

«Сейфуллин окулары – 16: Жаңа формациядағы жастар ғылыми – Қазақстанның болашағы» атты халықаралық ғылыми-теориялық конференциясының материалдары = Материалы Международной научно-теоретической конференции «Сейфуллинские чтения – 16: Молодежная наука новой формации – будущее Казахстана». - 2020. - Т.1, Ч.3 - С.145-147

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИИ СИНТЕЗА НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗ ТВЕРДОГО РАСТВОРА НА ОСНОВЕ ФОСФАТА НАТРИЯ С ПЕРЕХОДЫМИ МЕТАЛЛАМИ

*Ускенбаев Д.Е.,
Накенова С.С.*

В настоящее время, среди химических источников тока, самое широкое практическое применение находят металл-ионные источники тока, которые используются, в основном, в автономных потребителях электрической энергии. В качестве электродных материалов применяются соли и оксиды щелочных металлов (Li, Na, K). Если, источники тока на основе Na, K начали только применять, то на основе источники на основе Li используются давно и ведутся различные направления исследования по повышению их характеристик [1-4]. Но, распространение в земной коре лития намного меньше, чем натрия и калий, поэтому источники тока на основе лития становятся дорогим. В связи с этим, в последнее время разностонные исследования ведутся по направлению создания источников тока на основе лития и калия. В данной работе приведены исследования по созданию материалов для положительного электрода химического источника тока на основе натрия.

Получение материалов катодного элемента составов $\text{Na}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ осуществлялись твердофазным методом с использованием различного типа солей катионов с двух этапным режимом термообработки: при температуре с предварительным отжигом $350-400^\circ\text{C}$ и $300-350^\circ\text{C}$, а также финишный отжиг $600-6300^\circ\text{C}$ и $400-450^\circ\text{C}$, соответственно.

Исходная шихта в стехиометрическом соотношении в количестве 5 грамм тщательно перемешивались на агатовой ступке и прессовались в гидростатическом прессе в таблетки размером 15 мм и толщиной 7 мм.

После образцы помещали в кварцевую трубку установленная в муфельную печь и предварительно отжигали в первом случае в слабо окислительной среде (воздухе) и во втором случае в инертной атмосфере в протоке аргона при температуре $350-400^\circ\text{C}$ в течение 5-6 часов. Затем образцы тщательно осуществлялись измельчение в агатовой ступке и прессовали порошки в таблетку диаметром 10 мм и толщиной 2 мм. После образцы отжигали также в первом случае в слабо окислительной среде (воздухе) и во втором случае в инертной атмосфере в протоке аргона при температуре $600-640^\circ\text{C}$ в течение 14-16 часов.

Для исследования влияния исходных химических реактивов на процесс формирования целевого материала были использованы следующие реактивы: карбонат натрия (Na_2CO_3) марки «ч.д.а.», гидрофосфат аммония ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) марки «ч.д.а.», триокись железа (Fe_2O_3) марки «ч.д.а.», железо металлический «Fe» марки «ч», нитрат кобальта ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) марки «ч.д.а.» и фторид аммония (NH_4F) марки «ч.д.а.», $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ марки «ч.д.а.». При этом установили, что при использовании металлического железа происходит трудная растворимость железа в составах при термообработке и часть железа остается нерастворимым и целевая фаза не полностью формируются. А при использовании соли железа, т.е. $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, образование целевой фазы происходит полностью и скорость межфазных реакции повышается.

Что касается атмосферы синтеза, то при синтезе в воздухе происходит окисление катионов, что приводит к частичному образованию оксидов металлов и керамика содержит многофазную систему. А при синтезе в нейтральной атмосфере, т.е. в потоке аргона, то образуются однофазная система и скорость образования целевого соединения повышается. Анализ дифрактограммы показывает, что в системе $\text{Na}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ образуются твердая фаза. С повышением содержания кобальта происходит постепенный переход от структуры Na_2FePO_4 к Na_2CoPO_4 (рис. 1).

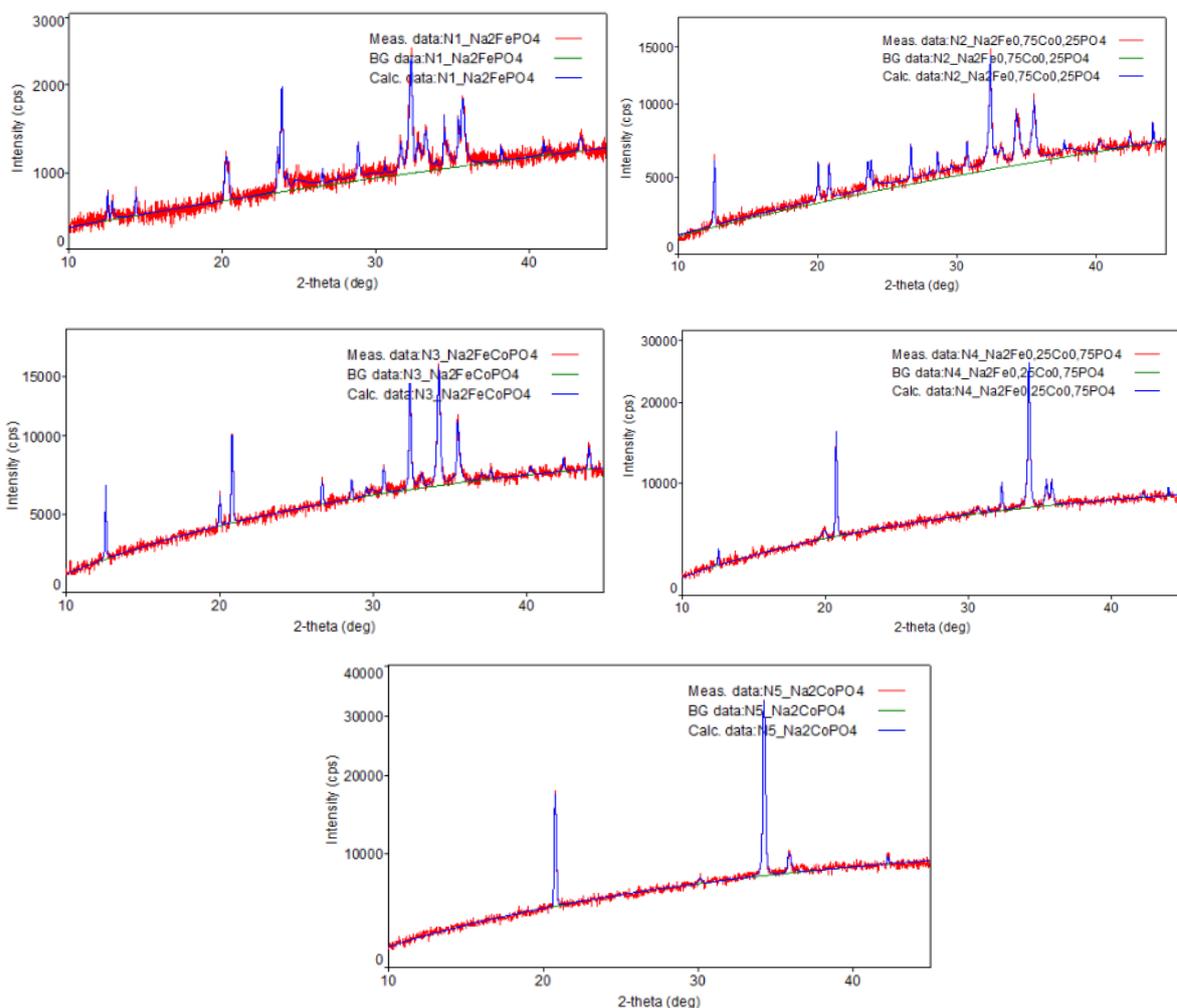


Рис. 1. Дифрактограммы твердого раствора $\text{Na}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ синтезированного в инертной атмосфере (в потоке аргона)

Список литературы

- 1 Liu Y, Zhou Y, Zhang J, Xia Y, Zhang S. Monoclinic phase $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$: synthesis, structure, and electrochemical performance as cathode material in sodium-ion batteries. ACS Sustain Chem Eng. - 2016.- № 5.- P. 1306–1314.
- 2 Rajagopalan R, Chen B, Zhang Z, Wu XL, Du Y, Huang Y, Li B, Zong Y, Wang J, Nam GH, Sindoro M, Dou SX, Liu HK, Zhang H. Improved reversibility of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ redox couple in sodium super ion conductor type $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ for sodium-ion batteries. Adv Mater. 2017. № 29. P. 1605694.
- 3 Kim H, Shakoor RA, Park C, Lim SY, Kim JS, Jo YN, Cho W, Miyasaka K, Kahraman R, Jung Y, Choi JW. $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ as a promising iron-based pyrophosphate cathode for sodium rechargeable batteries: a combined experimental and theoretical study. Adv Funct Mater.- 2013.- № 23.- P. 1147–1155.