

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

2 (70)

АПРЕЛЬ – ИЮНЬ 2020 г.
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ
2020

А. А. ЩЕПЕТОВ, Я. С. ЖИГАЛЕНКО,
С. Т. КОХМЕТОВА, А. К. ГАЛЕЕВА, А. П. КУРБАТОВ

ДГП «Центр физико-химических методов исследования и анализа»
Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

РАЗРАБОТКА КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА СО СТРУКТУРОЙ ЛАНГБЕЙНИТА ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Аннотация. Целью данной работы является получения двойной соли сульфата натрия-марганца (II) со структурой лангбейнита посредством электрохимической поляризации, для дальнейшего использования его в качестве катодного материала для натрий-ионных батарей. В качестве исходной соли выступал синтезированный двойной сульфат калия-марганца (II) структуры лангбейнита. Основная задача состояла в том, чтобы, не нарушая структуры кристаллической решетки, произвести замену калия на натрий. Был синтезирован материал структуры лангбейнита высокой чистоты, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Сканирующей электронной микроскопией было установлено, что в образце присутствуют агломераты размером несколько микрон. Было установлено, что деинтеркаляция калия в некоторой степени происходит на первом цикле поляризации, тогда как интеркаляция ионов натрия в структуру осложнено и происходит в незначительной степени в рабочем окне потенциала. Таким образом, был рассмотрен потенциально новый путь разработки катодного материала для натрий-ионных аккумуляторов.

Ключевые слова: катод, электрохимическое замещение, лангбейнит, натрий-ионные батареи.

Введение. С каждым годом повышается интерес к натрий-ионным батареям, как к дешевой альтернативе литий-ионным батареям. Растет количество разработок новых материалов с высокими энергетическими характеристиками, что позволит натрий-ионным батареям выйти на уровень коммерциализации [1, 2].

Среди перспективных материалов обладающей большой популярностью для создания натрий-ионных батарей следует отметить полиоксанионные катодные материалы со структурой NASICON, с несколькими каналами для диффузии ионов натрия, что благотворно сказывается на емкости и кинетики процессов интеркаляции-деинтеркаляции [3, 4]. Схожей структурой, однако менее изученной в сфере катодных материалов является структура минерала лангбейнит. Предполагается, что успех материалов со структурой лангбейнита также вероятен [5].

Материалы со структурой лангбейнита привлекают к себе внимание в разных областях техники (разработка ион-селективных керамических мембран [6], материалы со специфическими оптическими свойствами [7-8] и т.д.). Впервые более подробно структура лангбейнита была описана в работе Земанна А. и др. [9]. Минерал лангбейнит является родоначальником большого изоморфного ряда кристаллов, все члены которого представляют собой

двойные сульфаты одно- и двухвалентных металлов с общей формулой $M^+_2M^{2+}_2(SO_4)_3$, где $M - K^+, Cs^+, NH_4^+$; M^- – некоторые щелочно-земельные и переходные металлы. Синтез данных материалов отличается простотой и заключается в смешивании сульфатов калия (или цезия, аммония) и металла в степени окисления +2 в необходимом стехиометрическом соотношении и последующим отжигом при относительно невысокой температуре. Ранее проводились исследования по замене ионов калия на ионы натрия и лития на стадии синтеза (химический способ)[10]. Было установлено, что такая замена не приводит к образованию структуры лангбейнита, возможно лишь частичная замена ионов калия на натрий.

Целью данной работы является электрохимическое замещение ионов калия на ионы натрия в материале $K_2Mn_2(SO_4)_3$, не нарушая структуру лангбейнита. Полученный новый материал мог бы иметь большой успех в сфере катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов. Благодаря наличию нескольких степеней окисления марганца для проведения исследований был выбран $K_2Mn_2(SO_4)_3$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза катодного материала были использованы сульфат марганца (II) 1-водный (хч, ОАО «Реактив»), сульфат калия (хч, ОАО «Реактив»).

$K_2Mn_2(SO_4)_3$ был синтезирован следующим образом. Водные растворы солей сульфата марганца (II) и сульфата калия смешивали в стехиометрическом соотношении 2:1, соответственно. После чего медленно выпаривали на плите при перемешивании. Температура нагрева составляла 120°C. Процесс синтеза заключался в медленном и планомерном выпаривании не отдельных компонентов, а именно двойной соли, которая образуется в растворе и выпадает в твердой фазе. Непосредственно, началу процесса предшествует стадия загустевания раствора, в связи с чем требуется осторожность с контролем подогрева во избежание интенсивного вскипания и расплескивания раствора. Для избавления от кристаллизационной воды, полученный порошок был отожжен в печи при 300°C в атмосфере аргона в течение 4 часов.

Для идентификации состава полученных образцов после отжига был проведен рентгенофазовый анализ (АО «Институт проблем горения»). Для определения размера частиц полученных образцов была проведена сканирующая электронная микроскопия (АО «Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»).

Электрохимические испытания проводились при помощи потенциостата-гальваностата Autolab в трехэлектродной ячейке, в электролите 1M перхлората натрия в смеси растворителей этиленкарбонат/диметилкарбонат (в объемном соотношении 1:1). Вспомогательным электродом была платиновая пластина.

При изготовлении электродов были использованы следующие материалы и реактивы: алюминиевая фольга (MTI KJ GROUP), TIMICAL SUPER

C45 (MTI KJ GROUP), поливинилиденфторид (PVdF, SigmaAldrich), N-метилпирролидон (SigmaAldrich, 99,9%).

Изготовление электродов было проведено в перчаточном боксе в атмосфере аргона. Электродная паста готовилась путем смешивания $K_2Mn_2(SO_4)_3$ с углеродной проводящей добавкой и связующим компонентом, PVdF, в соотношении 70:20:10 по массе, после чего была нанесена на предварительно очищенную алюминиевую подложку. PVdF был использован в виде 3 % раствора PVdF в N-метилпирролидоне. Сушка проводилась при комнатной температуре в течение 4 часов. После чего проводилась глубокая сушка под вакуумом при 120 °C в течение 12 часов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгенофазового анализа (рисунок 1) было подтверждено, что реакция образования двойной соли идет полностью. Полученный образец обладает составом $K_2Mn_2(SO_4)_3$ со структурой лангбейнита. Пики примесей на дифрактограмме отсутствуют.

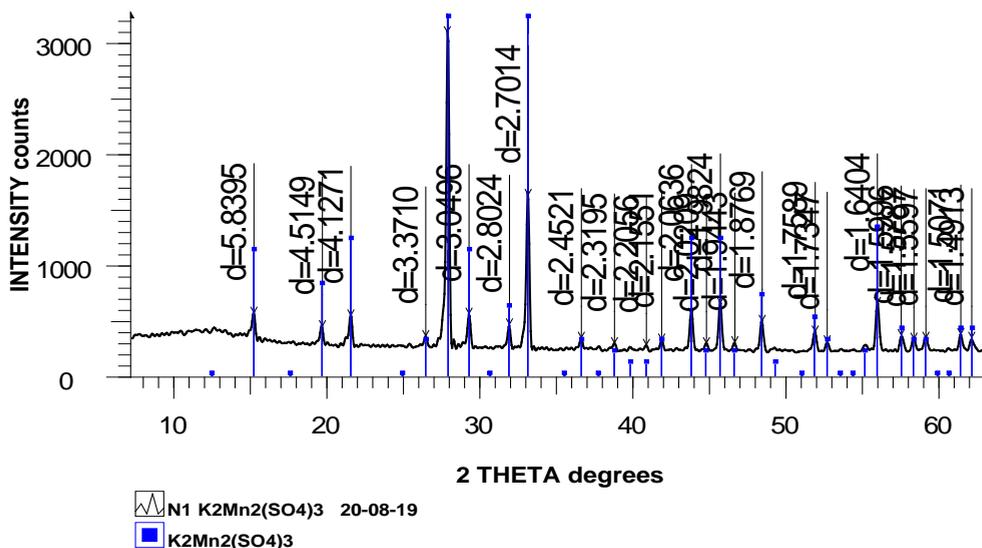


Рисунок 1 – Дифрактограмма полученного образца $K_2Mn_2(SO_4)_3$

Поскольку реакция идет в виде кристаллизации из раствора, соответственно в зависимости от условий кристаллизации возможно получение разных размеров кристаллов. В данном случае варьирование условий не происходило, и полученные кристаллы имели размеры, указанные на рисунке 2.

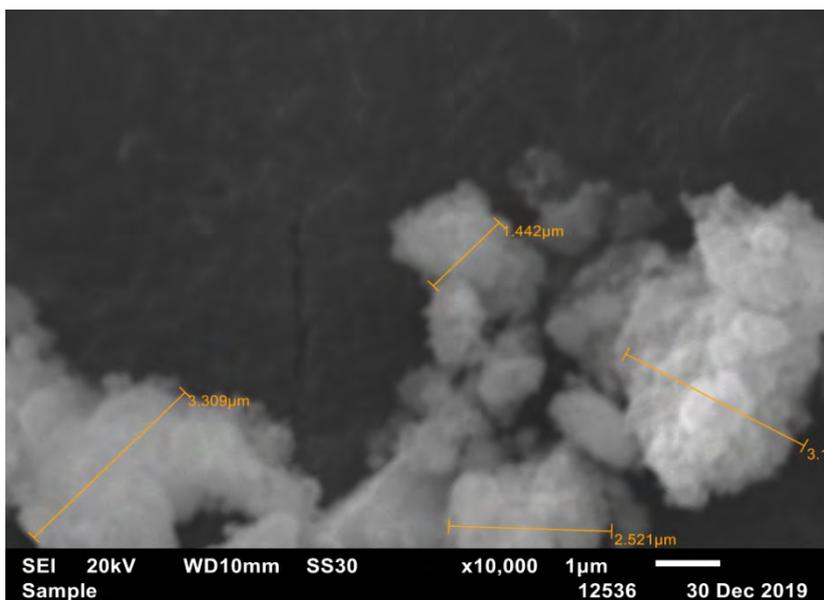
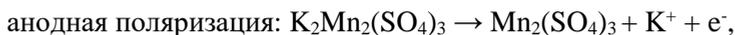


Рисунок 2 – Снимок сканирующей электронной микроскопии образца $K_2Mn_2(SO_4)_3$

Из рисунка 2 видно, что полученный образец состоит из агломератов, достигающих размеров в несколько микрон, что является достаточно крупным для использования материала в электрохимических измерениях, но в то же время достаточно мелким, учитывая условия кристаллизации. Целью электрохимических воздействий было, прежде всего, получения двойной соли сульфата натрия-марганца (II). В качестве исходной соли выступал синтезированный двойной сульфат калия-марганца (II) структуры лангбейнита. Основная задача состояла в том, чтобы, не нарушая структуры кристаллической решетки, произвести замену калия на натрий в этой структуре. Чтобы данная реакция произошла самопроизвольно и до конца необходимо, чтобы энергетическое состояние этой системы после замены с ионами натрия было ниже, чем в исходном состоянии. Судя по поведению которое наблюдается необходимо применение дополнительных условий. Для этого были предприняты попытки осуществления замены посредством электрохимической поляризации. Иными словами, при анодной поляризации предполагалось превращение материала под действием деинтеркаляции калия и сменой степени окисления марганца. Затем в катодном процессе на место деинтеркалировавшего калия интеркалировать натрий. Ниже представлены уравнения соответствующих реакций:



При этом сама по себе такая замена с формальной точки зрения не представляет никаких трудностей, однако речь идет о необходимости сохранения структуры лангбейнита, которая при замене одного катиона на другой может быть разрушена.

Из рисунка 3 в анодной области первого цикла видно четко выраженную волну, вероятно, относящуюся к деинтеркаляции катиона калия. Со временем это волна разглаживается и исчезает, что может свидетельствовать о том, что деинтеркаляция калия в какой-то степени осуществилась на первом цикле. В тоже время в катодной области видно начало волны, которая не доведена по потенциалу до конца, иными словами видно интеркаляцию катиона натрия. Естественно потенциалы интеркаляции натрия и калия отличаются между собой. Возможно, это связано с тем, что, судя по наблюдаемым значениям потенциалов, ионы натрия интеркалируются хуже, чем ионы калия.

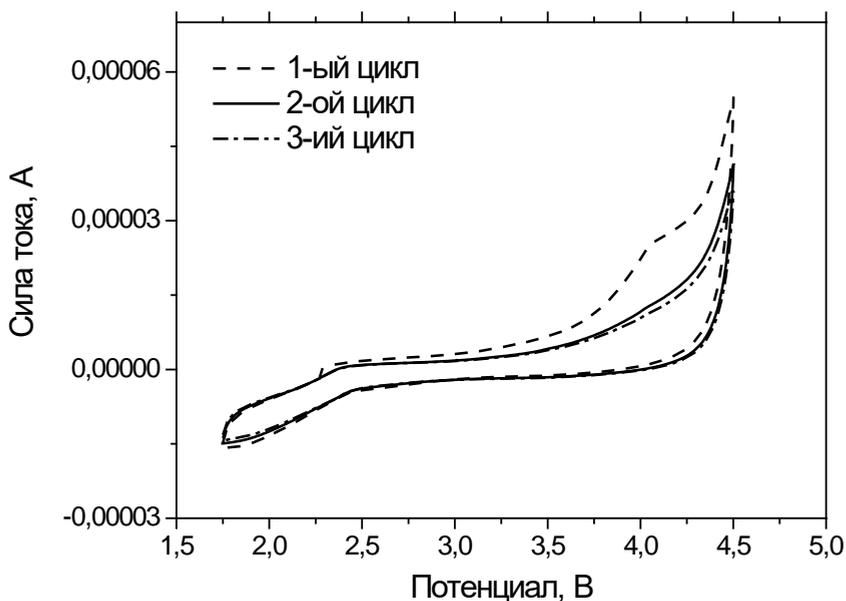


Рисунок 3 – Цикловольтамперограмма электрода на основе $K_2Mn_2(SO_4)_3$ (скорость развертки 0,5 мВ/с)

На рисунке 4 показана зарядно-разрядная кривая исследуемого материала. Данные были получены при токе 0,1Св интервале потенциалов от 2 до 4 В. Форма полученных кривых нестандартная прежде всего из-за того, процессы деинтеркаляции калия и интеркаляции натрия не были достигнуты, в виду установленных лимитов по потенциалу.

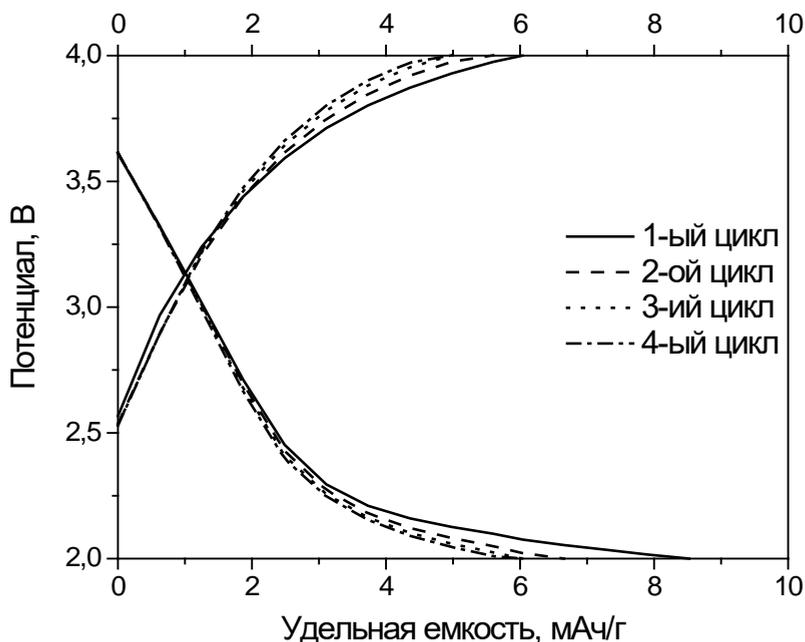


Рисунок 4 – Гальваностатические кривые заряда-разряда исследуемого материала $K_2Mn_2(SO_4)_3$ при токе 0,1С

Заключение. В данной работе был синтезирован материал структуры лангбейнита высокой чистоты, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Сканирующей электронной микроскопией было установлено, что в образце присутствуют агломераты размером несколько микрон. Была проведена попытка замены катионов калия на катионы натрия в данном материале посредством электрохимической поляризации, с целью дальнейшего использования его в качестве катодного материала для натрий-ионных батарей. Было установлено, что деинтеркаляция калия в некоторой степени происходит на первом цикле поляризации, тогда как интеркаляция ионов натрия в структуру осложнено и происходит в незначительной степени в рабочем окне потенциала.

Благодарность. Авторы статьи выражают свою благодарность Министерству науки и образования Республики Казахстан за оказание финансовой поддержки при выполнении данной работы (проект AP05131849).

ЛИТЕРАТУРА

[1] Дуань Б.Ф., Андебет Г.Т., Лиумин С., Йонганг В., Чуньшен В., Юньяо Х. Прогресс в создании водно-ионно-перезаряжаемых ионно-натриевых аккумуляторов // Перспективные энергетические материалы. – 2018. – 1703008. – С. 1-31.

- [2] Клод Д. Среди натриевых и натриево-ионных аккумуляторов: 50 лет исследований // Передовые энергетические материалы. – 2018. – 1703137. – С. 1-9.
- [3] Брайан Л.Е., Линда Ф.Н. Натриевые и натриево-ионные аккумуляторы // Современное мнение в области твердого тела и материаловедения. – 2012. – 16. – С. 168-177.
- [4] Дипан К., Даффорд В., Линда Ф.Н. Новая химия ионно-натриевых аккумуляторов для хранения электрохимической энергии // Прикладная химия. – 2015. – 54. – С. 2-20.
- [5] Ландер Л., Русе Г., Батук Д., Колин К., Алвес Д., КORTE Д., Жан-Мари Тараскон. Синтез, структура и электрохимические свойства К – на основе сульфатов $K_2M_2(SO_4)_3$ с $M = Fe$ и Cu // Неорганическая химия. – 2017. – 56. – С. 2013-2021.
- [6] Суамти А., Кахлауи М., Мохаммед Б., Диего Лозано-Горрин А., Чехими Д.Б.Х. Синтез, структурные и электрохимические свойства новой легированной иттербием керамики лангбейнита // Международная керамика. – 2017. – В. 43. – С. 0939-10947.
- [7] Сакаи А., Инагаки Т., Мориёси С., Ито К. Микро-комбинационное картирование фазового перехода в $K_2Mn_2(SO_4)_3$ // Сегнетоэлектрики. – 2002. – С. 27-32.
- [8] Девадранджан В., Салье Э. Фазовые переходы в лангбейнитах II: Рамановские спектроскопические исследования $K_2Cd_2(SO_4)_3$ // Физика и химия минералов. – 1986. – В. 13(1). – С. 25-30.
- [9] Земанн А., Земанн Дж. Кристаллическая структура лангбейнита $K_2Mg_2(SO_4)_3$ // Acta Crystallographica. – 1957. – Т. 10. – С. 409-413.
- [10] Трусов И.А., Дрисколл Л.Л., Мале Л.Л., Санджуан М.Л. Опера А., Слейгер П.Р. Синтез и структуры натрийсодержащих фаз лангбейнита $K_{2-x}Na_xMg_2(SO_4)_3$ // Журнал химии твердого тела. – 2019. – 276. – С. 37-46.

REFERENCES

- [1] Duan' B.F., Andebet G.T., Liumin S., Jonggang V., CHun'shen V., YUN"yao H. Progress v sozdaniivodno-ionno-perezaryazhaemykh ionno-natrievykh akkumulyatorov // Perspektivnyye energeticheskie materialy. 2018. 1703008. P. 1-31.
- [2] Klod D. Sredinatrievykh i natrievo-ionnykh akkumulyatorov: 50 let issledovaniy // Peredovye energeticheskie materialy. 2018. 1703137. P. 1-9.
- [3] Brajan L.E., Linda F.N. Natrievye i natrievo-ionnye akkumulyatory // Sovremennoemnenie v oblasti tverdogo tela i materialovedeniya. 2012. 16. P. 168-177.
- [4] Dipan K., Daffort V., Linda F.N. Novaya himiya ionno-natrievykh akkumulyatorov dlya hraneniya elektrokhimicheskoy energii // Obzory Angevandte. 2015. 54. P. 2-20.
- [5] Lander L., Ruse G., Batuk D., Kolin K., Alves D., Korte D., Zhan-Mari Taraskon. Sintez, struktura i elektrokhimicheskie svoystva K – na osnove sul'fatov $K_2M_2(SO_4)_3$ s $M = Fe$ i Cu // Neorganicheskaya himiya. 2017. 56. P. 2013-2021.
- [6] Suamti A., Kahlau M., Mohammed B., Diego Lozano-Gorri A., D.B.H. Chehimi. Sintez, strukturnye i elektrokhimicheskie svoystva novoy legirovannoy itterbiiem keramiki langbejnita // Mezhdunarodnaya keramika. 2017. Vol. 43. P. 0939-10947.
- [7] Sakai A., Inagaki T., Moriyosi S., Ito K. Mikro-kombinacionnoe kartirovanie fazovogo perekhoda v $K_2Mn_2(SO_4)_3$ // Segnetoelektriki. 2002. P. 27-32.
- [8] Devaradzhnan V., Sal'e E. Fazovye perekhody v langbejnitaх II: Ramanovskie spektroskopicheskie issledovaniya $K_2Cd_2(SO_4)_3$ // Fizika i himiya mineralov. 1986. Vol. 13(1). P. 25-30.
- [9] Zemann A., Zemann Dzh. Kristallicheskaya struktura langbejnita $K_2Mg_2(SO_4)_3$ // Acta Crystallographiya. 1957. Vol. 10. P. 409-413.
- [10] Trusov I.A., Driskoll L.L., Male L.L., Sandzhuan M.L. Orera A., Slejter P.R. Sintez i struktury natrijsoderzhashchih faz langbejnita $K_{2-x}Na_xMg_2(SO_4)_3$ // Zhurnal himii tverdogo tela. 2019. 276. P. 37-46.

Резюме

А. А. Щенетов, Я. С. Жигаленок, С. Т. Кохметова, А. К. Галеева, А. П. Курбатов

**НАТРИЙ-ИОНДЫ АККУМУЛЯТОРЛАР ҮШІН
ЛАНГБЕЙНИТ ҚҰРЫЛЫМЫ БАР КАТОД МАТЕРИАЛЫН ӘЗІРЛЕУ**

Жұмыстың мақсаты одан әрі натрий-ионды аккумуляторлардың катод материалы ретінде пайдалану үшін электрохимиялық поляризация жолымен лангбейнит құрылымы бар натрий марганецінің Қостұзыналу болып табылады. Бастапқы тұз ретінде лангбейнит құрылымының синтезделген Қоскалий сульфаты-марганец-сульфаты (II) болды. Негізгі міндет кристалды тордың құрылымын бұзбай калий натриймен алмастыру болды. Лангбейнит құрылымының жоғары таза материалы синтезделген, бұл рентгенофазалық талдау нәтижелерімен расталады. Сканерлейтін электрондық микроскопия үлгіде бірнеше микрон көлеміндегі бөлшектер бар екенін көрсетті. Калийдің деинтеркаляциясы белгілі бір дәрежеде поляризацияның бірінші циклында жүреді, ал натрий иондарының интеркаляциясы құрылымға күрделенеді және потенциалдың жұмыс терезесінде елеусіз дәрежеде жүреді. Осылайша, натрий-ионды аккумуляторлар үшін катод материалдарын әзірлеудің әлеуетті жаңа тәсілі қарастырылды.

Түйін сөздер: катод, электрохимиялық алмастыру, лангбейнит, натрийлі-ионды аккумуляторлар.

Summary

A.A. Shepetov, Ya.S. Zhigalyenok, S.T. Kokhmetova, A.K. Galeeva, A.P. Kurbatov

**DEVELOPMENT OF CATHODE MATERIAL
WITH LANGBEHNITE STRUCTURE FOR SODIUM-ION BATTERIES**

The aim of this work is to obtain a double salt of sodium manganese (II) sulfate with the structure of langbeinite through electrochemical polarization, for further use as a cathode material for sodium-ion batteries. The synthesized double potassium sulfate-manganese (II) sulfate of the langbeinite structure acted as the initial salt. The main task was to replace potassium with sodium without disturbing the structure of the crystal lattice. A material of high purity langbeinite structure was synthesized, which is confirmed by the results of x-ray phase analysis. Scanning electron microscopy showed that several microns in size were present in the sample. It was found that potassium deintercalation to some extent occurs on the first polarization cycle, while the intercalation of sodium ions into the structure is complicated and occurs to a small extent in the working window of the potential. Thus, a potentially new way of developing a cathode material for sodium-ion batteries was considered.

Keywords: cathode, electrochemical substitution, langbeinite, sodium-ion batteries.