

Сидоров И.А., Жилинский В.В.  
Белорусский государственный технологический университет

## ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОБАЛЬТАТА-ТИТАНАТА НАТРИЯ КАК КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА НАТРИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

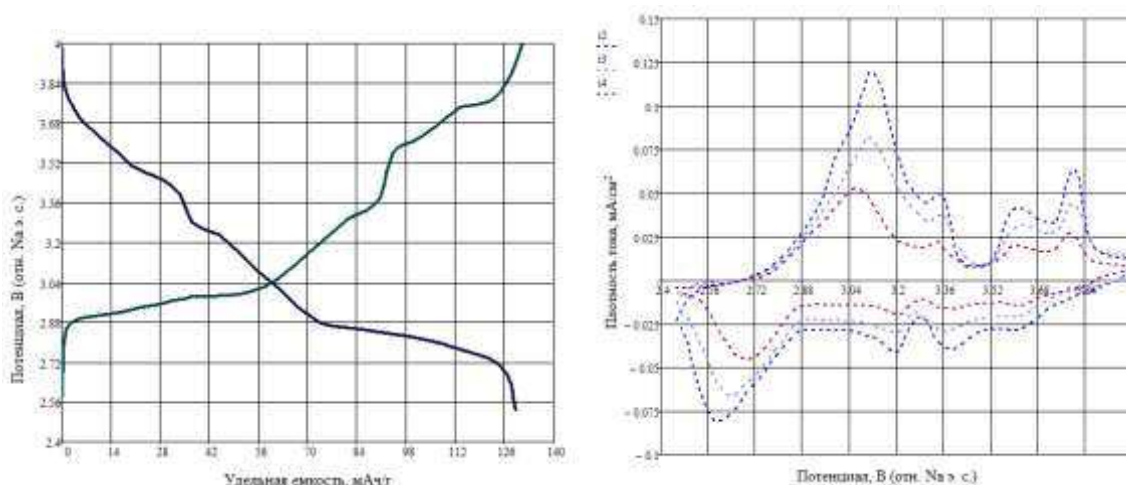
В последнее время все активнее обсуждается состояние исследований в области натрий-ионных аккумуляторов. Это связано тем, что запасы литиевого сырья ограничены – необходима его замена. По предварительным прогнозам, текущих запасов хватит лишь на ближайшие 150 лет. Натрий-ионная система по своей архитектуре аналогична литий-ионной, обладает высокой удельной энергией, но на сегодняшний момент не существует электродных материалов, которые удовлетворяли бы своими энергетическими и ресурсными характеристиками. Исследуются слоистые, шпинельные катодные материалы, катодные материалы со структурой NASICON.

На сегодняшний момент наибольший интерес исследователей к слоистым оксидам (марганца, кобальта, никеля) обуславливается их высокой удельной энергоемкостью. Кобальтат-титанат натрия  $\text{Na}_{1,2}\text{Co}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{O}_2$  был синтезирован путем твердофазной реакции в муфельной печи на воздухе из стехиометрического количества диоксида титана, оксида кобальта и карбоната натрия по реакции:



После синтеза прессованный образец помещался в шаровую мельницу и перемалывался в среде этилацетата в течение 5 часов. После помола в пастоподобную массу добавлялся терморасширенный графит - так получалась активная масса.

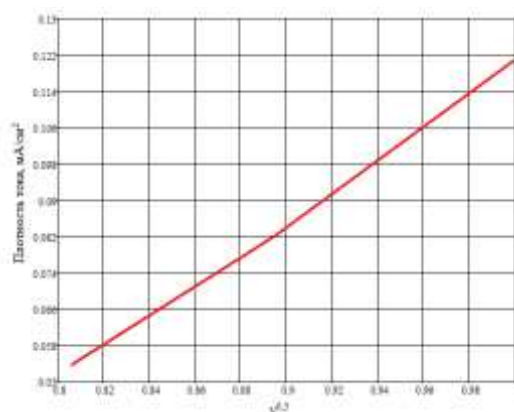
Электрохимическим испытаниям титанат-кобальтат натрия подвергался в тефлоновой ячейке, которая собиралась в перчаточном боксе с защитной атмосферой. На рисунке 1а представлена разрядная и зарядная кривая 3 цикла при нормированном токе разряда 0,2С, а на рисунке 1б циклические вольтамперограммы при скоростях развертки потенциала 1, 0,8, 0,65 мВ/с.



**Рисунок 1а. – Разрядная и зарядная кривая титаната-кобальтата натрия; 1б.- ЦВА при скоростях развертки потенциала 1; 0,8; 0,65 мВ/с.**

Из разрядной/зарядной кривой и ЦВА видно, что в процессе циклирования образец претерпевает множественные фазовые переходы, а анодные пики при потенциалах положительнее 3,52 В. (отн. Na э. с.) имеют лишь незначительную обратимость.

При помощи уравнения Рэндлса-Шевчика можно численно определить коэффициент диффузии натрия в твердой фазе. На рисунке 2 представлена зависимость плотности тока анодных пиков от корня квадратного из скорости развертки потенциала.



**Рисунок 2 – Зависимость плотности тока анодных пиков от корня квадратного из скорости развертки потенциала**

Из тангенса угла наклона прямой был вычислен коэффициент диффузии ионов натрия в твердой фазе при процессе заряда катодного материала. Коэффициент диффузии натрия в твердой фазе составил  $5,87 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ .

При внедрении ионов натрия в матрицу положительного электрода (катодный процесс) коэффициент диффузии ионов натрия в твердой фазе составил  $1,67 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Исходя из профиля циклической вольтамперограммы, разрядной кривой и данных о коэффициенте диффузии натрия в твердой фазе можно сделать заключение о том, что хоть и катодный материал обладает довольно высоким коэффициентом диффузии натрия в твердой фазе, но процесс работы материала не является полностью обратимым. Это может предопределить его склонность к значительной деградации в процессе циклирования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Скундин, А.М., Современное состояние и перспективы развития исследований литиевых аккумуляторов / О.Н. Ефимов, О.В. Ярамоленко // Успехи химии, Т. 71. – 2002. – №4. – С. 378 -398.

2. Kubota, K., Komaba S. Review-Practical Issues and Future Perspective for Na-Ion Batteries / K. Kubota, S. Komaba J. –Electrochem. Soc. – 2015. – Vol. 162, P. A2538–A2550.

3. Способ получения терморасширенного графита: Пат.ВУ 17336: МПК C01B 31/04 / В.П. Новиков, С.А. Кирик. – опубл. 30.01.13

4. Effect of the electrolytic solvent and temperature on aluminium current collector stability / Otaegui L. [et al.]. – A case of sodium-ion battery cathode. J. Power Sources, 2015. – Vol. 297, P. 168–173.