

# Гидротермальный синтез и физико-химические свойства катодного материала на основе гексацианоферрата железа-натрия для натрий-ионных аккумуляторов

Жилинский В.В.<sup>1,@</sup>, Сидоров И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет,

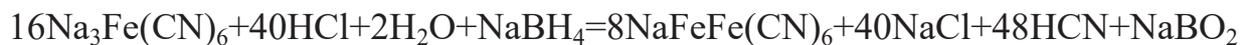
г. Минск, Беларусь

@ [zhilinski@yandex.ru](mailto:zhilinski@yandex.ru)

Непрерывно нарастающая производственная мощность электронной и электротранспортной промышленности сталкивается с проблемой наличия на рынках аккумуляторных батарей недорогих и высокоемких химических источников тока. До начала второго десятилетия 2000-х годов лидирующее положение на рынке удерживали литий-ионные аккумуляторы. Нарастание производственной мощности рынка аккумуляторных батарей вызовет увеличение потребления дорогостоящего литиевого сырья, а его ограниченные мировые запасы и неоднородное их распределение только усугубляет положение. Перед учеными всего мира стоит задача разработки альтернативной технологии, которая позволила бы заменить или удешевить существующую технологию литий-ионного аккумулятора. В данном контексте перспективным решением кажется технология на основе натрия-иона, работающая по одинаковому принципу с литиевыми батареями. Кроме того, стоимость сырья для литий-ионных аккумуляторов – карбонат лития – превышает цены на карбонат натрия в 25 раз.

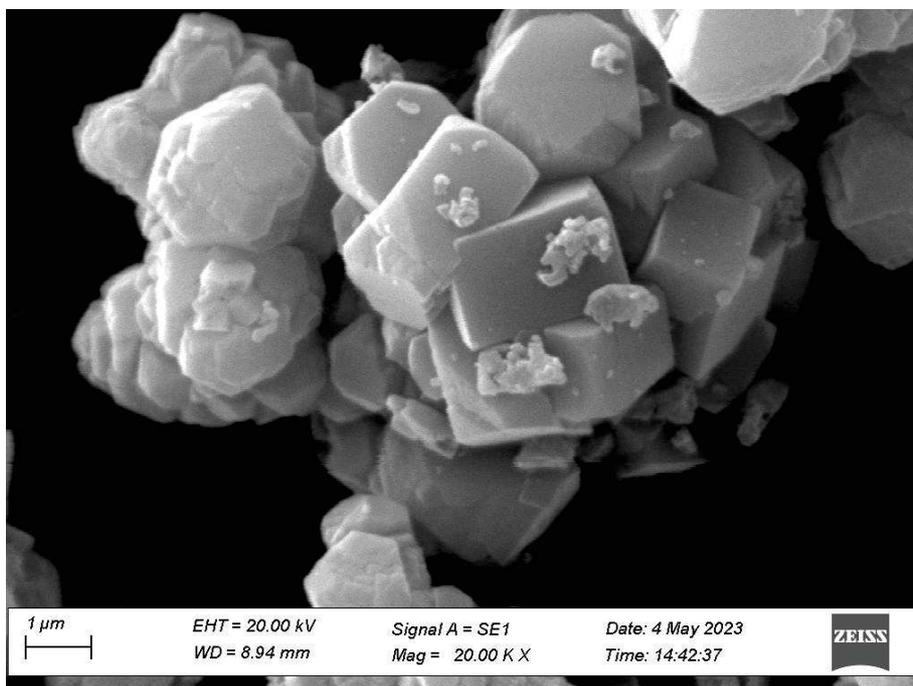
Один из наиболее важных параметров любого аккумулятора – это его удельная энергия, стоимость ячейки и ресурс. Особенно наблюдается повышенный интерес к катодным материалам с двойной перовскитной структурой. Данная структура обладает рядом преимуществ (высокие коэффициенты диффузии ионов натрия в твердой фазе, высокий срок службы, низкая стоимость, высокая удельная емкость). Гексацианоферрат натрия-железа относится к данному классу катодных материалов и обладает обратимой удельной емкостью 170 мАч/г берлинских лазурей в качестве катодного материала для натрий-ионных аккумуляторов.

Нами был предложен двухстадийный способ синтеза катодного материала  $\text{Na}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6$ . Гексацианоферрат железа (II)-натрия был синтезирован по суммарному уравнению реакции:



2 г красной кровяной соли помещались в тефлоновый автоклав. К взвешенной навеске красной кровяной соли добавлялось 150 мл 0,1М HCl. Автоклав с магнитной мешалкой помещался в реактор, синтез проводился в течение 8 ч при температуре 110 °С. По окончании 8 ч нагрев отключался, и по достижении температуры автоклава 30 °С в реакционную среду вводилось 3,5 г боргидрида натрия. Полученная суспензия перемешивалась в течение 30 мин, после чего продукт реакции разделялся методом центрифугирования и отмывался дистиллированной водой и спиртом.

Исследование морфологии частиц установило, что синтезированный материал имеет размер частиц порядка 1 мкм (см. рисунок).



Морфология поверхности синтезированного катодного материала

Затем образец был подвергнут сушке в вакуумной камере при температуре 150 °С в течение 72 часов. Полученный порошок использовался для приготовления активной массы электрода, после

чего электроды сушились в вакуумной камере при температуре 120 °С в течение 24 часов. Измерительная трехэлектродная ячейка собиралась в перчаточном боксе с защитной атмосферой аргона (содержание воды и кислорода менее 0,01 ppm), в качестве противоэлектрода и электрода сравнения использовался металлический натрий, а электролит представлял собой 1М раствор NaPF<sub>6</sub> в эквимолярной смеси EC:DEC.

Результаты зарядно-разрядного гальваностатического циклирования демонстрируют начальную удельную разрядную емкость катодного материала на основе гексацианоферрата железа-натрия при нормированном токе разряда 0,2С 134 мАч/г. К 100-му циклу емкость снизилась до 124 мАч/г.

Результаты физико-химических исследований демонстрируют возможность применения приготовленного оригинальным методом катодного материала на основе гексацианоферрата натрия-железа в натрий-ионных аккумуляторах. Полученный материал обладает крупнокристаллической структурой, что отражается его в стабильных зарядно-разрядных характеристиках.

- [1] Hollow Layered Iron-Based Prussian Blue Cathode with Reduced Defects for High-Performance Sodium-Ion Batteries / Wang Cheng-Cheng, Zhang Lu-Lu, Xin-Yuan Fu, Hua-Bin Sun, Xue-Lin Yang // ACS Applied Materials & Interfaces. 2024. Vol. 16 (15). Pp. 18959–18970. URL: <https://doi.org/10.1021/acsami.4c01638>
- [2] Continuous Production of High-Capacity Iron-Based Prussian Blue Sodium-Ion Cathode Materials Using a Rotor–Stator Spinning Disk Reactor / Zhu Pan, Wang YiPing, Li Jun, Jin Yang // ACS Applied Energy Materials. 2023. Vol. 6 (11). Pp. 6141–6150. URL: <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c00679>
- [3] Review on Cathode Materials for Sodium- and Potassium-Ion Batteries: Structural Design with Electrochemical Properties / Park Hyunyoung, Lee Yongseok, Ko Wonseok, Choi Myungeun, Ku Bonyoung, Hobin Ahn, Kim Junseong, Kang Jungmin, Yoo Jung-Keun, Kim Jongsoon // Batteries & Supercaps. 2023. Vol. 6 (3). URL: <https://doi.org/10.1002/batt.202200486>