**Синтез и исследование смешанного оксида Na2/3Ni1/3Mn2/3O2, допированного магнием как материала катода для натрий-ионного аккумулятора**

***Погиба А.А. 1,3, Захарченко Т.К.2,3***

*Студент, 4 курс бакалавриата*

*1Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия*

*2Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

*3Федеральный исследовательский центр химической физики РАН имени Н.Н. Семёнова, Москва, Россия*

*E-mail: pogibaaa@my.msu.ru*

Для развития альтернативных источников энергии необходимо развитие стационарных накопителей энергии. В качестве одного из экономически выгодных вариантов рассматриваются ячейки с распространённым и простым в добыче натрием. В связи с этим становится актуальным вопрос поиска материалов для натрий-ионных аккумуляторов. В качестве перспективного катодного материала рассматривается фаза Na2/3Ni1/3Mn2/3O2, демонстрирующая высокие показатели удельной электроёмкости, достигающие 173 мАч/г. Однако, в процессе циклирования ёмкость фазы значительно снижается из-за окислительно-восстановительных процессов, способствующих быстрой деградации структуры. Одним из предложенных методов решения проблемы является частичное замещение никеля на магний, который позволил бы стабилизировать данную структуру. Другой важной проблемой является поиск наиболее безопасных материалов, одним из критериев безопасности является высокая термическая устойчивость, которая не была исследована для фазы, рассматриваемой в данной работе.

В ходе работы был проведён твердофазный синтез образцов Na2/3Ni1/3-xMgxMn2/3O2 (x=0; 1/9; 1/6; 2/9). Фазовый состав образцов был подтверждён с помощью рентгенофазового анализа. На основе полученных веществ были изготовлены электроды путем нанесения катодной пасты, полученной в результате смешивания оксидной фазы с сажей и поливинилиденфторидом при растворении в N-метилпирролидоне. Для проведения электрохимических испытаний были собраны полуячейки с анодом из металлического натрия и раствором NaPF6 в 0.5 М пропиленкарбонате в качестве электролита. Длительное гальваностатическое циклирование продемонстрировало высокую устойчивость состава x=1/9 по сравнению с остальными рассматриваемыми составами от 2 до 4,35 В. При этом, для составов х=1/6, 2/9 не удалось получить значения, превышающие 90 мАч/г на первом цикле. При увеличении верхнего предела циклирования до 4.5 В были получены значения ёмкости в диапазоне от 120 до 135 мАч/г для всех рассматриваемых составов. Путём проведения РФА денатрированных электродов при заряде до 4.15, 4.35 и 4.5 В было установлено, что причиной низких значений ёмкости для высоко замещённых магнием материалов является отсутствие полиморфного перехода, который должен обеспечивать половину ёмкости для незамещённого магнием материала.

Помимо растворителей на основе карбонатов перспективными, особенно с точки зрения безопасности, считаются растворители на основе простых эфиров. Однако было обнаружено, что в 1М растворы NaPF6 и NaBF4 в диглиме и тетраглиме скорость падения емкости при циклировании в диапазоне от 2 до 4.35 В существенно выше, чем в ПК. При этом РФА электродов после гальваностатического циклирования против металлического натрия, указывает на то, что причиной снижения удельной ёмкости является именно разложение электролита, а не деградация кристаллической структуры катодного материала. ДСК с последующим рентгенофазовым анализом незаряженных катодных материалов продемонстрировали, стабильность всех материалов в незаряженном состоянии в диапазоне 50-450 оС. Для заряженных материалов с x=0, 1/9 была установлено, что они подвергаются термическому разложению при 275 оС.