

И. Сидоров, маг. тех. наук, асп.;  
В.В. Жилинский, канд. хим. наук, доц. (БГТУ, г. Минск);  
В.П. Новиков, канд. физ.-мат. наук, зав. лаб.  
(ПНЦ по материаловедению НАН Беларуси, г. Минск)

## СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $\text{NaCoFe(CN)}_6$ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Постоянное увеличение потребности в литий-ионных аккумуляторах и среднего размера накопителей сталкивается с проблемой дороговизны лития, ограниченности его мировых запасов и неоднородного распределения литийсодержащих природных ископаемых по странам [1]. Расчёты показывают, что при текущем потреблении лития его запасов хватит не более чем на 150 лет. Кроме того, мировые цены на основное сырьё для материалов литий-ионных аккумуляторов – карбонат лития – в 20–30 раз превышают цены на карбонат натрия [1].

В настоящее время известно множество катодных материалов на основе слоистых оксидов, фосфатов для НИА, однако отдельным классом стоит выделить катодные материалы на основе берлинских лазурей и ее аналогов [2].

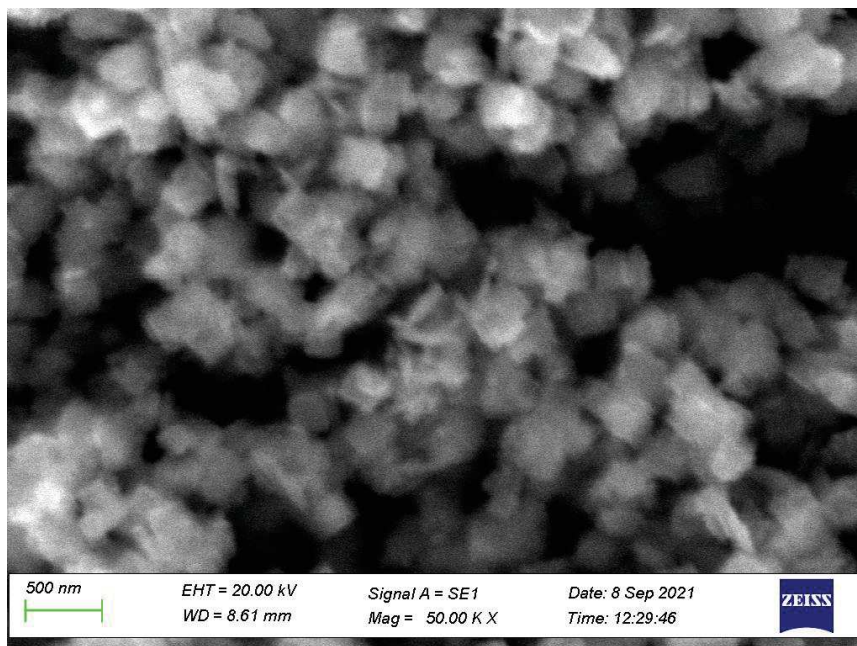
По методике [3] был синтезирован кобальтовый аналог берлинской лазури АБЛ-4 по уравнению реакции:



Ряд аналогов берлинской лазури синтезировали из 100 мл 0,1М водного раствора  $\text{Na}_3[\text{Fe(CN)}_6]$  разогревали до температуры 70 °С и затем медленно (в течение 1 часа) прикапывали 0,1М водный раствор  $\text{Co(NO}_3)_2$  (АБЛ-4) с постоянным перемешиванием. После окончания добавления второго раствора реакционную смесь дополнительно перемешивали в течение двух часов. При взаимодействии  $\text{Na}_3[\text{Fe(CN)}_6]$  с солью переходного металла происходило образование кристаллов нерастворимых аналогов берлинской лазури. По окончании синтеза продукт реакции отмывался дистиллированной водой и центрифугировался.

После синтеза образец подвергался сушке в вакууме при температуре 110°С в течение 96 часов, а после помещался в эксикатор с водоотнимающим агентом –  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

При исследовании морфологии частиц было выявлено, что синтезированный материал АБЛ-4 имеет размер частиц порядка 100-250 нм (рисунок 1).



**Рисунок 1 – Морфология поверхности синтезированного катодного материала АБЛ-4**

В результате зарядно-разрядных исследований выявлено, что начальная удельная разрядная емкость катодного материала на основе АБЛ-4 при нормированном токе разряда 0,2С составила 81 мАч/г, а к 50 циклу она снизилась до 69 мАч/г в 1М NaClO<sub>4</sub>, растворенного в смеси пропиленкарбоната и этиленкарбоната (1:1).

В результате электрохимических исследований установлено, что при интеркаляции в матрицу положительного электрода из АБЛ-4 коэффициент диффузии ионов натрия составил  $4,147 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Aqueous Rechargeable Li and Na Ion Batteries / H. Kim [et al.] // Chem. Rev., 2014. – Vol. 114. – P. 11788–11827.
2. Neutron Diffraction Study of Prussian Blue, Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub> · xH<sub>2</sub>O. Location of Water Molecules and Long-Range Magnetic Order / F. Herren, A. Ludi; P. Fischer; W. Halg // Inorg. Chem, 1980. – Vol. 19. – P. 956–959.
3. Removal of Interstitial H<sub>2</sub>O in Hexacyanometallates for a Superior Cathode of a Sodium-Ion Battery / J. Song [et al.] // J. Am. Chem. Soc., 2015. – Vol. 137. – P. 2658–2664.