2011. Vol. 196. P. 5186–5190.
18. Wenzel S., Metelmann H., Raiss C. Thermodynamics and cell chemistry of room temperature sodium-sulfur cells with liquid and liquid-solid electrolyte // J. Power Sources. 2013. Vol. 243. P. 758–765.
19. Hayshi A., Noi K., Sakuda A., Tatsumisago M. Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries // Nature commun. 2012. Vol. 3. P. 856.
20. Bauer I., Kohl M., Althues H., Kaskel S. Shuttle suppression in room temperature sodium-sulfur batteries using ion selective polymer membranes // Chem. Commun. 2014. Vol. 50. P. 3208–3210.
21. Zheng S., Han P., Han Z. [et al.]. Nano-copper-assisted immobilization of sulfur in high-surface-area mesoporous carbon cathodes for room temperature Na-S batteries // Adv. Energy Mater. 2014. Vol. 4. P. 1400226. P. 1–7.
22. Yu X., Manthiram A. Highly reversible room-temperature sulfur/long-chain sodium polysulfide batteries // Phys. Chem. Letters. 2014. Vol. 5. P. 1943–1947.
23. Yu X., Manthiram A. Capacity enhancement and discharge mechanisms of room-temperature sodium-sulfur batteries // ChemElectroChem. 2014. Vol. 1. P. 1275–1280.

24. **Manthiran A., Yu X.** Ambient temperature sodium-sulfur batteries // *Small*. 2015. Vol. 11. № 18. P. 2108–2114.
25. **Yu X., Manthiram A.** Room-temperature sodium-sulfur batteries with liquid-phase sodium polysulfide catholytes and binder-free multiwall carbon nanotube fabric electrodes // *J. Phys. Chem. C*. 2014. Vol. 118. P. 22952–22959.
26. **Yu X., Manthiram A.** Na₂S — Carbon nanotube fabric electrodes for room-temperature sodium-sulfur batteries // *Chem. Eur. J.* 2015. Vol. 21. P. 4233–4237.
27. **Yu X., Manthiram A.** Ambient-temperature sodium-sulfur batteries with a sodiated nafion membrane and a carbon nanofiber-activated carbon composite electrode // *Adv. Energy Mater.* 2015. Vol. 5. 1500350. P. 1–6.
28. **Yu X., Manthiram A.** Performance enhancement and mechanistic studies of room-temperature sodium-sulfur batteries with a carbon-coated functional nafion separator and a Na₂S/activated carbon nanofiber cathode // *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28. P. 896–905.
29. **Kim I., Park J.-Y., Kim C.H. [et al.]**. A room temperature Na-S battery using a alumina solid electrolyte separator, tetraethylene glycol dimethyl ether electrolyte, and S-C composite cathode // *J. Power Sources*. 2016. Vol. 301. P. 332–337.
30. **Kim I., Park J.-Y., Kim C. [et al.]**. Sodium polysulfides during charge-discharge of the room-temperature Na-S battery using TEGDME electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* 2016. Vol. 163, № 5. P. A611–A616.
31. **Kim I., Kim C.H., Choi S.H. [et al.]**. A singular flexible cathode for room temperature sodium-sulfur battery // *J. Power Sources*. 2016. V. 307. P. 31–37.
32. **Wei S., Xu S., Agraval A. [et al.]**. A stable room-temperature sodium-sulfur battery // *Nature Communications*. 2016. Vol. 7. № 11722.
33. **Fin L., Ma R., Yang Y. [et al.]**. Covalent sulfur for advanced room temperature sodium-sulfur batteries // *Nano Energy*. 2016. Vol. 28. P. 304–310.
34. **Qiang Z., Chen Y.-M., Xia Y. [et al.]**. Ultra-long cycle life, low-cost room temperature sodium-sulfur batteries established by highly doped (N,S) nanoporous carbons // *Nano Energy*. 2017. V. 32. P. 59–66.
35. **Carter R., Oakes L., Douglas A. [et al.]**. A sugar-derived room-temperature sodium-sulfur battery with long term cycling stability // *Nano Letters*. 2017. Vol. 17, № 3. P. 1863–1869.
36. **Hu L., Lu Y., Zhang T. [et al.]**. Ultramicroporous carbon through an activation-free approach for Li-S and Na-S batteries in carbonate-based electrolyte // *ACS Applied Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9. № 16. P. 13813–13818.
37. **Adelhelm P., Hartmann P., Bender C.L. [et al.]**. From lithium to sodium: cell chemistry of room temperature sodium-air and sodium-sulfur batteries // *Beilstein J. Nanotechnology*. 2015. Vol. 6. P. 1016–1055.
38. **Морачевский А.Г., Демидов А.И.** Система натрий — сера: фазовая диаграмма, термодинамические свойства, электрохимические исследования, применение в химических источниках тока в расплавленном и твердом состояниях // *Журн. прикл. химии*. 2017. Т. 90, № 5. С. 521–536.
39. **Morachevskii A.G., Demidov A.I.** Sodium-sulfur system: phase diagram, thermodynamic properties, electrochemical studies, and use in chemical current sources in the molten and solid states // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. Vol. 90, № 5. P. 661–675.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

МОРАЧЕВСКИЙ Андрей Георгиевич — доктор технических наук профессор Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого.

E-mail: morachevski@mail.ru

ПОПОВИЧ Анатолий Анатольевич — доктор технических наук 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

REFERENCES

- [1] **Frumkin A.N.** Nekotoryye problemy elektrokhimii. Izbrannyye trudy. Elektroodnyye protsessy. M.: Nauka, 1987. S. 24–30. (rus.)
- [2] **Saduors Dzh., Tilli A.** Serno-natriyevyye akkumulyatory / Per. s angl. M.: Mir, 1988. 672 s. (rus.)
- [3] **Morachevskiy A.G., Shesterkin I.A., Busse-Machukas V.B. [i dr.]**. Natriy. Svoystva, proizvodstvo, primeneniye / Pod red. A.G. Morachevskogo. SPb.: Khimiya, 1993. 312 s. (rus.)
- [4] **Morachevskiy A.G.** Fiziko-khimicheskiye i elektrokhimicheskiye issledovaniya sistemy natriy — sera v rasplavlennom sostoyanii. *Zhurn. prikl. khimii*. 1996. T. 69, № 9. S. 1409–1426. (rus.)

- [5] **Sudworth J.L.** High-temperature battery systems. *Phil. Trans. Royal Soc. (London)*. A. 1996. Vol. 354. P. 1595–1612.
- [6] **Morachevskiy A.G.** Fiziko-khimicheskiye i elektrokhimicheskiye issledovaniya serno-natriyevykh akkumulyatorov. *Nauchno-tekhnich. vedomosti SPbGTU*. 1999. № 2 (16). S. 30–36.
- [7] **Foulkes F.R., Choi P.T.** Sodium-sulphur cells. *Canad. J. Chem. Eng.* 1978. Vol. 56, № 2. P. 236–245.
- [8] Khimicheskiye istochniki toka. Spravochnik / Pod red. N.V. Korovina, A.M. Skundina. M.: Izd-vo Mosk. energetich. in-ta (MEI), 2003. 740 s. (rus.)
- [9] **Wen Z., Cao J., Gu Z. [et al.]**. Research on sodium sulfur battery for energy storage. *Solid State Ionics*. 2008. Vol. 179. P. 1697–1701.
- [10] **Wen Z., Hu Y., Wu X. [et al.]**. Niain hallenges for high performance NaS battery: Materials and Interfaces. *Adv. Funct. Mater.* 2013. Vol. 23. P. 1005–1018.
- [11] **Kim H., Jeang G., Kim Y.-U. [et al.]**. Metallic anodes for next generation secondary batteries. *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 43. P. 9011–9034.
- [12] **Hueso K.B., Armand M., Roja T.** High temperature sodium batteries: status, challenges and future trends. *Energy Environ. Sci.* 2013. Vol. 6. P. 734–743.
- [13] **Bukun N.G., Domashnev I.A., Moskvina Ye.I., Ukshe Ye.A.** Sintez i elektroprovodnost tverdogo elektrolita tipa NaSiCoN. *Izv. AN SSSR. Neorgan. mater.* 1988. T. 24, № 3. S. 443–447. (rus.)
- [14] **Shriver D.F., Farrington G.C.** Solid ionic conductors. *Chem. Eng. News*. 1985. Vol. 63, № 20. P. 42–44.
- [15] **Park C.-W., Ahn J.-H., Ryu H.-S. [et al.]**. Room-temperature solid-state sodium-sulfur battery. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2006. Vol. 9. № 3. P. A123–A125.
- [16] **Kim J.-S., Ahn H.-J., Kim I.-P. [et al.]**. The short-term cycling properties of Na|PVdF|S battery at ambient temperature. *J. Solid State Electrochem.* 2008. Vol. 12. P. 861–865.
- [17] **Ryu H., Kim T., Kim K. [et al.]**. Discharge reaction mechanism of room-temperature sodium-sulfur battery with tetra ethylene glycol dimethyl ether liquid electrolyte. *J. Power Sources*. 2011. Vol. 196. P. 5186–5190.
- [18] **Wenzel S., Metelmann H., Raiss C.** Thermodynamics and cell chemistry of room temperature sodium-sulfur cells with liquid and liquid-solid electrolyte. *J. Power Sources*. 2013. Vol. 243. P. 758–765.
- [19] **Hayshi A., Noi K., Sakuda A., Tatsumisago M.** Superionic glass-ceramic electrolytes for room-temperature rechargeable sodium batteries. *Nature communic.* 2012. Vol. 3. P. 856.
- [20] **Bauer I., Kohl M., Althues H., Kaskel S.** Shuttle suppression in room temperature sodium-sulfur batteries using ion selective polymer membranes. *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50. P. 3208–3210.
- [21] **Zheng S., Han P., Han Z. [et al.]**. Nano-copper-assisted immobilization of sulfur in high-surface-area mesoporous carbon cathodes for room temperature Na-S batteries. *Adv. Energy Mater.* 2014. Vol. 14. 1400226. P. 1–7.
- [22] **Yu X., Manthiram A.** Highly reversible room-temperature sulfur/long-chain sodium polysulfide batteries. *Phys. Chem. Letters*. 2014. Vol. 5. P. 1943–1947.
- [23] **Yu X., Manthiram A.** Capacity enhancement and discharge mechanisms of room-temperature sodium-sulfur batteries. *ChemElectroChem*. 2014. Vol. 1. P. 1275–1280.
- [24] **Manthiran A., Yu X.** Ambient temperature sodium-sulfur batteries. *Small*. 2015. Vol. 11, № 18. P. 2108–2114.
- [25] **Yu X., Manthiram A.** Room-temperature sodium-sulfur batteries with liquid-phase sodium polysulfide catholytes and binder-free multiwall carbon nanotube fabric electrodes. *J. Phys. Chem. C*. 2014. Vol. 118. P. 22952–22959.
- [26] **Yu X., Manthiram A.** Na₂S — Carbon nanotube fabric electrodes for room-temperature sodium-sulfur batteries. *Chem. Eur. J.* 2015. Vol. 21. P. 4233–4237.
- [27] **Yu X., Manthiram A.** Ambient-temperature sodium-sulfur batteries with a sodiated nafion membrane and a carbon nanofiber-activated carbon composite electrode. *Adv. Energy Mater.* 2015. Vol. 5. 1500350. P. 1–6.
- [28] **Yu X., Manthiram A.** Performance enhancement and mechanistic studies of room-temperature sodium-sulfur batteries with a carbon-coated functional nafion separator and a Na₂S/activated carbon nanofiber cathode. *Chem. Mater.* 2016. Vol. 28. P. 896–905.
- [29] **Kim I., Park J.-Y., Kim C.H. [et al.]**. A room temperature Na-S battery using a alumina solid electrolyte separator, tetraethylene glycol dimethyl ether electrolyte, and S-C composite cathode. *J. Power Sources*. 2016. Vol. 301. P. 332–337.
- [30] **Kim I., Park J.-Y., Kim C. [et al.]**. Sodium polysulfides during charge-discharge of the room-temperature Na-S battery using TEGDME electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* 2016. Vol. 163, № 5. P. A611–A616.
- [31] **Kim I., Kim C.H., Choi S.H. [et al.]**. A singular flexible cathode for room temperature sodium-sulfur battery. *J. Power Sources*. 2016. Vol. 307. P. 31–37.
- [32] **Wei S., Xu S., Agraval A. [et al.]**. A stable room-temperature sodium-sulfur battery. *Nature Communications*. 2016. Vol. 7. № 11722.
- [33] **Fin L., Ma R., Yang Y. [et al.]**. Covalent sulfur for advanced room temperature sodium-sulfur batteries. *Nano Energy*. 2016. Vol. 28. P. 304–310.
- [34] **Qiang Z., Chen Y.-M., Xia Y. [et al.]**. Ultra-long cycle life, low-cost room temperature sodium-sulfur batteries enstabled by hyghly doped (N,S) nanoporous carbons. *Nano Energy*. 2017. Vol. 32. P. 59–66.
- [35] **Carter R., Oakes L., Douglas A. [et al.]**. A sugar-derived room-temperature sodium-sulfur battery with long term cycling stability. *Nano Letters*. 2017. Vol. 17, № 3. P. 1863–1869.
- [36] **Hu L., Lu Y., Zhang T. [et al.]**. Ultramicroporous carbon through an activation-free approach for Li-S and Na-S batteries in carbonate-based electrolyte. *ACS Applied Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9, № 16. P. 13813–13818.

[37] **Adelhelm P., Hartmann P., Bender C.L. [et al.]**. From lithium to sodium: cell chemistry of room temperature sodium-air and sodium-sulfur batteries. *Beilxftfin J. Nanotechnology*. 2015. Vol. 6. P. 1016–1055.

[38] **Morachevskiy A.G., Demidov A.I.** Sistema natriy — sera: fazovaya diagramma, termodinamicheskiye svoystva, elektrokhimicheskiye issledovaniya, prime-

neniye v khimicheskikh istochnikakh toka v rasplavlennom i tverdom sostoyaniyakh. *Zhurn. prikl. khimii*. 2017. T. 90, № 5. S. 521–536. (rus.)

[39] **Morachevskii A.G., Demidov A.I.** Sodium-sulfur system: phase diagram, thermodynamic properties, electrochemical studies, and use in chemical current sources in the molten and solid states. *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. Vol. 90, № 5. P. 661–675. (rus.)

AUTHORS

MORACHEVSKIY Andrey G. — *Peter the Great St. Petersburg polytechnic university.*

E-mail: morachevski@mail.ru

POPOVICH Anatolii A. — *Peter the Great St. Petersburg polytechnic university.*

E-mail: popovicha@mail.ru

DEMIDOV Aleksandr I. — *Peter the Great St. Petersburg polytechnic university.*

E-mail: demidov1902@gmail.com

Дата поступления статьи в редакцию: 8 ноября 2017 г.