

2. Lee W., Ji R., Gosele U., Nielsch K. // J. Nature Materials. 2006. V.5. P. 741-747.

3. Белов, А.Н. Особенности получения наноструктурированного анодного оксида алюминия. / А.Н. Белов, С.А. Гаврилов, В.И. Шевяков // Российские нанотехнологии. – 2006. – Том 1, № 1-2. – с. 223-227.

УДК 621.793

Г.Д.Синенко¹, И.А. Стенина², А.Б. Ярославцев²

¹Российская Федерация, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

²Российская Федерация, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

КОМПОЗИТЫ $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ КАК АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ composites as an anode materials for sodium-ion batteries were synthesized via a solid-state and sol-gel methods. Prepared materials have been studied using X-ray powder diffraction analysis, electron microscopy, thermogravimetry, Raman spectroscopy and impedance spectroscopy. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ composites obtained in situ and by mechanical mixing with a carbon black exhibit an improvement in capacity compared to pristine sodium titanate. The composites obtained in situ by the Pechini method show the highest electrochemical capacity.

Введение. В последнее время в качестве альтернативы литий-ионным аккумуляторам все чаще рассматриваются натрий-ионные аккумуляторы. Одной из проблем, препятствующих широкому распространению последних, является отсутствие подходящего анодного материала. В связи с этим определенным интересом представляют титансодержащие оксидные материалы, в частности титанат натрия $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, ввиду своей химической стабильности и невысокой стоимости. Основными проблемами в его использовании являются высокое значение необратимой емкости, деградация материала в ходе циклирования, а также низкие величины электронной и ионной проводимости [1].

Формирование композитов с углеродом является перспективным методом улучшения электрохимических характеристик электродных материалов. Такой подход представляет интерес и в случае анодов на основе $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Целью данной работы являлся поиск простого и эффективного метода синтеза композитов $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$, а также сравнение электрохимических свойств композиционных материалов,

получаемых методом *insitu* и путем механического смешения $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ с углеродом.

Синтез исследуемых материалов. Для получения композиционных материалов $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ использовали золь-гель (методика Печини) и твердофазный методы синтеза. В качестве исходных реагентов для синтеза по твердофазному методу использовали безводный карбонат натрия и свежесажженный диоксид титана (IV). Синтез $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ по методу Печини проводили исходя из третбутилата титана и Na_2CO_3 с использованием раствора лимонной кислоты в этиленгликоле. Варьируя количества последних, получали композиты $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ с разным содержанием углерода. Заключительный отжиг проводили как на воздухе (для получения собственно титаната натрия), так и в инертной атмосфере аргона (для получения композиционных материалов $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$).

Композиты $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ также получали путем механического смешения титаната натрия, отожженного на воздухе, с сажей (Timcal) в шаровой мельнице.

Обсуждение результатов. Согласно данным рентгенофазового анализа, однофазные образцы были получены только в случае золь-гель метода, в то время как при твердофазном методе синтеза полученные материалы содержали примесь $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. В случае образцов, отожженных на воздухе, ширина линий рентгенограмм сопоставима с таковой стандарта. Отжиг в инертной атмосфере приводит к некоторому уширению линий, что свидетельствует об уменьшении размера частиц. Размер области когерентного рассеяния для титаната натрия, полученного по твердофазному методу, составляет 64 нм.

По данным термогравиметрии содержание углерода в $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$, полученном твердофазным методом, составило 6%. В случае классической методики Печини полученный образец содержал около 30% углерода, что обусловило ухудшение его электрохимических характеристик по сравнению с чистым титанатом натрия. С целью получения композитов $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ с меньшим содержанием углерода количества этиленгликоля и лимонной кислоты, используемых в ходе синтеза, были уменьшены. Наименьшее содержание углерода в образцах $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$, в которых отсутствовали другие фазы, составило 9%, а размер частиц $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ - 54 нм.

Для композитов $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$, полученных при добавлении к титанату натрия 10% сажи и подвергавшихся механической обработке в шаровой мельнице, также наблюдается уширение линий рентгенограмм. Рассчитанное значение областей когерентного рассеяния составило 59 нм.

Электронная проводимость композитов $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$, полученных по твердофазному методу и по методике Печини, составила соответственно $3 \cdot 10^{-4}$ и $6 \cdot 10^{-4}$ См/см. Величины проводимости при 25°C , полученные экстраполяцией, для соответствующих образцов $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, отожженных на воздухе, близки и составляют $2,3 \cdot 10^{-13}$ и $2,1 \cdot 10^{-13}$ См/см.

Зарядно-разрядные кривые синтезированных материалов типичны для анодов на основе титаната натрия (Рис.). Наличие плато при 0,36 В на разрядной кривой свидетельствует о реакции деинтеркаляции натрия. При этом на зарядной кривой в области 0,9-0,6 В наблюдается небольшой излом, соответствующий восстановлению электролита с образованием SEI (Solid Electrolyte Interface), а также плато при 0,05 В, соответствующее интеркаляции натрия. В случае образцов, полученных по методике Печини, степень выраженности плато увеличивается при введении углерода и максимальна для $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ с углеродным покрытием, полученным *in situ*. При плотности тока 18 мА/г обратимая разрядная емкость на 5 цикле составляет 113 мА·ч/г для образцов, полученных методом *in situ*, и 102 мА·ч/г в случае механического смешения $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ с сажей, что значительно превышает соответствующее значение для исходного титаната натрия (50 мА·ч/г).

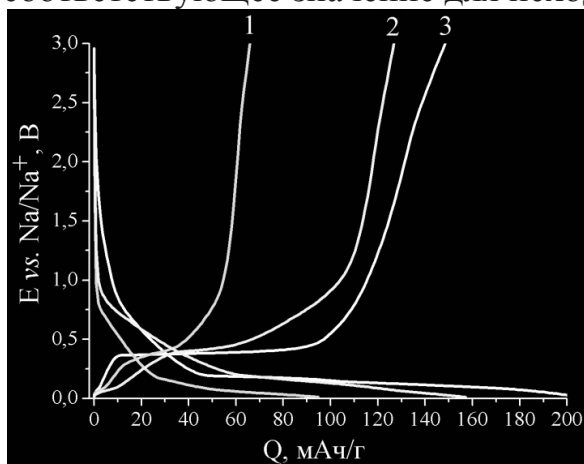


Рисунок – Зарядно-разрядные кривые 2-ого цикла материалов на основе $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, полученных по методу Печини и отожженных на воздухе без дальнейшей обработки (1); на воздухе с последующей добавкой 10% сажи и помолом в шаровой мельнице (2); в токе аргона (3). Плотность тока 18 мА/г.

Заключение. Формирование композитов $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ как методом *in situ*, так и путем механического смешения с углеродным материалом во всех случаях приводит к улучшению электрохимических свойств. При этом наибольший эффект достигается при синтезе углеродного покрытия методом *in situ*, поскольку данный способ позволяет помимо увеличения электронной проводимости композиционных материалов ограничить рост частиц активного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Wang, C. Yu, Z. Lin, J. Hou, H. Zhu, S. Jiao// *Nanoscale* 5. 2013. 594.