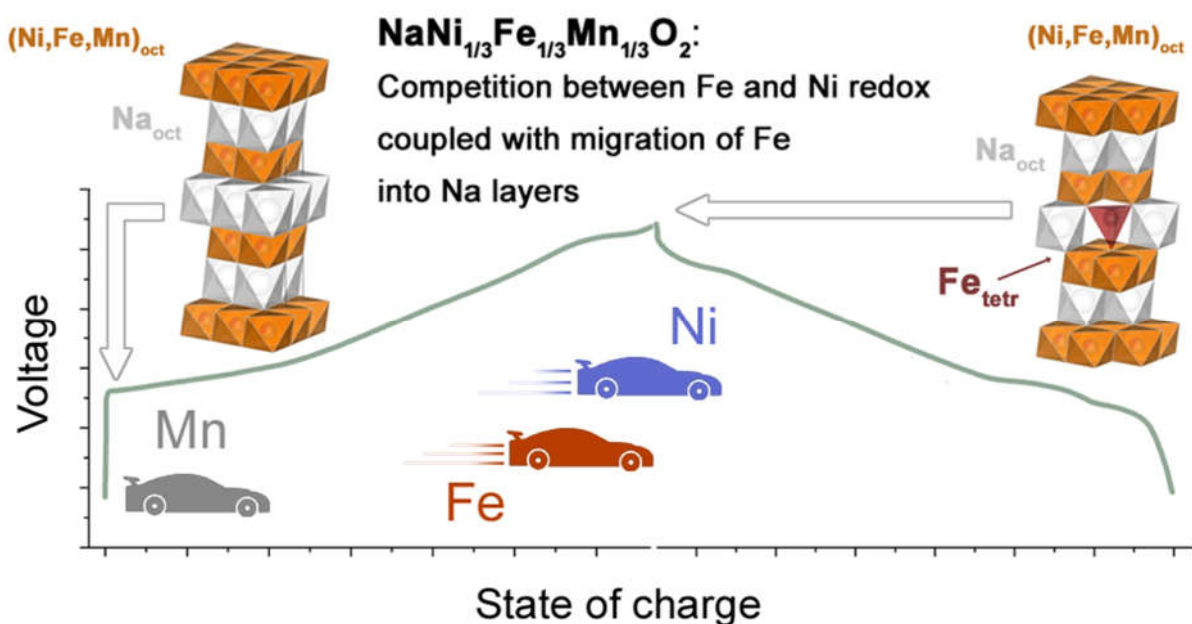


Оксиды $O3\text{-Na}(\text{Ni,Fe,Mn})\text{O}_2$ как катодные материалы натрий-ионных аккумуляторов

Слоистые оксиды NaMO_2 $O3$ -типа ($M =$ переходные металлы) являются основными кандидатами на роль катодных материалов в активно развивающейся технологии натрий-ионных аккумуляторов. Тем не менее, несмотря на многолетние исследования, оптимальный состав таких материалов до сих пор остается предметом дискуссий. В нашей работе исследовано влияние содержания Fe , Mn и Ni на фазовый состав, структуру, термическую стабильность и электрохимические свойства катодных материалов $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NFM111), $\text{NaNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ (NFM211), $\text{NaNi}_{0.25}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ (NFM121) и $\text{NaNi}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (NFM112). Все материалы демонстрируют одинаковую разрядную емкость ($125\text{--}131 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$) при заряде-разряде в диапазоне потенциалов $1,9\text{--}4,0 \text{ В}$ по сравнению с Na/Na^+ . Однако только образцы NFM111 и NFM112 демонстрируют минимальное увеличение сопротивления переноса заряда при циклировании и приемлемую термическую стабильность. Низкотемпературные эксперименты показали хорошее сохранение емкости электродного материала NFM111 с потерей емкости всего $\sim 20\%$ при понижении температуры от $+25$ до -30°C . Таким образом, оксид NFM111 демонстрирует сбалансированное сочетание электрохимических свойств и наряду с обогащенным марганцем составом может рассматриваться как хороший выбор для дальнейшей разработки катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов.

Кроме того, в ходе работы были изучены фазовые и зарядовые переходы в слоистом оксидном материале $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NFM111). С помощью комбинированных исследований методами порошковой рентгеновской дифракции, рентгеновской абсорбционной спектроскопии и мессбауэровской спектроскопии в режимах *operando* и *ex situ* мы выявили последовательность окислительно-восстановительных переходов во время заряда/разряда $O3\text{-NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. Полученные данные показывают, что, помимо окисления катионов никеля и железа до M^{+4} , часть железа переходит в состояние « $3+\delta$ » за счет быстрого электронного обмена $\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{4+} \leftrightarrow \text{Fe}^{4+\delta} + \text{Fe}^{3+}$. При охлаждении до 35 K этот процесс подавляется, и на спектрах появляется компонента, отвечающая катионам Fe^{4+} , мигрировавшим в тетраэдрические позиции. Очевидно, эта миграция приводит к деградации емкости при циклировании материала в широком окне потенциалов.



На основе результатов этого направления нашей работы подготовлены две публикации:

- 1) V. A. Shevchenko, I.S. Glazkova, D. A. Novichkov, I. Skvortsova, A. V. Sobolev, A. M. Abakumov, I. A. Presniakov, O. A. Drozhzhin, and E. V. Antipov, Competition between the Ni and Fe Redox in the O₃-NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Cathode Material for Na-Ion Batteries, *Chemistry of Materials* 2023 35 (10), 4015-4025. – **опубликована**
- 2) V. A. Shevchenko, A. I. Komayko, E. V. Sivenkova, R. R. Samigullin, I. A. Skvortsova, A. M. Abakumov, V. A. Nikitina, O. A. Drozhzhin, E. V. Antipov, Effect of Ni/Fe/Mn ratio on electrochemical properties of the O₃-NaNi_{1-x-y}Fe_xMn_yO₂ (x,y = 0.25, 0.5, 0.75) cathode materials for Na-ion batteries, *Journal of Power Sources* – **на рассмотрении (minor revision)**

Область наук: химия и науки о материалах