

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА НИА
НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА.**

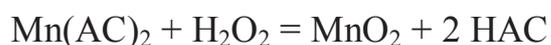
Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) – одни из самых перспективных кандидатов на замену литий-ионным аккумуляторам (ЛИА). Вопрос перехода на новые типы аккумуляторов назрел давно из-за ограниченности запаса кобальта и лития. Для прогресса в различных областях, например, в автомобилестроении или больших стационарных накопителях энергии и т. п., нужны дешёвые и ёмкие аккумуляторы, а литий дорожает год от года. Согласно статистике, потребление лития в 2019 г. по сравнению с 2012 г. выросло в 7 раз. Натрий-ионные аккумуляторы работают по тому же принципу, что и литий-ионные: при заряде такого аккумулятора ионы натрия деинтеркалируются из материала положительного электрода и внедряются в матрицу отрицательного электрода. При разряде эти процессы меняются на обратные.

На данном этапе у натрий-ионной электрохимической системы есть серьёзный недостаток – очень медленная диффузия натрия в твердой фазе, о чем свидетельствуют малые токи отдачи. Причина этого явления заключается в размере ионов натрия, которые на 25% больше, чем у лития. Из-за этого ионы медленно перемещаются и с трудом встраиваются в кристаллическую структуру электродов. До сих пор эта проблема не решена, ведь уменьшить размеры ионов натрия нельзя. Решением проблемы предположительно является переход к наноматериалам.

Ранее катодные материалы получали преимущественно твердофазным отжигом, однако так как на керамике сложно получить приемлемые емкостные характеристики в виду низкой гомогенности состава в образце, а также крупного размера ядра частицы, необходимостью дополнительной операции помола, то большинство исследователей в настоящее время все охотнее получают катодные материалы золь-гель методами, распылительной сушкой. Достоинства данных методов в том, что соединения равномерно распределены по объему раствора и при последующей сушке и отжиге гомогенность полученного материала получается значительно выше, чем у керамики. Получить наноразмерные частицы катодного материала можно и гидротермальным методом. Сущность метода в том, что в герметичном автоклаве коллоидный раствор растворяется при большой температуре

и давлении в дисперсной среде. Температура в верхней части автоклава на 40 градусов меньше. Растворенная фаза имеет меньшую плотность из-за повышенной температуры и поднимается вверх, где из-за более низкой температуры раствор пересыщается и кристаллы выпадают на затравке. В результате получают своего рода иглы диаметром около 8-10 нм и длиной в 10-50 раз больше диаметра.

Слоистый $\text{NaMnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ был получен простой окислительно-восстановительной реакцией и последующей гидротермальной обработкой. Вкратце, раствор $\text{Mn}(\text{AC})_2$ вливают H_2O_2 и сильно перемешивают в течение 30 мин. Затем в полученный раствор добавляется стехиометрическое количество NaOH . Полученные осадки (реакции соотв. уравнениям) переносят в автоклав с тефлоновой облицовкой из нержавеющей стали, и оставляют в печи при 150°C в течение 16 ч.



Полученный продукт тщательно фильтруется деионизированной водой на воронке Бюхнера до тех пор, пока pH фильтрата не станет равным 7, и полностью сушится осадок при 110°C в течение 24 часов. Таким образом, получается свежеприготовленный оксид $\text{NaMnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Чтобы исключить влияние решетчатой воды на характеристики батареи, определенное взвешенное количество $\text{NaMnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, необходимое для электрода, подвергается термической обработке при 200°C в течение 2 ч. Материал NaMnO_2 быстро запечатывается, чтобы избежать поглощения воды из воздуха и хранится в емкости с прокаленными заранее молекулярными ситами до использования. Условно система, состоящая из полученного материала запишется:



Активная масса, состоящая из оксида, углерода и связующего, наносилась на алюминиевый токосъемник и подвергалась сушке в вакуумной камере при температуре 100°C в течении 10 часов дабы избавиться от растворителя и остаточной решетчатой воды. После сушки электрод вновь взвешивался и помещался в перчаточный бокс через передаточную камеру. Так как в полученном образце степень интеркаляции ионов натрия в оксид x близка к единице, то испытание образца начиналось со стадии разряда. На рисунке 4 представлена разрядная кривая электрода с активной массой из сложного оксида при номинале тока разряда $0,1\text{C}$ в 1M растворе перхлората натрия+ПК.

Измерение параметров производилось относительно графитового электрода сравнения с графитовым вспомогательным электродом. Выбор графитового электрода сравнения обусловлен тем, что он достаточно инертен и стабилен, не покрывается оксидными, карбонатными пленками, его потенциал стабилен во времени, однако обладает недостатком - имеет некий температурный коэффициент. Измерения производились в диапазоне потенциалов 3,8-2,0В относительно натриевого электрода сравнения. Для расчета степени деградации можно пользоваться значениями пиков на ЦВА, однако при испытаниях методом ЦВА про скорости развертки потенциала 0,01В/с сдвигание пиков за 100 циклов не было обнаружено. Это может быть обусловлено малым значением циклов разряда-заряда. На рисунке 5 представлена ЦВА электрода из Na_xMnO_2 при скорости развертки потенциала 0,01 В/с.

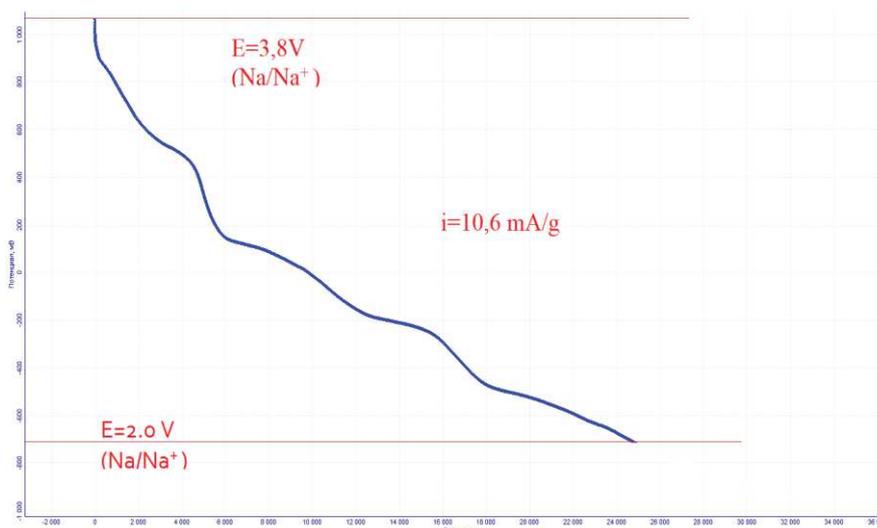


Рисунок 4 – Разрядная кривая положительного электрода Na_xMnO_2 в 1М растворе перхлората натрия+ПК при скорости разряда 0,1С относительно графитового электрода сравнения.

Полученная разрядная кривая соответствовала 5 циклу, а ряд горизонтальных площадок соответствуют фазовым переходам. На зарядной кривой (рисунок 6) отмечается то же количество площадок при несколько больших потенциалах из-за поляризации.

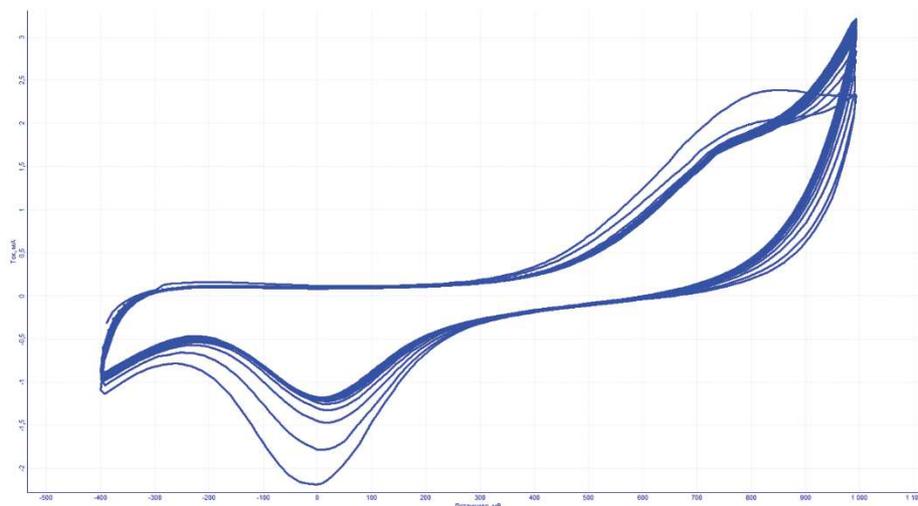


Рисунок 5 – ЦВА положительного электрода $\text{Na}_x\text{Mn}_3\text{O}_5$ в 1М перхлорате натрия, ПК+ДМЭ при скорости развертки 0,01 В/с относительно графитового электрода сравнения.

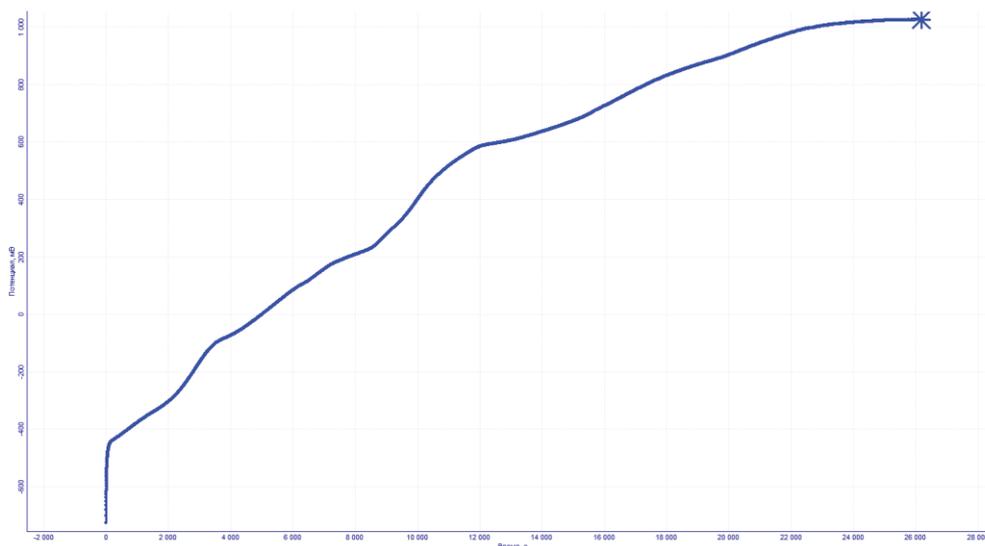


Рисунок 6 – Зарядная кривая положительного электрода Na_xMnO_2 в 1М растворе перхлората натрия+ПК при токе заряда 2 мА.

Заключение: в результате электрохимических испытаний сложного оксида Na_xMnO_2 было установлено, что емкость разряда при токе 0,1С составляет $93,6 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, деградации на протяжении проделанных циклов выявлено не было.