



VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS
CHEMIJOS / GEOMOKSLŲ INSTITUTAS
NEORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA

Gytis Baranovas

Chemija

Magistro baigiamasis darbas

**BERLYNO MĖLYNOJO ANALOGŲ SINTEZĖ IR
NAUDOJIMAS VANDENINIŲ NATRIO JONŲ BATERIJŲ
KATODAMS**

Darbo vadovas
asist. dr. Jurgis Pilipavičius

(leidimas ginti, data, parašas)

Darbo įteikimo data _____
Registracijos Nr. _____

Vilnius 2022

TURINYS

ĮVADAS	2
ŽODYNAS	3
1. Literatūrinė apžvalga.....	4
1.1 Baterijos ir jų tipai	4
1.1.1 Pirminės baterijos	6
1.1.2 Antrinės baterijos.....	6
1.2 Natrio jonų baterijos ir jose naudojamos katodinės medžiagos.....	8
1.2.1 Elektrolitai natrio jonų baterijose	9
1.2.2 Katodai vandeninėse natrio jonų baterijose.....	10
1.2.3 PBA medžiagos kaip aktyviosios medžiagos natrio jonų baterijų katoduose	12
2. Eksperimento metodika.....	17
2.1 Naudotos medžiagos	17
2.2 Įranga (aparatura).....	17
2.3 Berlyno mėlynojo analogų sintezė.....	18
2.4 Elektrodo paruošimas	19
3. Rezultatai ir jų aptarimas.....	20
3.1 PBA sintezė ir fazinė analizė	20
3.2 PBA dalelių morfologijos charakterizavimas	26
3.3 Elektrocheminiai PBA katodo tyrimai.....	28
IŠVADOS.....	40
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	41
SANTRAUKA	46
SUMMARY	47

ĮVADAS

Elektros energijos generavimas ir jos kaupimas kiekvienais metais tampa vis svarbesnis tiek lokaliu, tiek globaliu mastu. Nuo 2008 metų prasidėjęs elektrocheminių sistemų populiarėjimas kitų elektros energijos kaupyklų atžvilgiu leido joms išvirtinti rinkoje ir dabar baterijos yra neatsiejama kasdienio gyvenimo dalis [1]. Dažniausiai naudojamos ličio jonų baterijos (LIB), nepaisant jų puikių elektrocheminių savybių, turi tam tikrų trūkumų. Vienas jų – naudojami gana brangūs ir reti elementai, tokie kaip litis ir kobaltas. Augantis LIB naudojimas lemia didesnius tiek ličio, tiek antrinių baterijose naudojamų metalų, tokių kaip kobaltas, poreikius pasaulyje [2]. Kita problema – organinių elektrolitų naudojimas, o tai taip pat didina baterijų kainą ir gali kelti pavojų tiek dirbantiems asmenims, tiek aplinkai, jei yra netinkamai eksploatuojamos [3]. Dėl šių priežasčių yra ieškoma alternatyvų dabar naudojamoms komercinėms baterijoms. Viena galimų alternatyvių sistemų – natriu paremtos vandeninės baterijos. Šios baterijos, lyginant su LIB, būtų tiek pigesnės, tiek saugesnės. Dėl šios priežasties yra aktyviai ieškomos medžiagos, galinčios atlikti katodo ir anodo funkciją natrio jonų baterijose (NIB).

Tiriant medžiagas, tinkančias būti NIB katodinėmis medžiagomis, pastebimas susidomėjimas medžiagomis, turinčiomis trimatį karkasą, pro kurį natrio jonai galėtų judėti lengviau, taip gerinant bendrą baterijos joninį laidumą. Vienos tokių medžiagų – 3D karkasu pasižymintys Berlyno mėlynojo (angl. *Prussian Blue*) analogai (PBA). Šių medžiagų tyrimai parodė gerą elektrocheminį aktyvumą, o jų sintezės paprastumas bei pirmtakų kaina padaro PBA viena patraukliausių medžiagų elektrodų gamybai natrio jonų baterijose [4]. Dauguma PBA tipo medžiagų, pasižyminčių puikiomis elektrocheminėmis savybėmis, yra naudojamos organinėse natrio jonų baterijose, tačiau tos pačios medžiagos galėtų būti naudojamos ir vandeninėse baterijose. Tokios sistemos – tai geležimi, variu ir manganu paremti Berlyno mėlynojo analogai, išsiskiriantis savo savybėmis organiniuose elektrolituose, tačiau palyginti mažai išanalizuoti pritaikymui vandeninėse NIB [5–7].

Todėl šio darbo tikslas yra ištirti Fe, Cu ir Mn savo sudėtyje turinčias PBA medžiagas ir įvertinti jomis paremtų katodų veikimą vandeninėse natrio jonų baterijose.

Darbo uždaviniai:

1. Susintetinti Fe, Cu ir Mn savo sudėtyje turinčias PBA ir ištirti susintetintų medžiagų fazinę sudėtį.
2. Ištirti skirtingos sudėties PBA morfologiją ir dalelių dydį naudojantis SEM.
3. Suformuoti skirtingos sudėties PBA elektrodus, ištirti ir palyginti jų elektrochemines savybes.

ŽODYNAS

LIB – (angl. Li-ion batteries) Ličio jonų baterijos

NIB – (angl. Na-ion batteries) Natrio jonų baterijos

PB – (angl. Prussian blue) Berlyno mėlynasis

PBA – (angl. Prussian blue analog) Berlyno mėlynojo analogas

FeHCF – Geležies heksacianoferatas

CuHCF – Vario heksacianoferatas

MnHCF – Mangano heksacianoferatas

LCO – Ličio kobalto oksido baterija

EW – (angl. electrochemical window) Elektrocheminis langas

EC – Etilenkarbonatas

PC – Propilenkarbonatas

SCE – (angl. saturated calomel electrode) Prisotintas kalomelio elektrodas

NASICON – (angl. Na super ionic conductor) Natrio superjoninis laidininkas

PVDF – Polivinilideno fluoridas

NMP – N-metil-2-pirolidonas

HMDS – Bis(trimetilsilil)aminas

XRD – (angl. X-ray diffraction) Rentgeno spindulių difrakcija

SEM – (angl. scanning electron microscope) Skenuojantis elektroninis mikroskopas

CV – Ciklinė voltamperometrija

AM – Aktyvioji medžiaga

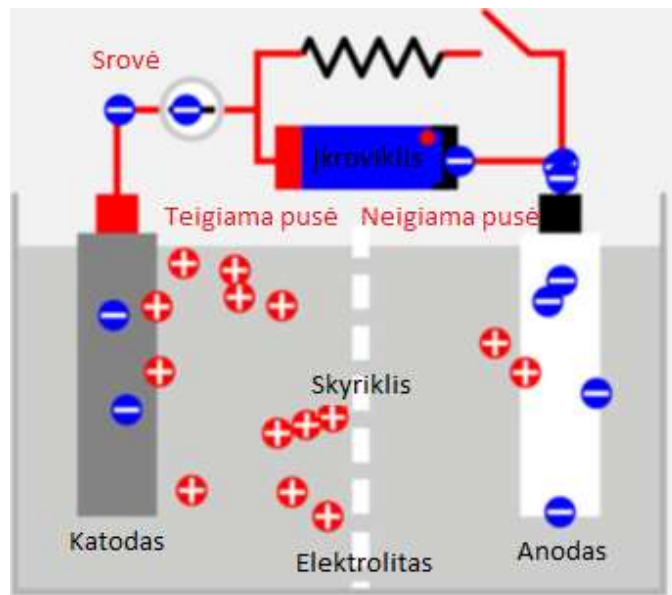
SEI – (angl. solid electrolyte interphase) Kieto elektrolito tarpfazė

1. LITERATŪRINĖ APŽVALGA

1.1 Baterijos ir jų tipai

Nuo pat baterijos koncepto atsiradimo prieš maždaug 200 metų ji pradėjo sulaukti vis didesnio dėmesio mokslinėje bendruomenėje bei ilgainiui visame pasaulyje ir šiomis dienomis tai yra ko gero dažniausiai sutinkamas bei plačiausiai naudojamas energijos kaupimo prietaisas. Šis prietaisas – tai elektrocheminė sistema, leidžianti kaupti elektros energiją cheminės reakcijos pagalba. Didžiuliui baterijų paplitimui pasauliniu mastu įtaką padarė šių prietaisų eksploatavimo paprastumas, galimybė elektrochemines celes jungti į sudėtinę bateriją, kuomet jungiant atskiras celes lygiagrečiai ir nuosekliai atitinkamai didinama baterijos talpa ir įtampa, taip gaminant skirtingų dydžių baterijas, galimybė rintis tarp daugkartinio panaudojimo ir vienkartinio panaudojimo baterijų bei galimybė panaudoti sukauptą energiją vos prijungus prietaisą [8]. Dėl savo savybių per kelis dešimtmečius nuo pirmųjų komercinių baterijų atsiradimo jų naudojimas išplito iki tokių mastų, kad dabar kiekvienuose namuose galima sutikti jų pradėdant nuo nedidelių prietaisų, tokių kaip telefonai ar laikrodžiai ir baigiant elektromobilių baterijomis. Pasaulinėje energijos kaupimo rinkoje baterijos taip pat užima svarbia vietą, kaip sąlyginai trumpos trukmės (1 - 4 valandų), plataus galios ruožo (nuo 1 kW iki 100+ MW) energijos kaupyklos, kurių efektyvumas tarp iškrovimo ir įkrovimo plačiausiai naudojamose sistemose yra 81 – 87 % [1].

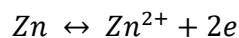
Baterija kaip prietaisas yra elektrocheminė celė arba celių, sujungtų tarpusavyje, visuma. Elektros energijos kaupimas baterijoje vyksta konversijos principu, tai yra netiesioginis elektros energijos kaupimas, kuomet panaudojama vykstančios cheminės reakcijos metu išsiskyrusi energija. Vykstanti reakcija yra oksidacijos redukcijos reakcija, kurios metu vyksta elektronų judėjimas iš vienos medžiagos į kitą per elektros grandinę [9]. Priklausomai nuo naudojamų medžiagų elektrocheminėje celėje procesas gali būti negrįžtamas arba grįžtamas. Elektrocheminė celė įprastai yra sudaryta iš katodo arba teigiamo elektrodo, anodo arba neigiamo elektrodo, elektrolito, skyriklio bei celės. Principinė baterijoje esančios celės schema pateikta 1 paveiksle [10]. Celėje esantis katodas ir anodas yra elektrodai, tarp kurių vyksta krūvio migracija vykstant oksidacijos redukcijos reakcijai. Vykstant celės iškrovimui, prie anodo vyksta oksidacijos reakcija, prie katodo – redukcijos. Vykstant pakrovimui, prie elektrodų vyksta priešingi procesai, tai yra prie anodo – redukcija, prie katodo – oksidacija. Praktikoje anodu stengiamasi parinkti tokias medžiagas, kurios veiktų kaip geras reduktorius, pasižymėtų aukštu kuloniniu našumu, stabilumu ir laidumu. Renkantis katodą svarbu, kad jis būtų geras oksidatorius, būtų stabilus kontakte su elektrolitu bei pasižymėtų tinkama darbine įtampa. Celė yra užpildoma elektrolitu, kuris suteikia netiesioginį kontaktą tarp katodo ir anodo. Elektrolitas turi būti geras joninis laidininkas, bet prastas elektroninis laidininkas, siekiant išvengti vidinio trumpo jungimo celėje. Katodas su anodu celės viduje taip pat negali liestis fiziškai dėl vidinio trumpo jungimo pavojaus. Kad to būtų išvengta naudojami skyrikliai – membranos, kurios fiziškai izoluoja elektrodus, tačiau pralaidžios jonams ir elektrolitui, taip sukuriant celėje norimą joninį laidumą.



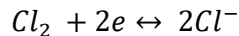
1 pav. Principinė baterijos schema [10].

Jei tariame, kad turime Zn/Cl₂ celę, vykstantys procesai gali būti reprezentuoti taip:

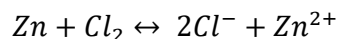
Prie anodo:



Prie katodo:



Suminė reakcija:



Baterijos charakterizuojamos pagal įvairias savybes, tačiau nepriklausomai nuo baterijos tipo bendrosios charakteristikos yra baterijos teorinė įtampa, specifinė talpa, energijos tankis, galios tankis, temperatūrinis veikimo ruožas [9,11,12]. Baterijos teorinė įtampa priklauso nuo katodo ir anodo standartinių potencialų. Dėl varžos praktikoje gaunama įtampa yra visuomet mažesnė už teorinę. Specifinė talpa nusako, kiek elektros krūvio gali sukaupti elektrochemiškai aktyvi medžiaga. Energijos tankis nusako, kiek energijos yra tam tikrame aktyvios elektrodo medžiagos tūrio vienetė. Galios tankis nusako, kiek galio yra tam tikrame aktyvios elektrodo medžiagos tūrio vienetė. Temperatūrinis veikimo ruožas yra tam tikra temperatūrinė imtis, kurioje baterija gali efektyviai veikti.

Pagrindinė baterijos charakteristika yra elektrocheminės reakcijos tipas, pagal kurį baterijos skirstomos į pirmines ir antrines baterijas. Taip pat svarbi baterijas skiriantis aspektas yra jose naudojamas elektrolitas.

1.1.1 Pirminės baterijos

Pirminės baterijos – tai tokios baterijos, kurių elektrocheminė reakcija nėra grįžtama. Šio tipo baterijos gali būti tik iškraunamos ir negali būti panaudojamos pakartotinai. Istoriskai šios baterijos pavyzdys galėtų būti sausos celės pagal Leclanche elementas [12]. Sausa celė – tai tokia elektrocheminė celė, kurios elektrolitas yra laikomas gelyje, absorbuotas į kitas medžiagas arba kaip kietas elektrolitas, taip siekiant eliminuoti elektrolito išsiliejimo iš celės riziką. Pirminės baterijos buvo sukurtos anksčiausiai ir, nors jų naudojimas bėgant metams vis mažėja, siekiant pereiti prie pakartotinai panaudojamų elektros energijos saugojimo sistemų, šios baterijos vis dar randa savo panaudojimo nišą. Lyginant su antrinėmis baterijomis, pirminės baterijos pasižymi didesniu energijos tankiu, ilgesniu galiojimo laikas, platesnėmis temperatūrinėmis ribomis. Dėl šių savybių pirminės baterijos vis dar naudojamos kasdiniuose prietaisuose, tokiuose kaip nešiojamos vaizdo kameros ar laikrodžiai [13]. Taip pat pirminės baterijos naudojamos ir karybos, aviacijos bei medicinos srityse [14]. Iš kitos pusės, kadangi pirminės baterijos yra vis mažiau tiriamos, o jose naudojamos medžiagos šio tipo baterijas potencialiai pavojingesnės nei įprastines antrinės baterijas, nepaisant taikomų saugumo reikalavimų [3].

Kaip jau minėta, viena pirmųjų pirminių baterijų buvo Leclanche celė [12]. Ši baterija pasižymėjo 1,5 V įtampa, tačiau iškraunant bateriją skirtingu greičiu sudarydavo sąlygas natūraliems degradacijos procesams baterijos viduje neleisti išnaudoti pilnos baterijos talpos. Šarminės MnO_2 baterijos, taip pat turinčios 1,5 V įtampą, istoriskai buvo Leclanche celės alternatyva, pasižyminti tiek geresniu efektyvumu, tiek ilgesne galiojimo trukme, tačiau buvo gerokai brangesnės.

Tuo tarpu šiomis dienoms populiarios kitokios pirminių baterijų sistemos. Viena jų – pirminės metalo – oro baterijos [15]. Zn – oro, Al – oro ir Mg – oro vandeninės baterijos yra kone plačiausiai tiriamos tokio tipo baterijos dėl kainos ir saugumo privalumų lyginant su nevandeninėmis alternatyvomis, išlaikant palyginti aukštą energijos tankį, mažą savaiminį išsikrovimą bei ilgą tarnavimo trukmę.

Taip pat populiarios ir ličiu paremtos pirminės baterijos [12]. Šiose sistemose metalinis litis, kuris yra patrauklus dėl savo masės ir didžiausio standartinio potencialo iš visų metalų, atlieka anodo funkciją. Populiariausios šio tipo baterijos yra ličio – mangano oksido ($LiMnO_2$) baterijos, dažnai naudojamos dėl palyginti mažos kainos. Kita dažnai sutinkama šio tipo baterija yra ličio – sieros dioksido ($LiSO_2$) baterijos. Jos pasižymi dideliu energijos tankiu (iki 330 Wh/kg), 2,8 V įtampa ir plačiomis temperatūrinėmis veikimo ribomis (219 – 344 K), ir dėl šių savybių yra dažnai eksploatuojamos karo industrijoje. Žemesnėse temperatūrose ir didesniuose iškrovimo greičiuose ši baterija veikia geriau, nei $LiMnO_2$ baterija, tačiau kainuoja kur kas brangiau. Dar viena industrijoje naudojama ličio baterija yra ličio – tiolino chlorido ($LiSOCl_2$) arba LTC baterija, pasižyminti didžiuliu energijos tankiu (virš 500Wh/kg), labai didelėmis temperatūrinio veikimo ribomis ir talpa, gerokai viršijančia ličio jonų baterijas, tačiau šio tipo baterija reikalauja patyrusio asmens norint ją eksploatuoti [12,16]. Nepaisant šių pirminių ličio baterijų sistemų privalumų, būtent šios baterijos susilaukia daugiausia kritikos dėl jų potencialaus pavojaus tiek naudojimo, tiek transportavimo ar laikymo metu [3].

1.1.2 Antrinės baterijos

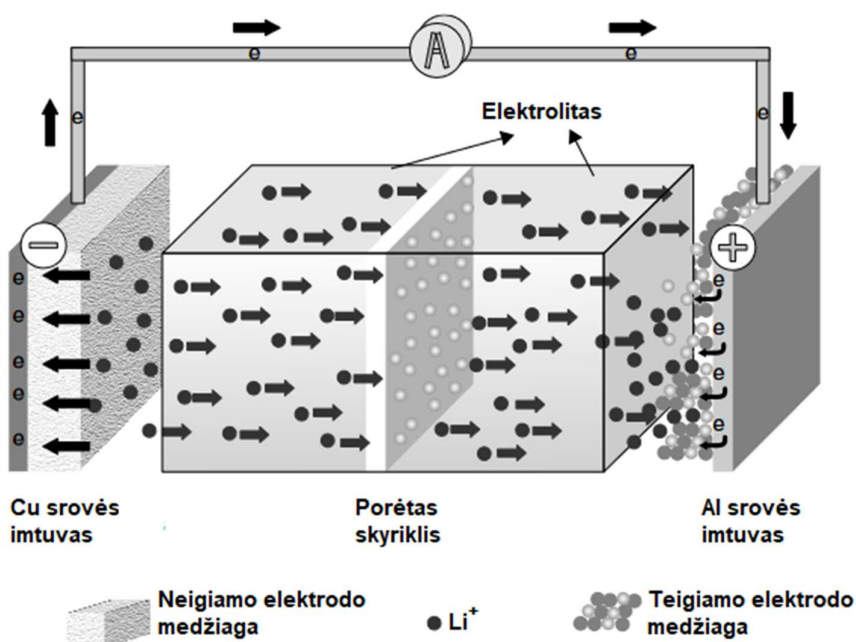
Antrinės baterijos – modernesnė pirminės baterijos alternatyva, pasižyminti galimybe būti panaudota pakartotinai. Taip galima padaryti dėl baterijoje naudojamų medžiagų pagaminant tokią sistemą, kurios elektrocheminė reakcija yra grįžtama, taip atkuriant pradines medžiagų būsenas.

Baterijos pakrovimas vyksta bateriją veikiant išorine įtampa. Taip pat, lyginant su pirminėmis baterijomis, antrinės baterijos turi papildomų charakteristikų. Tos charakteristikos yra kuloninis efektyvumas, ciklavimo (C) greitis, įkrovimo būseną ir baterijos gyvavimo būseną [17]. Kuloninis efektyvumas parodo, kaip efektyviai baterijos elektronai perneša krūvį ir yra nusakomas santykių tarp krūvio, palikusio bateriją iškrovos metu, ir krūvio, patekusio į bateriją įkrovos metu. C greitis apibrėžia krovimo greitį. 1 C reiškia, kad baterija įkraunama nuo 0 % iki 100 % (arba pilnas ciklas) per 1 valandą. Baterijoje esantis elektros krūvio kiekis yra išreiškiamas įkrovimo būsenos sąvoka. Gyvavimo būseną yra matmuo, nusakantis, kiek talpos baterija neteko po naudojimo lyginant su niekada nenaudota nauja baterija. Šis matmuo yra skirtingas esant skirtingiems C krovimo greičiams ir dažnai siejamas su ciklavimo stabilumu. Ciklavimo stabilumas yra baterijos ciklų skaičius, per kurį baterija išlaiko naudojimui tinkamą talpą. Šiomis dienomis būtent antrinės baterijos yra dažniau naudojamos kasdieninėje veikloje. Taip yra dėl šių baterijų suteikiamos galimybės panaudoti jas pakartotinai, suteikiant galimybę gaminti prietaisus, reikalaujančius mažiau priežiūros iš vartotojų pusės, ir patogesnius pramonėje reikalingam elektros energijos kaupimui [1,18,19]. Be to, didelis antrinių baterijų pliusas yra jų generuojamas mažas bendras atliekų kiekis lyginant su pirminėmis baterijomis [19].

Istoriškai viena pirmųjų sėkmingų antrinių baterijų, naudojamų ir tobulinamų net šiomis dienomis, yra švino – rūgšties baterija, sukurta dar 1859 metais [10,12,17,20]. Bateriją sudaro porėto, kempinę primenančio švino katodas, švino dioksido PbO_2 anodas, skyriklio ir vandeninis sieros rūgšties elektrolitas. Švino – rūgšties baterijos efektyvumas nežymiai priklauso nuo temperatūros ir svyruoja tarp 75 % - 85 %. Baterijos pagrindiniai privalumai yra patvarumas, maža kaina, mažas katodo tirpumas elektrolite. Pagrindinės problemos susijusios su šių baterijų sistemų naudojimu yra jų limituotas energijos tankis ($<70 - 80 \text{ Wh/kg}$), didelė baterijos masė, pastebimas savaiminis išsikrovimas ir elektrodų sulfatacija laikant bateriją iškrautoje būsenoje. Nepaisant švino – rūgšties baterijos trūkumų, jos vis tiek plačiai naudojamos kaip transporto priemonių akumulatoriai bei nepertraukiamo veikimo (UPS) sistemose.

Kita didelė grupė antrinių baterijų sistemų yra nikelio baterijos. Visos šio tipo baterijos pasižymi nikelio paremtu katodu bei šarminiu elektrolitu. Nikelio kadmio (NiCd) baterijos yra sudarytos iš $Ni(OH)_2$ katodo, kadmio anodo ir KOH elektrolito [10,12,17,20]. Išrastos XIX amžiaus pabaigoje, šios baterijos buvo švino – rūgšties baterijų patobulinimas antrinių baterijų srityje tiek dėl savo dvigubai didesnių energijos tankių bei geresnio veikimo žemesnėse temperatūrose. Kadangi KOH elektrolitas veikia tik kaip joninis laidininkas ir neatlieka esminio vaidmens elektrocheminėje reakcijoje, tai leido sumažinti naudojamo elektrolito kiekį, gaminti lengvesnes baterijas ir taip panaudoti jas kaip vieną pirmųjų elektros energijos šaltinių nešiojamiems prietaisams. Nepaisant to, šiomis dienomis NiCd baterijos naudojamos palyginti mažai, kadangi jau yra pigesnių alternatyvų, pasižyminčių panašiu arba geresniu energijos tankiu, bei dėl neigiamo kadmio poveikio aplinkai, kai šias baterijas tenka utilizuoti [19]. Nikelio metalo hidrido (NiMH) baterijos yra NiCd baterijų patobulinimas, kai kadmio anodas yra pakeičiamas metalu arba metalų lydinio hidridu [10,17,20]. Taip išsprendžiamos su kadmiu susijusios problemos ir dar labiau padidintas energijos tankis. Dėl šių priežasčių NiMH baterijos yra aktyviai naudojamos iki pat šių dienų. Taip pat palyginti populiarios yra nikelio geležies (NiFe), nikelio cinko (NiZn) ir nikelio vandenilio (NiH_2) sistemos, tačiau jos niekada nebuvo naudojamos tiek, kiek jau minėtos NiCd ir NiMH. Taip pat svarbu išskirti ir bendrą nikelio baterijų trūkumą - „atminties“ efektą [17]. Šis efektas pasireiškia efektyvios talpos praradimu, jei baterija yra iškraunama nepilnai. Dėl šios savybės, nepaisant nikelio baterijų privalumų, jos antrinių baterijų rinkoje lyderiavo palyginti neilgai.

Svarbiausias antrinių baterijų tipas, sutinkamas plačiausiai kasdieniniame gyvenime, yra ličio jonų baterijos (LIB). Jas sudaro anglinis anodas, ličio metalo oksido katodas ir organinis elektrolitas su ištirpinta ličio druska [17,21,22] (2 pav). Anodu dažniausiai naudojamas grafitas su interkaluotu ličiu Li_xC . Katode naudojamas medžiagas galima suskirstyti į tris grupes: sluoksniuotus oksidus (pavyzdžiui ličio kobalto oksidas $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ arba LCO), polianijonus (ličio geležies fosfatas LiFePO_4 arba LFP) arba špinelius (ličio mangano oksidas LiMn_2O_4) [18]. Elektrolitu dažniausiai naudojamos ličio druskos: LiClO_4 , LiBF_4 ir LiPF_6 [23]. LIB veikimas gali būti detaliau nupasakotas per plačiai naudojamos LCO baterijos pavyzdį. LCO baterijoje naudojamas jau minėtas grafitinis anodas su interkaluotu ličiu Li_xC . Kaip katodo aktyvioji medžiaga naudojamas $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$. LCO baterijos elektrolitas – LiPF_6 , ištirpintas organiniame tirpiklyje, o elektrolitai atskirti polietileno mikroporėtos membranos skyriklio. Baterijos veikimas paremtas Li^+ jonų migracija tarp elektrodų. LIB pasižymi maža savaimine iškrova, dideliu energijos tankiu ir labai mažu „atminties“ efektu. Dėl šių savybių ji yra naudojama kaip viena geriausių antrinių baterijų sistemų šiuo metu.



2 pav. Ličio jonų baterijos schema [22].

1.2 Natrio jonų baterijos ir jose naudojamos katodinėse medžiagos

Dėl augančio baterijų poreikio ir vis dažniau girdimų ličio jonų baterijų problemų, ieškoma alternatyvų, galinčių pakeisti LIB. Viena galimų alternatyvų – natrio jonų baterijos (NIB). Stebint pasauliniu mastu atliekamų baterijų tyrimų duomenis, yra matomas aiškus NIB išpopuliarėjimas. Pastarąjį dešimtmetį matomas mokslinių publikacijų, susijusių su natrio jonų baterijomis, padaugėjimas ir didžioji šių tyrimų dalis yra susijusi su aktyviųjų elektrodų medžiagų paieškomis arba savybių gerinimu [24,25]. Taip pat galima pastebėti, kad katodo aktyviųjų medžiagų tyrimų yra atliekama daugiau, nei anodo aktyviųjų medžiagų, kas yra susiję su ličiu paremtų katodų, naudojamų LIB, efektyvumu. Natriis yra mažiau retas elementas, lyginant su ličiu, kas daro stiprią įtaką galutinei produkto kainai [26]. Elektrochemiškai natrio redokso potencialas nuo ličio skiriasi tik 0,3 V, o molinė masė ir jono skersmuo yra didesni, todėl natrio jonų transportas yra sudėtingesnis nei ličio [26,27]. Dėl šių savybių NIB pasižymi mažesne galia ir energijos tankiu, lyginant su LIB. Nepaisant

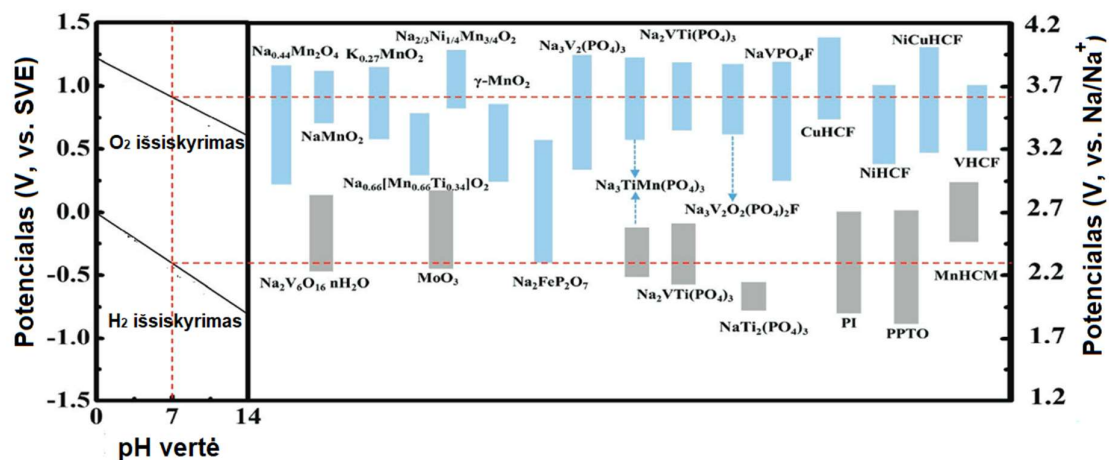
to, natrio jonų baterijų privalumai vis tiek yra gera alternatyva dabar baterijų rinkoje dominuojančioms ličio jonų baterijoms. Tolesniuose poskyriuose yra detaliau aptariama natrio jonų baterijų elektrochemija ir aprašyti šių baterijų pavyzdžiai.

1.2.1 Elektrolitai natrio jonų baterijose

Siekiant sukurti efektyviai veikiančią ir saugią bateriją, jose naudojami elektrolitai tampa vis dažnesniu tyrimų objektu. Elektrolito veikimas dažnai apibūdinamas elektrocheminiu langu (EW). Elektrocheminis langas yra įtampos ruožas, kuriame elektrolitas nėra nei oksiduojamas, nei redukuojamas [28]. Nors EW yra laikomas elektrolito savybe, jis priklauso ir nuo galimo sistemos užterštumo.

Organiniai tirpikliai elektrolituose yra populiarūs dėl jų naudojimo LIB. Priklausomai nuo kitų naudojamų sistemos elementų, elektrolitas pasirenkamas taip kad tenkintų tokius reikalavimus, kaip cheminis inertiškumas baterijos aktyvių komponentų atžvilgiu, terminis stabilumas, platus elektrocheminis langas, aukštas joninis laidumas, mažas elektroninis laidumas [25,29]. Pagal įprastai naudojamus tirpiklius elektrolitai skirstomi į dideles grupes – karbonato esteriais paremti elektrolitai ir eteriu paremti elektrolitai. Karbonato esterių grupės elektrolitai sutinkami dažniau dėl jų naudojimo LIB. Ličio jonų baterijose naudojami cikliniai organiniai karbonatai, tokie kaip etilenkarbonatas (EC) ir propilenkarbonatas (PC), laikomi ir ir vienais geriausių tirpiklių NIB organiniams elektrolitams. Taip yra dėl jų savybių - didelių dielektrinių konstantų ir mažo lakumo lyginant su kitais organiniais tirpikliais. Taip pat dažnai naudojami ir linijiniai organiniai karbonatai – etilmetilkarbonatas (EMC), dimetilkarbonatas (DMC) ir dietilkarbonatas (DEC). Pagal Bommier ir kitų atlikta analizę, pastaruojų metu populiariausios tirpiklių kombinacijos yra EC:DEC, EC:PC ir EC:DMC [30]. Tuo tarpu natrio druskomis organiniuose elektrolituose paprastai naudojama NaClO_4 , kiek rečiau NaPF_6 , NaCF_3SO_3 , NaTFS [25]. Organinių elektrolitų privalumas vandeninių elektrolitų atžvilgiu yra jų gerokai didesnis elektrocheminis langas, siekiantis 3 – 4,5 V ir galimybė naudoti tokias elektrodų aktyvias medžiagas, kurios yra tirpios vandenyje [28]. Tačiau šiomis dienomis vis daugiau kalbama apie švaresnę ir aplinkai saugesnę baterijų technologiją, o šio tipo elektrolitus mato kaip potencialų pavojų tiek žmonėms, tiek aplinkai [3].

Vandeniniai elektrolitai tampa vis dažnesne mokslinių tyrimų tema dėl jų kainos, saugumo ir ekologiškumo. Dėl NIB elektroduose naudojamų medžiagų ir vandeninių tirpiklių privalumų šio tipo baterijos laikomos vienais geriausių didelio masto elektros energijos kaupimo sistemų [29]. Natrio jonų baterijose šio tipo elektrolito veikimas yra limituojamas palyginti mažo elektrocheminio lango, siekiančio 1 – 1,5 V. Taip pat reikia įvardinti, kad vandeninių elektrolitų EW yra veikiamas tirpiklio pH, todėl priklausomai nuo naudojamos elektrodų sistemos pH gali būti keičiamas norint tą sistemą išnaudoti pilnai (3 pav.). Kaip druskos vandeniniuose NIB elektrolituose įprastai naudojami Na_2SO_4 , NaClO_4 , kiek rečiau – NaNO_3 [25,31]. Taip pat ieškoma šių sistemų patobulinimų, siekiant apeiti mažo elektrocheminio lango ir kitas problemas. Vienas tokių patobulinimų – „vandens druskoje“ elektrolito metodas, paremtas kieto elektrolito principu, kurį naudojant Xu ir kitiems pavyko NaCF_3SO_3 elektrolito sistemoje pasiekti 2,5 V dydžio elektrocheminį langą [32].



3 pav. Vandens elektrocheminis langas prie skirtingų pH ir vandeninių NIB elektrodų aktyviųjų medžiagų redokso potencialai [31].

Taip pat NIB elektrolitais gali būti ir kitokios sistemos, pavyzdžiui kietafaziai elektrolitai arba geliniai polimerų elektrolitai [25,29]. Nors šios elektrolitų sistemos pradeda populiarėti, organiniai ir vandeniniai elektrolitai NIB vis dar užima svarbiausią dalį tiek mokslinių tyrimų, tiek realaus pramoninio pritaikymo srityse.

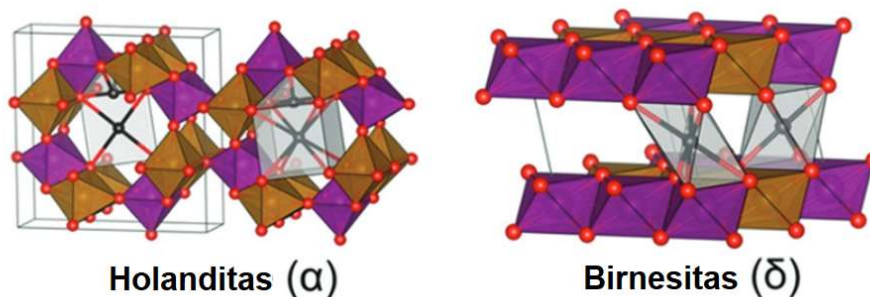
1.2.2 Katodai vandeninėse natrio jonų baterijose

Vandeninėse NIB naudojamas aktyviausias katodo medžiagas galima išskirti kelias grupes – pereinamųjų metalų oksidai, polianijoninės medžiagos ir Berlyno mėlynojo analogai (PBA). PBA, kaip pagrindinė šio darbo dalis, bus plačiau aptariama tolimesniame poskyryje.

Pereinamųjų metalų oksidai kaip potencialios katodo aktyviosios medžiagos NIB yra ištyrinėtos labai plačiai, kadangi tokio tipo medžiagos yra plačiai naudojamos komercinėse LIB. Ši katodo aktyviųjų medžiagų grupė plačiau dar skirstoma į pereinamųjų metalų oksidus ir sluoksniuotus metalų oksidus [33].

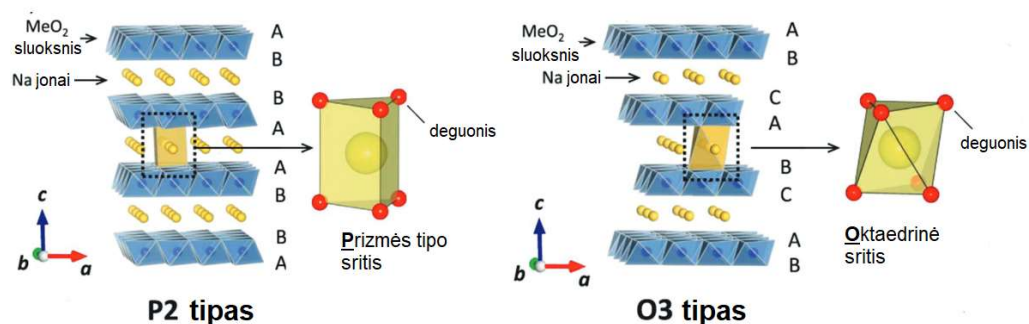
Pereinamųjų metalų oksidai – grupė pereinamųjų oksidų (skirtingų formų MnO_2 , MoO_3 , V_2O_5), kurie pasižymi didele talpa dėl dvigubo jonų kaupimo mechanizmo [33]. Šio mechanizmo dalys yra jonų įterpimo struktūros viduje ir pseudotalpos, tai yra jonų adsorbcijos medžiagos paviršiuje. Geras to pavyzdys – $\alpha\text{-MnO}_2$ ir $\delta\text{-MnO}_2$ (4 pav.). $\alpha\text{-MnO}_2$ tyrimų metu nustatyta, kad 0,1 M NaSO_4 elektrolite didžioji talpos dalis susideda iš paviršiuje adsorbuotos Na^+ dalies. Tai buvo nustatyta cikluojant $\alpha\text{-MnO}_2$ elektrodą 0 – 1 V įtampos ruože pagal prisotintą kalomėlio elektrodą (SCE) 20 mV/s greičiu ir pasiekiant 67 mAh/g talpą šiose matavimo sąlygose [33]. Taip pat šioje sistemoje nustatyta, kad po 100 ciklų išlaikoma apie 75% pradinės talpos [34]. $\delta\text{-MnO}_2$ struktūroje turi vandens, kuris yra tarp medžiagos sluoksnių, kas paveikia medžiagos elektrocheminį stabilumą ir pseudotalpines savybes. Pagal struktūrą ši medžiaga taip pat galėtų priklausyti ir sluoksniuotų pereinamųjų oksidų grupei, kadangi jos struktūra panaši į O3 tipo sluoksniuotų oksidų struktūrą. Įdomi $\delta\text{-MnO}_2$ savybė yra jos talpos pokyčiai priklausomai nuo to, kiek skirtingų jonų yra naudojama. Naudojant sistemas, turinčias tik Na^+ arba K^+ jonus, pasiekama 80 mAh/g talpa, tačiau kombinuojant abu jonus $\text{K}_x\text{Na}_y\text{MnO}_2$ buvo pasiekta 134 mAh/g talpa [35]. V_2O_5 , kita šio tipo medžiaga, pasižymi didžią teorine talpa, siekiančia 235 mAh/g, tačiau medžiaga yra prastas elektronų laidininkas [33]. Siekiant pagerinti elektronų transportą, ant šios medžiagos bandoma įvairiais būdais nusodinti anglį arba įvesti V^{4+} defektų. Atliekant skirtingus elektrocheminius tyrimus su viena V_2O_5 variacija,

specifiškai α - V_2O_5 , Z. Chen ir kiti, naudodami V_2O_5 ir anglies nanovamzdelių kompozitą pasiekė 220 mAh/g talpą [36]. V_2O_5 nanodalelių ir redukuoto grafeno oksido mišinys, pagamintas M. Lee ir kitų, pasiekė 64 mAh/g talpą [37]. Ši sistema taip pat pasižymėjo 82% talpos išlaikymu net po 5000 ciklų kraunant elektrodą 200 mV/s greičiu 0 – 0,8 V (Ag/AgCl) įtampos ruože.



4 pav. α - MnO_2 ir δ - MnO_2 struktūra [33].

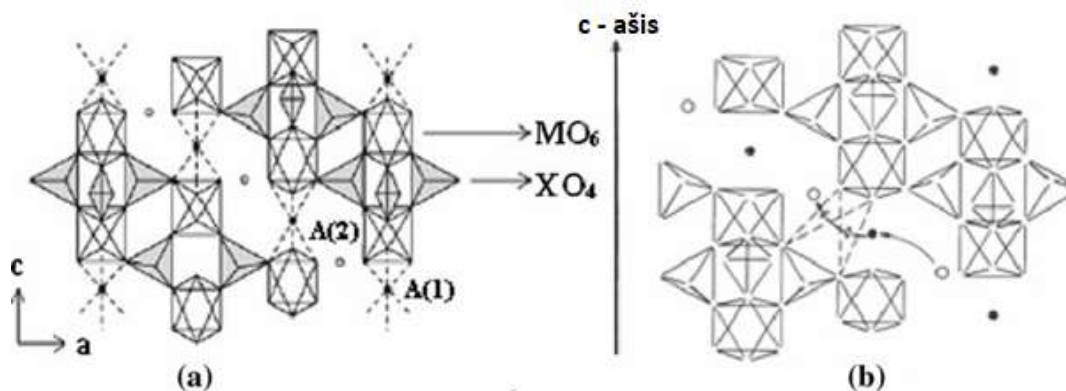
Sluoksniuoti pereinamųjų metalų oksidai (bendroji formulė A_xMO_2 , kur A – Na, M – pereinamieji metalai) yra kita pereinamųjų metalų oksidų dalis, susilaukianti daug mokslininkų bendruomenės kaip potenciali NIB aktyvioji katodo medžiaga. Taip yra todėl, kad šio tipo medžiaga – $LiCoO_2$ – yra viena labiausiai komerciškai naudojamų katodinių medžiagų LIB. Sluoksniuoti pereinamųjų metalų oksidai pagal struktūrą skirstomi į kelis tipus, kuriuos nusako raidės ir skaičiaus kombinacija: raidė atitinka tridimensinę formą, kuria yra išsidėstę metalo oksido sluoksniai, o skaičius atitinka kristalografiškai skirtingų sluoksnių skaičių (5 pav.). Vandeninėse natrio jonų baterijose P2 tipo medžiagos kol kas nėra labai pasiteisinusios, kadangi jų struktūra vandenyje nėra labai stabili [33]. Viena sistemų, kurią pavyko pritaikyti vandeningai baterijai, yra P2/P3 mišraus tipo $Na_{2/3}Ni_{1/4}Mn_{3/4}O_2$, susintetinta F. Yu ir kitų [38]. Naudojant mišrų 1M $LiSO_4/NaSO_4$ elektrolitą, naudojant šią medžiagą pavyko pasiekti 54 mAh/g grįžtamąją talpą matuojant 0 – 0,8 V (Ag/AgCl) įtampos ruože. O3 tipo pavyzdys – $NaMnO_2$, esantis mišinyje su nedideliu kiekiu P3 tipo $Na_{0,7}MnO_2$ [39,40]. Naudojant aktyvuotos anglies anodą ir 0,5 M $NaSO_4$ elektrolitą šio tipo katodas pasižymėjo tik 3% talpos sumažėjimu po 10000 ciklų veikiant 10 C greičiu 0 – 1,9 V (SCE) įtampos ruože, tačiau pasižymėjo tik 43 mAh/g talpa.



5 pav. Sluoksniuotų pereinamųjų metalų oksidų skirstymas [33].

Kitas tipas medžiagų, kurios yra naudojamos kaip aktyviosios katodų medžiagos, yra polianijoninės medžiagos. Šios medžiagos yra patrauklios dėl jas sudarančio karkaso, suteikiančio sistemai struktūrinio bei terminio stabilumo. Atviri kanalai medžiagos karkase leidžia geresnį jonų

transportą taip padidinant joninį laidumą [41]. Viena tokio tipo medžiagų grupė - natrio superjoniniai laidininkai (NASICON). Šio tipo medžiagos ilgą laiką buvo laikomos galimu kietu elektrolitu dėl puikaus Na^+ jonų laidumo, tačiau pastaruoju metu nemažai tyrimų atliekama naudojant NASICON ir kaip aktyviasias elektrodų medžiagas. NASICON bendrinė formulė yra $\text{Na}_x\text{M}(\text{M}')(\text{PO}_4)_3$ (kur $x = 0 - 4$ priklausomai nuo sudėties, M ir M' – pozicijos, užimamos divalenčių, trivalenčių, keturvalenčių arba penkiavalenčių pereinamųjų metalų jonų), o struktūros karkasas yra sudarytas iš MO_6 ($\text{M}'\text{O}_6$) oktaedrų ir PO_4 tetraedrų, o tarp struktūros elementų esantys kanalai leidžia natrio jonams laisvai judėti struktūroje (6 pav.) [42,43]. NASICON medžiagų privalumas taip pat yra tas, kad, priklausomai nuo sudėties, jos gali atlikti tiek katodo (pavyzdžiui $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$), tiek anodo (pavyzdžiui $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$), tiek abiejų funkcijų gaunant simetrišką bateriją (pavyzdžiui $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ arba NVP) [43–45]. Kaip katodinės medžiagos pavyzdį galima pateikti NVP. C. Zhu ir kitų pagamintas NVP katodas, dengtas redukuoto grafeno oksido nanovamzdeliais, pasižymėjo 82 mAh/g talpa kraunant netgi 100 C greičiu bei parodė gerą stabilumą išlaikant 96 % pradinės talpos po 2000 ciklų veikiant 10 C greičiu [45]. Kitas polijoninių medžiagų pavyzdys – olivino tipo fosfatas NaFePO_4 . A.J. Fernandez – Roperio ir kitų pagamintas NaFePO_4 katodas pasižymėjo 110 mAh/g talpa veikiant 0,2 C greičiu ir 87 mAh/g talpa veikiant 1 C greičiu, matavimus atliekant 2,55 – 3,2 V (Na/Na^+) įtampos ruože ir palaikant 55 °C temperatūrą [46].

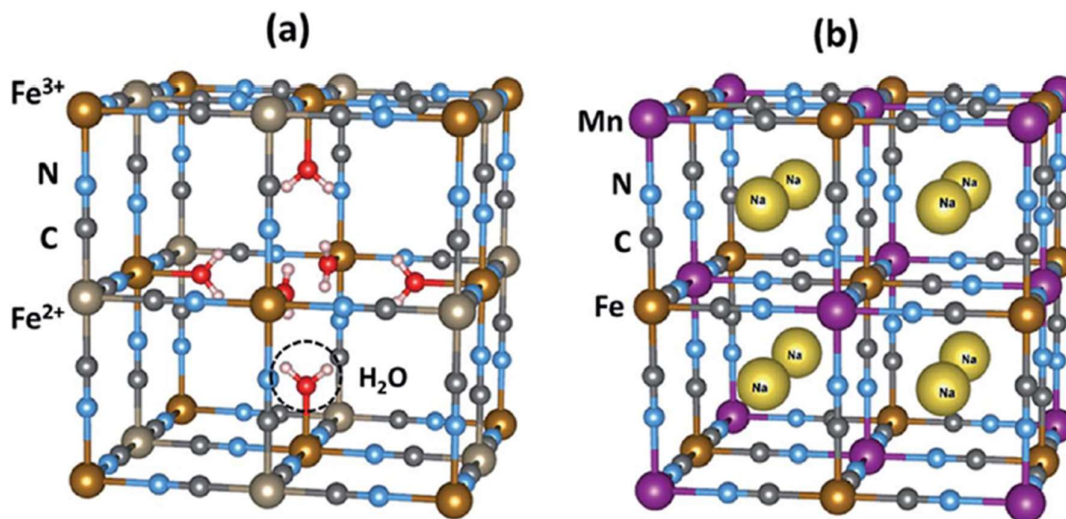


6 pav. NASICON struktūra: (a) karkaso struktūra; (b) jonų judėjimo kelias [42].

1.2.3 PBA medžiagos kaip aktyviosios medžiagos natrio jonų baterijų katoduose

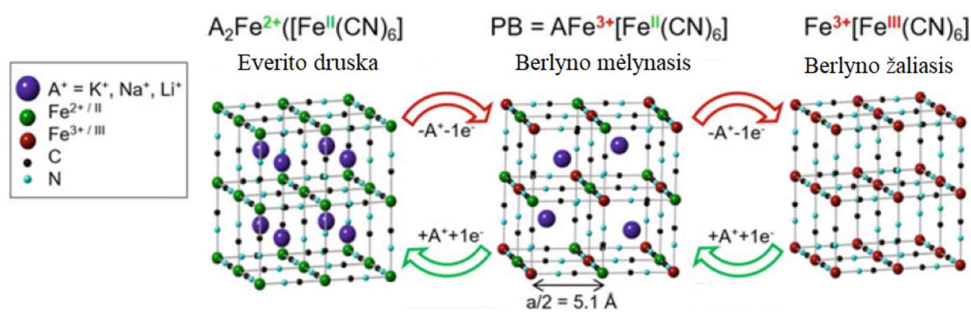
Berlyno mėlynasis ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) yra laikomas viena pirmųjų susintetintų kompleksinių junginių [4]. Dėl savo ryškios mėlynos spalvos ši medžiaga pirmiausia buvo naudojama kaip pigmentas dažų pramonėje, o tik vėliau pradėta ieškoti alternatyvių pritaikymo sričių. BP pasižymi trimačiu kubiniu karkasu, kuriame jonai Fe^{2+} ir Fe^{3+} yra išsidėstę taip, kad atitiktų kubinė centruoto paviršiaus gardelę (7a pav.) [47]. Geležies jonai yra sujungti -C-N- pora, kur Fe^{3+} jonai jungiasi su azoto puse, o Fe^{2+} jonai – su anglies puse. Dėl stochiometrijos atsirandančias tuštumas prie Fe^{3+} jonų užpildo vandens molekulės. Naudojantis mišraus valentingumo sudėtimi ir atviro karkaso struktūra, Berlyno mėlynojo sudėtis buvo keičiama, taip gaunant medžiagų grupę, vadinamą Berlyno mėlynojo analogais. Šios medžiagos, kurių bendroji formulė $\text{A}_x\text{M}[\text{M}'(\text{CN})_6]_y$ (kur A – Li, Na, K, Rb; M ir M' - Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn), gaunama pakeičiant geležį kitais pereinamaisiais metalais ir įterpiant į gardelės 8c poziciją šarminį metalą (7b pav.) [47]. Atliekant gardelės modifikavimą, gautose medžiagose sumažėja struktūrinio vandens kiekis, taip atlaisvinant karkasą įterpto jono judėjimui ir pagerinant joninį sistemos laidumą. Sumažinamo struktūrinio vandens kiekis

iš esmės reiškia ir tai, kad gardelė gali atitinkamose pozicijose kaupti daugiau įterpiamų jonų, taip padidinant medžiagos specifinę talpą. Dėl įterpto šarminio metalo jono judėjimo per PBA karkasą atsiranda galimybė taikyti tokio tipo medžiagas natrio jonų baterijoms. Kitas šio tipo medžiagų privalumas – nesudėtinga sintezė. Didžioji dalis PBA sintetinama nebrangiu ir sudėtingos aparatūros nereikalaujančiu konusodinimo metodu.



7 pav. Berlyno mėlynojo struktūra: (a) Berlyno mėlynasis $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
(b) Berlyno mėlynojo analogas $\text{Na}_x\text{MnFe}(\text{CN})_6$ [47].

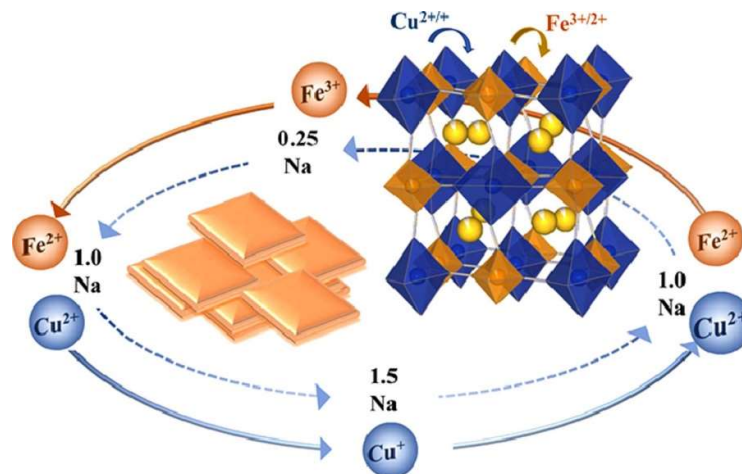
BP elektrocheminis aktyvumas žinomas jau gana senai. Viena pirmųjų šios medžiagos elektrocheminių savybių, ištirta D. Ellis ir kitų, buvo elektrochromizmas – medžiagos spalvos pokytis dėl suteikto potencialo [48]. Taip atsitinka dėl geležies jonų oksidacijos ir redukcijos reakcijų. Oksiduojant BP su įterptu kalio jonu, dar žinomo kaip Turnbulio mėlynasis ($\text{KFe}^{2+}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$), gaunamas Berlyno žaliasis ($\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$), kuriame visa geležis yra Fe^{3+} būsenoje, o kalio jonai palieka gardelę. Redukuojant Turnbulio mėlynąjį gauna balta Everito druska ($\text{K}_2\text{Fe}^{2+}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$), kurioje visa geležis yra Fe^{2+} būsenoje. Šie virsmai parodo, kad PB karkasas lieka stabilus šarminio metalo jonams judant per jį, o tai leidžia grįžtamas oksidacijos ir redukcijos reakcijas, taip padarant šio tipo medžiagas panaudojamas daugkartinių baterijų gamybai (8 pav.). Elektrochromizmas būdingas ir PBA, todėl šio tipo medžiagų plačiai panaudojamos tiek baterijų srityje, tiek kitose su elektrochemija susijusiose srityse, pavyzdžiui elektrochrominėse dangose [49].



8 pav. Berlyno mėlynojo oksidacija ir redukcija [4].

Dėl savo elektrocheminių savybių PBA tiriami kaip potencialios elektrodo medžiagos įvairių jonų baterijoms. Tai labai aiškiai matyti iš publikacijų skaičiaus augimo, prasidėjusio 2012 metais [50]. Dauguma šių sistemų yra mėgintos taikyti kalio jonų baterijoms, tačiau tos pačios medžiagos į jas įvedant natrij būtų galimi efektyviai naudojamos ir kaip natrio jonų baterijų katodai [4,50–52].

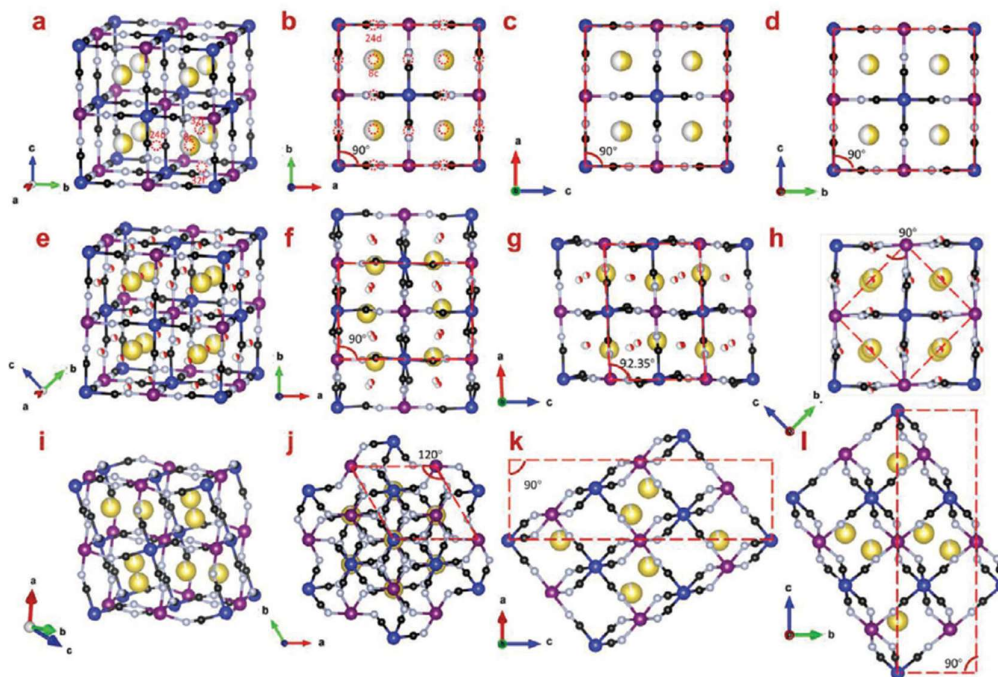
Viena potencialių Berlyno mėlynuoju paremtų katodinių medžiagų NIB yra vario heksacianoferas (CuHCF). Kاليu paremtas CuHCF kaip katodas kalio jonų baterijose išmėgintas M. Jayalakshmi ir kitų dar 2000 metais, kuomet jie įrodė šios katodinės medžiagos elektrocheminės reakcijos pasikartojamumą [51]. KCuHCF kaip katodinę medžiagą savo darbe taip pat naudojo M. Pasta ir kiti [53]. Jų pagamintas CuHCF katodas vandeninėje kalio jonų baterijoje pasiekė 54 mAh/g maksimalią specifinę talpą ir vidutinę 0,95 V įtampą veikiant 1 C greičiu. Jų baterija taip pat pasižymėjo dideliu ciklavimo stabilumu - po 1000 ciklų 10 C greičiu talpos praradimas buvo arti nulio ir nustatytas 99,9% kuloninis efektyvumas. CuHCF sistemos tyrimai kalio jonų baterijos yra daug žadantys, tačiau ji taip pat yra patraukli kaip aktyvioji katodinė medžiaga natrio jonų baterijose, įterptą kalį pakeičiant natriu. Z. Jia ir kitų pagamintas heksagoninis CuHCF buvo panaudotas kaip katodinė medžiaga vandeninėje NIB [54]. Matuojant 1 M Na₂SO₄ vandeniniame elektrolite, šios medžiagos katodas pasižymėjo 46 mAh/g specifine talpa bei po 50 ciklų išlaikė 81% pradinės talpos. Kita variu paremta PBA medžiaga, monoklininis CuHCF (9 pav.), sudarantis nanoplokšteles, buvo susintetintas ir palygintas su tos pačios tyrimų grupės pagamintu kubinės fazės CuHCF [5]. Tyrimas buvo atliktas organiniame elektrolite. Monoklininio CuHCF atveju pasiekta 117,9 mAh/g specifinė talpa veikiant 0,1 C greičiu 2,0 – 4,2 V (Na/Na⁺) įtampos ruože. Šios medžiagos katodas net 50 % viršijo kubinės struktūros CuHCF katodo pasiektą talpą. Talpos išlaikymas monoklininėje medžiagoje pastebimai geresnis nei kubinėje, atitinkamai išlaikant 81,07 % pradinės talpos monoklininio CuHCF atveju, lyginant su 56,28 % kubinio CuHCF atveju, kai abu katodai kraunami 5 C greičiu. Dėl šių savo savybių, nors ir tirtas organiniame elektrolite, CuHCF-P yra galimas kandidatas kaip aktyvi katodinė medžiaga vandeninėse NIB.



9 pav. Monoklininio CuHCF struktūra ir oksidacijos laipsnių pokytis kintant Na⁺ kiekiui [5].

Kita PBA medžiaga, galinti būti naudojama kaip katodinė medžiaga natrio jonų baterijose, yra geležies heksacianoferas (FeHCF). FeHCF su įterptu natriu yra ypatingas tuo, kad gali būti trijų skirtingų kristalinių struktūrų: kubinės, monoklininės ir romboedrinės (10 pav.) [50]. FeHCF privalumas taip pat yra galimybė naudoti ją tiek kaip katodinę, tiek kaip anodinę medžiagą. Toks universalumas lemia ir tai, kad šio tipo medžiagos yra tiriamos mokslinės visuomenės labiau nei kiti PBA [50]. Pastaraisiais metais buvo išmėgintos kelios galimos FeHCF struktūros ir jų kaip elektrodo

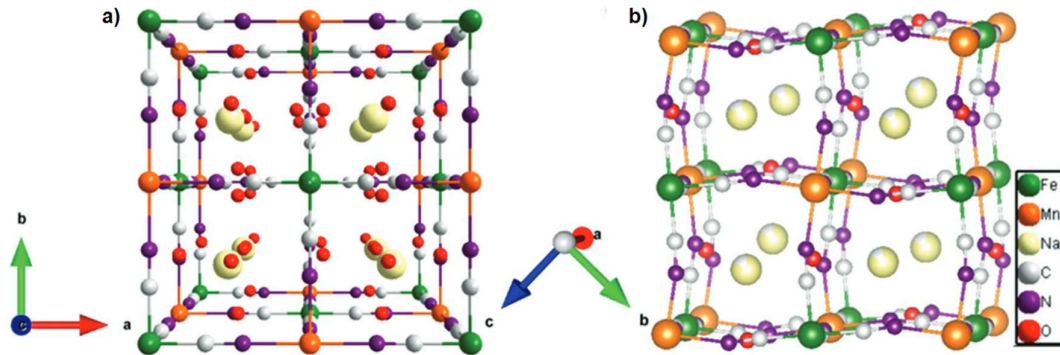
aktyviųjų medžiagų naudojimas. Kubinės kristalinės gardelės $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ buvo susintetintas ir ištirtas J. Zhang ir kitų kaip potenciali elektrodo medžiaga simetrinei natrio jonų baterijai [55]. Naudojant šios medžiagos elektrodus baterijoje, pasiekta 32 mAh/g talpa veikiant 20 C greičiu. Po 200 ciklų 2 C greičiu nustatytas 97% pradinės talpos išlaikymas, kas parodo puikų ciklavimo stabilumą tokioje sistemoje. Kito tipo Fe-HCF, romboedrinės struktūros $\text{Na}_{1.88}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 0.18\text{H}_2\text{O}$, buvo susintetinta W. R. Brant ir kitų [6]. Ši medžiaga buvo panaudota kaip katodinė medžiaga nevandeninėje natrio jonų baterijoje. Naudotas romboedrinio NaFe-HCF katodas pasižymėjo 158 mAh/g pradinę talpą. Ciklavimo stabilumas taip pat pasirodė gana didelis, išlaikant 90 % talpos po 50 ciklų, o kuloninis efektyvumas baterijos veikimo eigoje didėja ir stabilizuojasi ties 99 %. Šios geležimi paremtos PBA medžiagos parodo, kad FeHCF sistema yra tinkama katodams vandeninėse NIB kurti.



10 pav. Skirtingos struktūros NaFeHCF: kubinis (a-d), monoklininis (e-h), romboedrinis (i-l) [50].

Mangano heksacianoferatas (MnHCF) kaip katodinė aktyvioji medžiaga labai aktuali dėl didelio energijos tankio lyginant su kitomis PBA medžiagomis. MnHCF plačiausiai naudojama nevandeninėse natrio jonų baterijose. Y. Tang ir kiti susintetino bei palygino kubinį MnHCF ir monoklininį MnHCF (11 pav.) [56]. Atliekant matavimus PC/FEC 1M NaPF_6 elektrolite nustatyta, kubinės fazės medžiaga yra labai stabili, kuri išlaiko apie 70 % pradinės talpos po 500 ciklų cikluojant 2,0 – 4,2 V (Na/Na^+) įtampos ruože. Tose pačiose sąlygose monoklininė MnHCF išlaikė tik 38 % pradinės talpos. Tai aiškinama kiekviename cikle vykstančio fazių pokyčio įvestam natriui paliekant gardelėje užimamas pozicijas ir grįžtant atgal (gardelės fazės pokytis - monoklininė ↔ kubinė ↔ tetragoninė). Tuo tarpu kubinio MnHCF atveju faziniai virsmai įkrovimo/iškrovimo metu nevyksta, todėl sumažėja gardelės įtempimai ir padidėja elektrocheminis medžiagos stabilumas. Siekiant padidinti įterpiamo Na^+ kiekį J. Song ir kiti susintetino romboedrinį $\text{Na}_{2-\delta}\text{MnHCF}$ su mažai struktūrinio vandens [7]. Šios medžiagos katodas matuojant DC/EC 1M NaClO_4 elektrolite pasižymėjo 150 mAh/g maksimalia specifine talpa bei 75 % pradinės talpos išlaikymu ir beveik 100 % kuloniniu efektyvumu po 500 ciklų cikluojant 2,0 – 4,2 V (Na/Na^+) įtampos ruože 0,7 C greičiu.

Vandeninių NIB atveju MnHCF panaudoti efektyviai yra sunkiau dėl mangano redokso poros potencialo, esančios arti vandens elektrocheminio lango ribos, tačiau šios sistemos bandomos pritaikyti ir vandeninėms baterijoms. K. Nakamoto ir kiti panaudojo kubinį MnHCF kaip katodinę medžiagą savo baterijos, paremtos PBA katodu ir labai koncentruoto 17M NaClO₄ vandeniniu elektrolitu, gamybai [57]. Nors šios sistemos maksimali talpa pasiekė tik 34 mAh/g, jos elektrocheminis langas buvo pastebimai didesnis nei įprastinių vandeninių sistemų, o kuloninis efektyvumas matuojant tiek 5 C, tiek 30 C greičiu laikėsi arti 100 %. K. Nakamoto ir kitų gauti rezultatai parodo, kad ateityje MnHCF katodas gali būti pritaikyta naudojimui vandeninėse natrio jonų baterijose.



11 pav. Kubinės (a) ir monoklininės (b) struktūros MnHCF [56].

Kalbant apie PBA naudojimą vandeninėse natrio jonų baterijose, taip pat svarbu išskirti ir jų potencialų komercinį panaudojimą. Jau dabar egzistuoja sukurtų energijos kaupimo prietaisų, kuriose naudojami būtent PBA elektrodai. Natron Energy yra viena tokių įmonių ir jų produktas, BlueTray 4000, yra baterijos blokas, kuriame tiek anodo, tiek katodo aktyviosios medžiagos funkciją atlieka PBA, o baterijoje naudojamas vandeninis elektrolitas [58]. Natron Energy teigimu jų baterija pasižymi iki 800 W/L galios tankiu, tačiau palyginti mažu, iki 50 Wh/L energijos tankiu, taip pat teigia, kad baterija tinkama naudoti iki 50000 ciklų ir akcentuoja, kad baterijos blokas yra labai saugus lyginant su alternatyvomis [58,59]. Pats baterijos blokas sveria 22 kg, kitaip tariant jis yra pritaikomas labiau stacionariam panaudojimui, pavyzdžiui UPS sistemoms ir serverinėms, todėl ši technologija negali pakeisti labiausiai paplitusias LIB. Nors panaudojimo sritys nėra labai plačios, Natron Energy teigia, kad įmonė stipriai plečiasi, vien per 2022 metus padidindama savo gamybinius pajėgumus iki 200 kartų. Tokia sėkmė gali lemti tiek tolesnį šios įmonės augimą, tiek potencialų panašių įmonių atsiradimą, ko pasekoje vandeninių natrio jonų baterijų, paremtų PBA elektrodais, naudojimas pasaulinėje rinkoje ir tolesni tyrimai turėtų augti vis labiau.

2. EKSPERIMENTO METODIKA

2.1 Naudotos medžiagos

Darbo metu buvo naudojami natrio ferocianido dekahidratas ($\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, analitinis grynumas, Acros Organics), mangano chlorido tetrahidratas ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99%, Chempur), natrio chloridas (NaCl , 99,9 %, Chempur), vario chlorido dihidratas ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, analitinis grynumas, Eurochemicals), natrio pirofosfato dekahidratas ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ≥ 99 %, Chempur), polivinilpirolidonas (PVP, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$, analitinis grynumas, Sigma-Aldrich), druskos rūgštis (HCl , 35 – 38 %, Chempur), askorbo rūgštis ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, ≥ 99 %, Alfa Aesar), natrio sulfatas (Na_2SO_4 , ≥ 99 %, Chempur), citrinų rūgštis ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 99,5 %, Honeywell), natrio hidroksidas (NaOH , analitinis grynumas, Stanlab), polivinilideno fluoridas (PVDF, $-(\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2)_n-$, Kynar HSV1800, Arkema), N-metil-2-pirolidonas (NMP, $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$, 99,5 %, Chempur), anglis (Super P, C, 99+ %, TIMCAL), Bis(trimetilsilil)aminas (HMDS, $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{NSi}_2$, $\geq 99,0$ %, Sigma-Aldrich), etanolis ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, analitinis grynumas, Sigma-Aldrich) ir distiliuotas vanduo.

2.2 Įranga (aparatura)

Norint gauti sausus PBA mėginius buvo naudojama vakuuminė krosnis (VO29, Memmert GmbH). FeHCF sintezės metu ir dalies mėginių džiovinimui taip pat buvo naudojama Šlenko linija kartu su alyvos vonele.

Susintetintų medžiagų rentgeno struktūrinė analizė (XRD) atlikta su Bruker D2 Phaser rentgeno spindulių difraktometru. Matavimas atliktas naudojant vario anodą, pasižymintį $\text{Cu-K}\alpha_1$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) spinduliuote, mėginį matuojant $0,02^\circ$ žingsniu ir $1^\circ/\text{min}$ greičiu $10 - 120^\circ 2\theta$ ruože. Gautos difraktogramos buvo analizuojamos Le Bail metodu naudojantis GSAS II programinę įrangą [60].

Elektrodo sudėtinių dalių maišymui naudotas malimo malūnas Retsch PM400, naudojami 3 mm ir 5 mm diametro cirkonio oksido keramikos rutuliukai. Darbinio elektrodo perkėlimas nuo aliuminio folijos ant nerūdijančio plieno tinklelio (316L #325 steel mesh, INOXIA LTD) atliktas naudojant hidraulinį presą.

Dalelių morfologija ir dydis ištirtas naudojant skenuojantį elektroninį mikroskopą (SEM) Hitachi SU 70. SEM nuotraukos gautos naudojant 5 kV įtampą ir taikant 5000 – 90000 kartų didinimą.

Elektrocheminiai matavimai atlikti naudojant trijų elektrodų celę. Tyrimai atliekami darbinio elektrodo naudojant tiriamąją medžiagą, perkėlus ją ant nerūdijančio plieno tinklelio, pagalbinis elektrodas – grafitas, palyginamas elektrodas – $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$. Elektrocheminiai ciklinės voltamperometrijos matavimai atlikti naudojantis PGSTAT-302 (Metrohm Autolab) potenciostatu. Matavimai atlikti elektrolitu naudojant 1M Na_2SO_4 tirpalą vandenyje. Matavimo greitis – $0,5 \text{ mV/s}$, o pats matavimas vyko $-0,7 - 0,875 \text{ V}$ įtampos pagal $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ elektrodą intervale FeHCF atveju, $-0,6 - 0,75 \text{ V}$ įtampos pagal $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ elektrodą intervale CuHCF atveju ir $-0,6 - 0,975 \text{ V}$ įtampos pagal $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ elektrodą intervale MnHCF atveju.

Elektrocheminiai galvanostatinio ciklavimo matavimai atlikti naudojantis GT-4008-5V10mA (Neware) baterijų testerį. Matavimui taip pat naudojama trijų elektrodų celė, šiuo atveju atskiriant darbinį ir palyginamąjį elektrodą nuo pagalbinio elektrodo naudojant druskų tiltelį, užpildytą 1M NaNO_3 ir 1% agarozės mišiniu. Tyrimai atlikti darbinio elektrodo naudojant tiriamosios medžiagos katodą, pagalbinio elektrodo naudoti grafitas, palyginamas elektrodas – $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$. Matavimai atlikti elektrolitu naudojant 1M Na_2SO_4 tirpalą vandenyje. Atliekant matavimus stabiliaame

rūgštiniame pH elektrolitu naudotas 1M Na₂SO₄ 0,1M citratinis buferis (4 pH). Matavimo greitis – 1 C ir 10 C, matavimas vykdomas -0,6 – 0 V įtampos pagal Hg/Hg₂SO₄ elektrodą intervale FeHCF atveju, matavimas vykdomas -0,1 – 0.6 V įtampos pagal Hg/Hg₂SO₄ elektrodą intervale CuHCF atveju ir matavimas vykdomas -0.2 – 0.3 V įtampos pagal Hg/Hg₂SO₄ elektrodą intervale MnHCF atveju.

2.3 Berlyno mėlynojo analogų sintezė

Natrio geležies heksacianoferato (FeHCF) sintezė. Na₄Fe(CN)₆·10H₂O pasirinktas kaip ciano grupės, geležies bei natrio pirmtakas [6]. Ši medžiaga ištirpinama 1 M HCl kartu su 1 mmol askorbo rūgšties [55]. Gautas tirpalas yra šildomas 80 °C 24 valandas per tirpalą leidžiant azoto dujas. Trumpesnis tirpalo šildymas su azoto dujomis parodė nepakankamą norimos fazės susiformavimą. Gautos nuosėdos plaunamos vandeniu ir etanoliu, džiovinamos azoto atmosferoje 100 °C 15 valandas. Po to medžiaga papildomai džiovinama vakuume 120 °C 24 valandas taip pašalinant paviršinio vandens likučius bei sumažinant struktūrinio vandens kiekį. Po džiovinimo gaunami tamsiai mėlyni milteliai laikomi eksikatoriuje siekiant sumažinti aplinkos vandens poveikį.

Natrio vario heksacianoferato (CuHCF) sintezė. Na₄Fe(CN)₆·10H₂O pasirinktas kaip ciano grupės, geležies bei natrio pirmtakas, papildomu natrio pirmtaku naudojant perteklinį kiekį NaCl ir PVP, naudojamu CuHCF kristalitų vienodumui pagerinti [5]. Šios medžiagos yra ištirpinamos distiliuotame vandenyje, gaunant pirmąjį tirpalą. CuCl₂·2H₂O, naudojamas kaip vario pirmtakas ir Na₄P₂O₇·10H₂O, reikalingas norimos fazės CuHCF gauti, taip pat yra ištirpinami vandenyje gaunant antrąjį tirpalą. Natrio ferocianido dekahidrato, vario chlorido ir natrio pirofosfato moliniai santykiai sintezės metu yra 1:1:1. Antrasis tirpalas yra sulašinamas į pirmąjį tirpalą naudojantis peristaltinę dozavimo pompą, taip susidarant vandenyje netirpiam Na₂CuFe(CN)₆. Buvo pastebėta, kad sulašinimo greitis daro didelį poveikį fazės grynumui. Po tirpalų sumaišymo gautas tirpalas laikomas 5 paras maišant magnetine maišykle. Tai reikalinga siekiant gauti tvarkingai susiformavusias CuHCF daleles. Gautos nuosėdos plaunamos vandeniu ir etanoliu, džiovinamos vakuume 60 °C 24 valandas taip pašalinant paviršinio vandens likučius bei sumažinant struktūrinio vandens kiekį. CuHCF atveju buvo pastebėta, kad ši medžiaga yra kur kas jautresnė temperatūrai nei kitos šiame darbe tirtos medžiagos, todėl tiek džiovinimo, tiek tolimesniuose skyriuose aprašytos elektrodo gaminimo procedūros buvo atliktos palyginti žemesnėse temperatūrose. Po džiovinimo gaunami oranžiniai milteliai laikomi eksikatoriuje siekiant sumažinti aplinkos vandens poveikį.

Natrio mangano heksacianoferato (MnHCF) sintezė. Na₄Fe(CN)₆·10H₂O pasirinktas kaip ciano grupės, geležies bei natrio pirmtakas, papildomu natrio pirmtaku naudojant perteklinį kiekį NaCl [7]. Šios medžiagos yra ištirpinamos distiliuotame vandenyje, gaunant pirmąjį tirpalą. MnCl₂·4H₂O, naudojamas kaip mangano pirmtakas, taip pat yra ištirpinamas vandenyje gaunant antrąjį tirpalą. Natrio ferocianido dekahidrato ir mangano chlorido moliniai santykiai sintezės metu yra 1:2. Antrasis tirpalas yra lašintuvu sulašinamas į pirmąjį tirpalą, taip susidarant vandenyje netirpiam Na₂MnFe(CN)₆. Lyginant su CuHCF sinteze, MnHCF grynos fazės gavimas yra mažiau jautrus lašinimo greičiui, todėl peristaltinės pmpos naudojimas nėra būtinas. Gautos nuosėdos plaunamos vandeniu ir etanoliu, džiovinamos vakuume 120 °C 24 valandas. Po džiovinimo gaunami melsvai pilki milteliai laikomi eksikatoriuje siekiant sumažinti aplinkos vandens poveikį.

2.4 Elektrodo paruošimas

PBA katodas ruošiamas sumaišant aktyviąją medžiagą (AM) ir anglį elektroninio laidumo pagerinimui. Prieš sumaišymą anglis džiovinama vakuuminėje krosnyje 2h 200 °C temperatūroje vakuume. Po išdžiovinimo anglis ir aktyvioji medžiaga maišomi rutuliniu malūnu 1 valandą 175 aps./min greičiu naudojant 3 mm skersmens cirkonio oksido rutulius. Po sumaišymo 3 mm rutuliai pašalinami, į mišinį pridedama PVDF rišiklio. Komponentai maišomi masių santykiu AM:C:PVDF atitinkamai 7:2:1. Į mišinį papildomai įdedama NMP. Mišinys maišomas rutuliniu malūnu 2 valandas 350 aps./min greičiu naudojant 5 mm skersmens cirkonio oksido rutulius. Gauta suspensija tepama ant aliuminio folijos. Gautas elektrodas jau būtų galimas naudoti elektrocheminiams tyrimams, tačiau darbo metu pastebėta, kad dėl prastos adhezijos ant folijos tyrimo metu elektrodo plėvelė nukrenta. Siekiant to išvengti nuspręsta elektrodo plėvelę perkelti ant šiurkštesnio paviršiaus. Tam tikslui aliuminio folija prieš suspensijos tepimą padengiama HMDS sluoksniu. HMDS naudojamas gautos elektrodo plėvelės nuėmimo nuo folijos palengvinimui. Gautas elektrodas džiovinamas ant elektrinės plytelės 175 °C, o po to vakuuminėje krosnyje 120 °C per naktį FeHCF ir MnHCF atveju, o CuHCF atveju gautas elektrodas ant elektrinės plytelės ir vakuuminėje krosnyje per naktį džiovinamas 60 °C. Iš PBA elektrodo plėvelės ant folijos iškerpamas 14 mm diametro apskritimas ir 15 mm nerūdijančio plieno tinklelio apskritimas sudedami kartu ir suspaudžiami hidrauliniu presu 8 tonų mase, perkeliant elektrodą ant tinklelio. Po pernešimo aliuminio folija nuimama nuo gauto elektrodo.

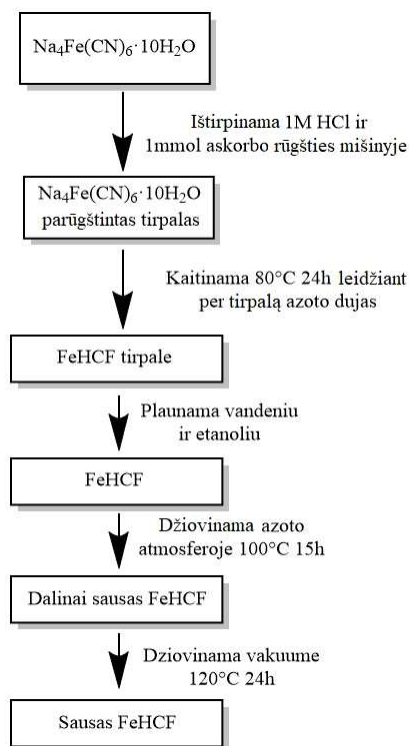
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Darbo metu konusodinimo metodu susintetinti Berlyno mėlynojo analogai natrio geležies heksacianoferatas $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ (toliau – FeHCF), natrio vario heksacianoferatas $\text{Na}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$ (toliau - CuHCF) ir natrio mangano heksacianoferatas $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$ (toliau - MnHCF) . Darbo metu atlikta gautų medžiagų fazinė analizė, morfologinė analizė ir atlikti elektrocheminiai iš tiriamosios medžiagos pagaminto katodo tyrimai.

3.1 PBA sintezė ir fazinė analizė

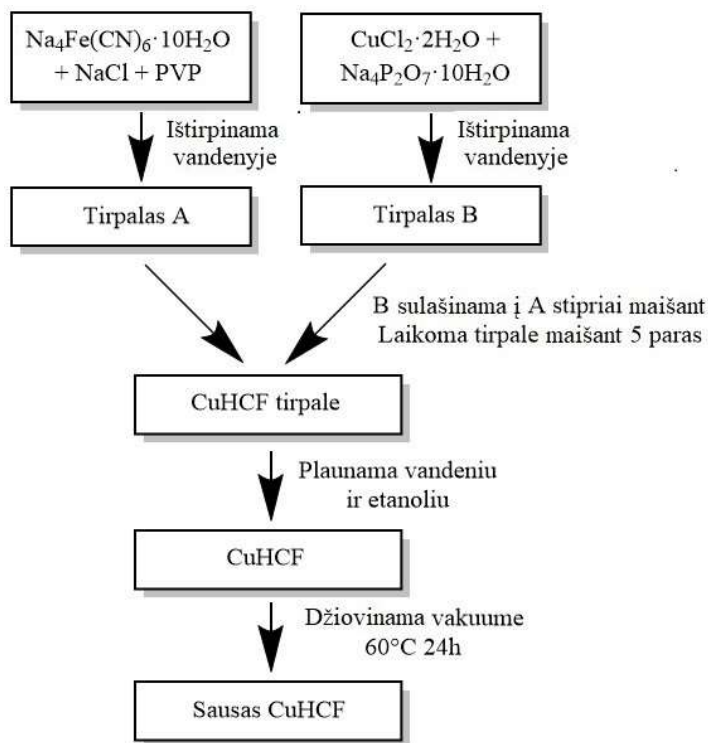
Literatūroje, aprašančioje Berlyno mėlynąjį ir jo analogus, medžiagų sintezei naudojamas konusodinimo metodas [5–7]. Sintetinant medžiagas šiuo metodu gaunami nedideli kristalai, o tai yra naudinga tolesnei elektrodų gamybai. Mažesnis kristalitų dydis leidžia gauti homogeniškesnę ir stabilesnę elektrodo suspensiją, taip užtikrinant kokybiškos elektrodo plėvelės gavimą. Maži kristalčiai taip pat pagerina joninį laidumą atliekant elektrocheminius matavimus [55]. Kitas šios sintezės metodikos privalumas yra tas, kad sintezė vyksta žemose temperatūrose, taip išvengiant galimo sintetintoms medžiagos skilimo, kuris PBA tipo medžiagose gali įvykti palyginti žemose temperatūrose.

Tyrimo metu buvo sintetintos 3 PBA tipo sistemos, sudėtyje turinčios skirtingus pereinamuosius metalus. Pirmoji sintetinta medžiaga buvo natrio geležies heksacianoferatas FeHCF. $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ištirpintas 1 M HCl kartu su 1 mmol askorbo rūgšties. Gautas tirpalas šildytas 80 °C 24 valandas per tirpalą leidžiant azoto dujas. Gautos nuosėdos plaunamos vandeniu ir etanoliu, džiovinamos azoto atmosferoje 100 °C 15 valandų. Po to medžiaga papildomai džiovinta vakuume 120 °C 24 valandas (12 pav.). Po džiovinimo gauti milteliai laikomi eksikatoriuje.



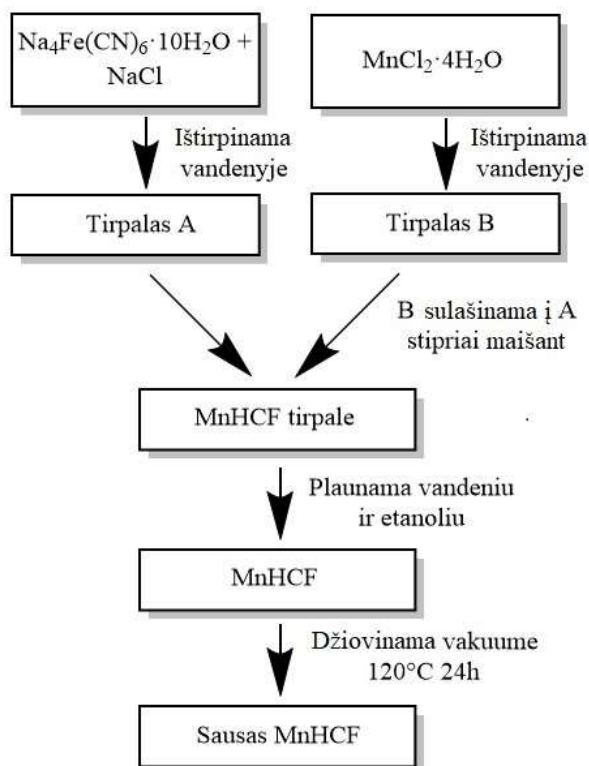
12 pav. FeHCF sintezės schema.

Antroji sintetinta medžiaga buvo natrio vario heksacianoferas CuHCF . $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaCl ir PVP ištirpinti distiliuotame vandenyje, gaunant pirmąjį tirpalą. Vario chlorido dihidratas $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ir natrio pirofosfato dekahidratas $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ištirpinti vandenyje gaunant antrąjį tirpalą. Natrio ferocianido dekahidrato, vario chlorido ir natrio pirofosfato moliniai santykiai sintezės metu yra 1:1:1. Antrasis tirpalas sulašintas į pirmąjį ir gautas tirpalas laikomas 5 paras pastoviai maišant. Gautos nuosėdos plaunamos vandeniu ir etanolium, džiovinamos vakuume 60°C 24 valandas (13 pav.). Po džiovinimo gaunami laikomi eksikatoriuje.



13 pav. CuHCF sintezės schema.

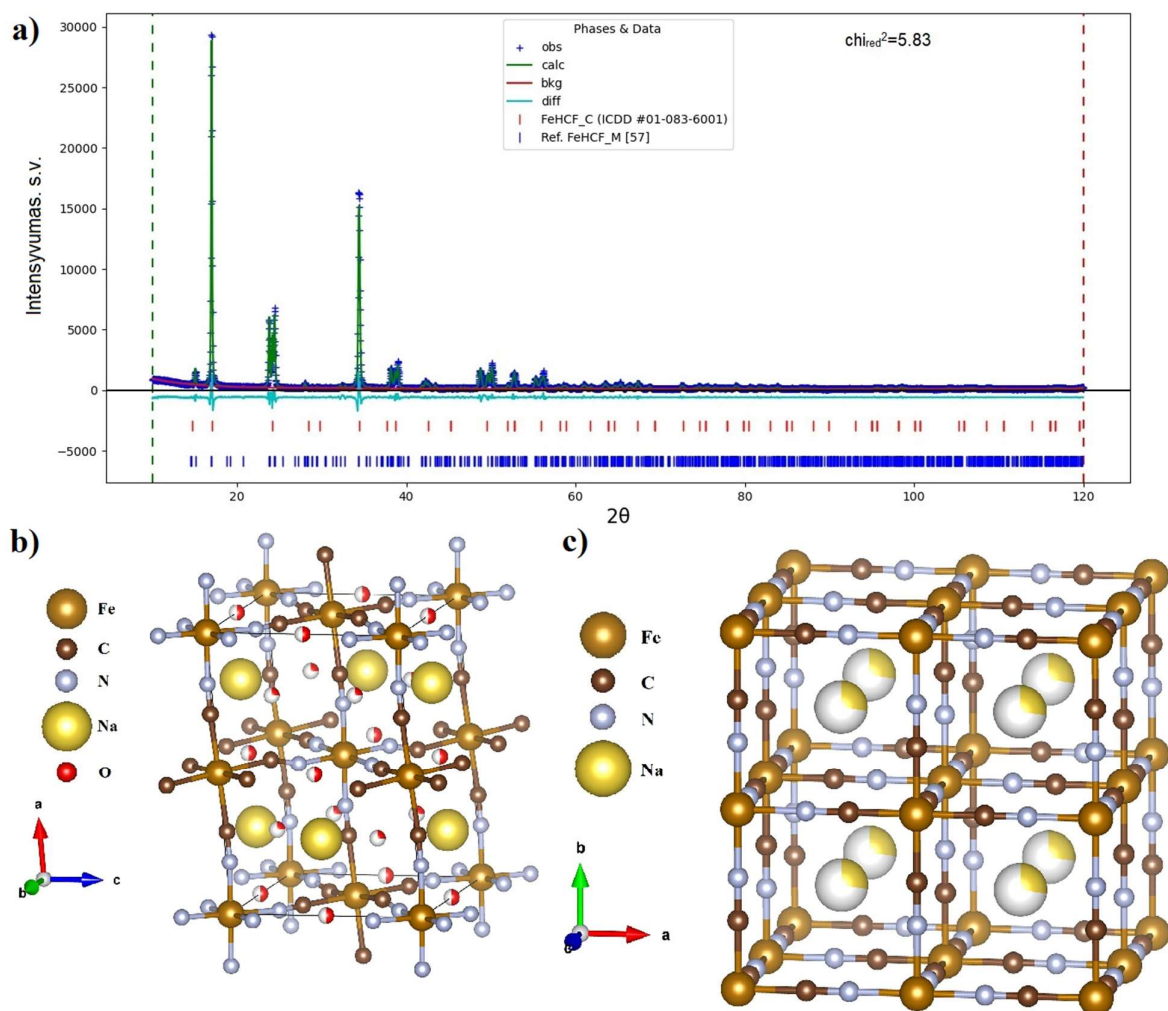
Trečioji sintetinta medžiaga buvo natrio mangano heksacianoferas MnHCF . $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ir NaCl ištirpinti distiliuotame vandenyje, gaunant pirmąjį tirpalą. $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ištirpintas vandenyje gaunant antrąjį tirpalą. Antrasis tirpalas sulašintas į pirmąjį tirpalą, taip susidarant vandenyje netirpiam $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$. Gautos nuosėdos plaunamos vandeniu ir etanolium, džiovinamos vakuume 120°C 24 valandas (14 pav.). Po džiovinimo gaunami laikomi eksikatoriuje.



14 pav. MnHCF sintezės schema.

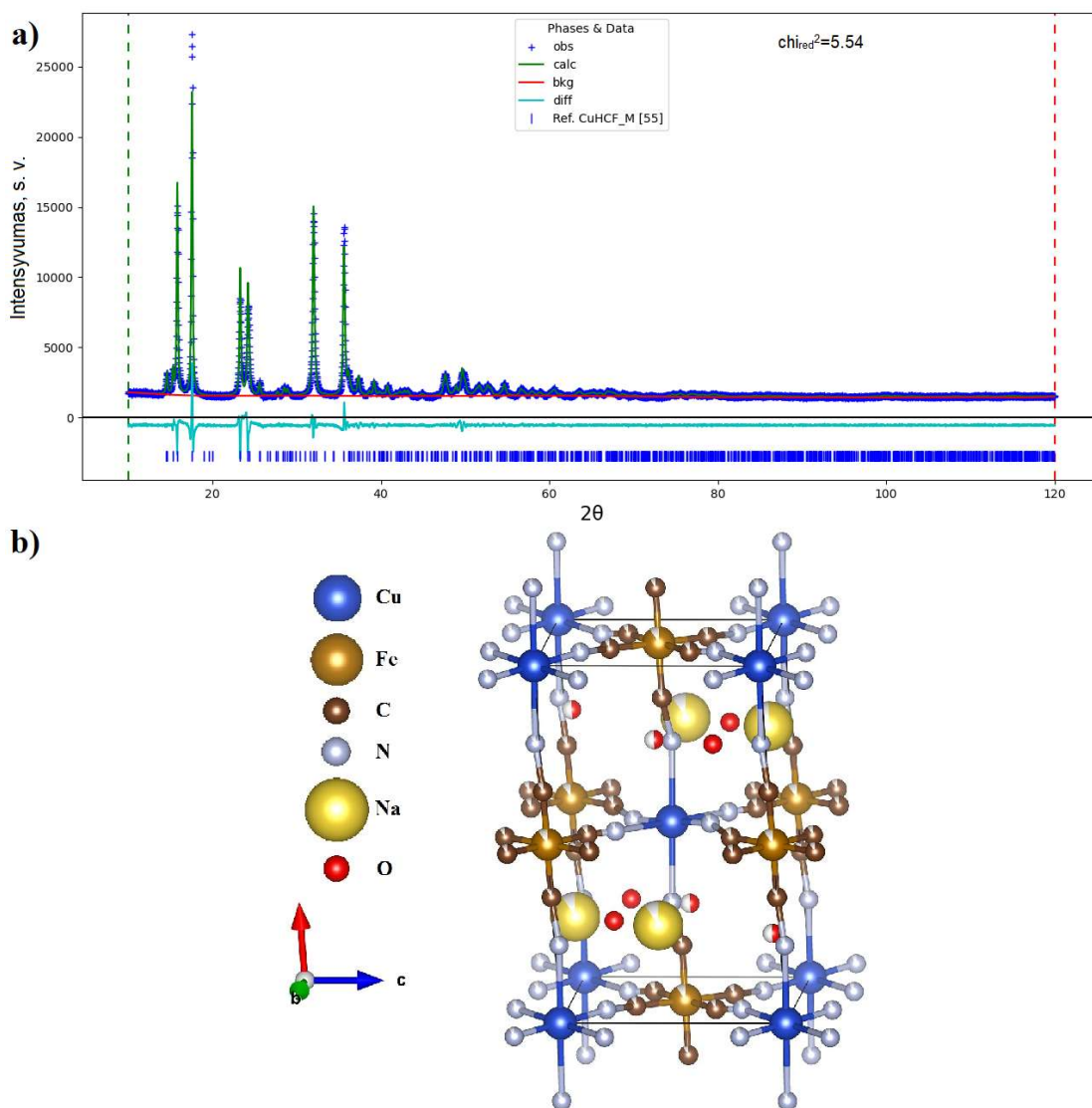
Gautų PBA mėginių struktūra buvo analizuojama naudojant Rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) metodą. Gautos difraktogramos buvo analizuojamos taikant Le Bail analizės metodą.

FeHCF difraktograma pateikta 15 pav. Buvo nustatyta, kad buvo gauta pagrindinė monoklininė natrio geležies heksacianoferato fazė FeHCF_M. Ši fazė pasižymi P21/n erdvine grupe. Taip pat nustatyta, kad FeHCF mėginyje susidaro ir nedidelis kiekis priemaišinės natrio geležies heksacianoferato fazės FeHCF_C, pasižymintios kubine Fm-3m tipo struktūra. Priemaišos atsiradimo priežastys tikėtina yra nevienodas pirmtakų pasiskirstymas reakcijos tirpale, kas nulemia skirtingą į struktūrą įeiti galinčio natrio kiekį ir skirtingą kristalinio vandens struktūroje kiekį, taip sukeliant gardelės pokyčius. Kadangi priemaišos kiekis yra palyginti nedidelis, o ji pati yra panašaus elektrocheminio aktyvumo, kaip ir pagrindinė fazė, gautas FeHCF gali būti naudojamas tolesniems matavimams [6,55]. Le Bail analizei FeHCF_M modeliui naudoti W. R. Brant ir kitų gauto monoklininio $\text{Na}_{1,81}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}$ struktūros duomenys, o FeHCF_C modeliui naudoti ICDD duomenų bazėje esančio kubinio $\text{Na}_{0,55}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (PDF numeris 01-083-6001) struktūros duomenys [6].



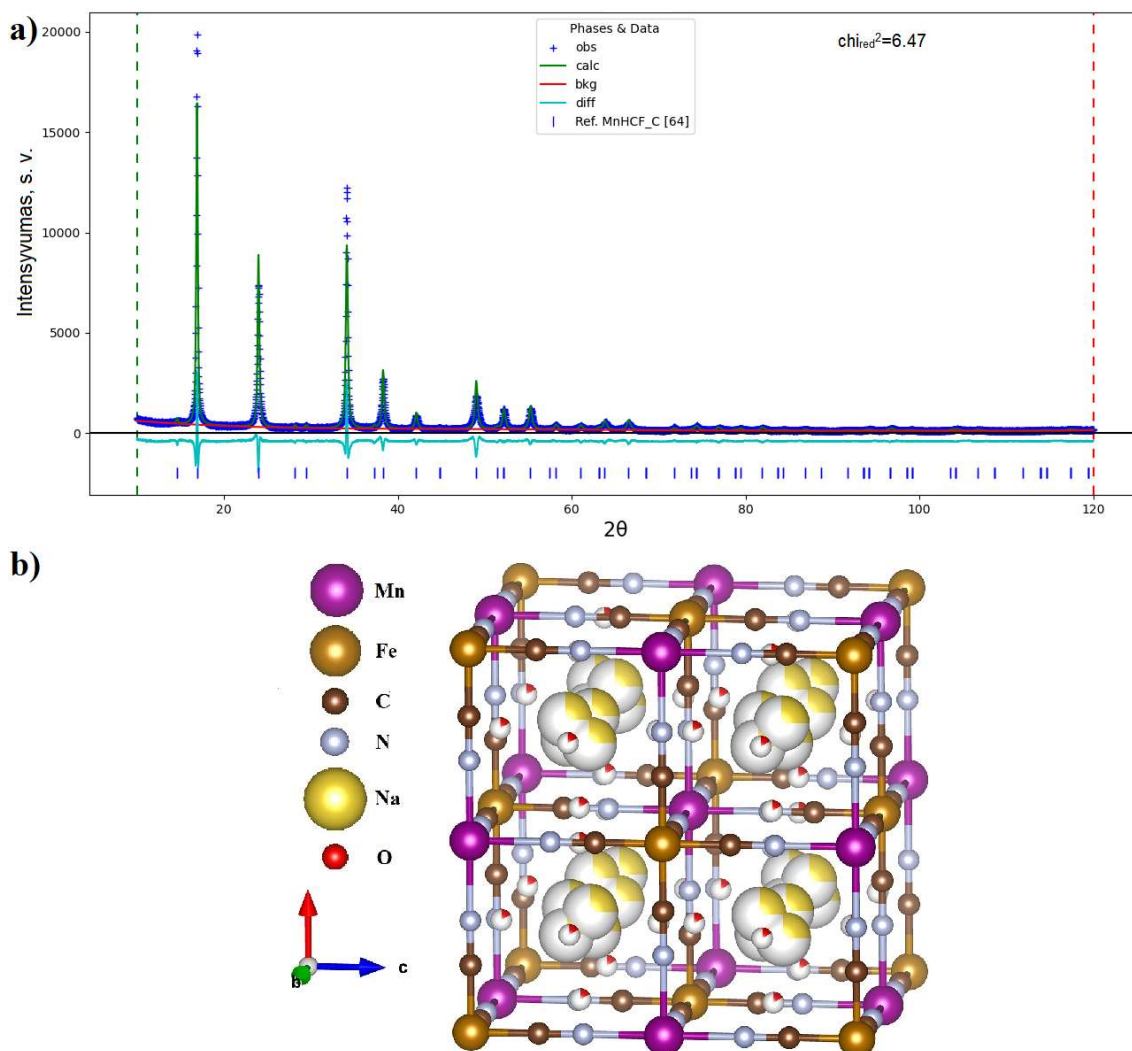
15 pav. FeHCF struktūrinė analizė: a) FeHCF difraktograma su Le Bail analizės rezultatu; b) monoklininės P21/n struktūros FeHCF; c) kubinės Fm-3m struktūros FeHCF.

CuHCF difraktograma pateikta 16 pav. Buvo nustatyta, kad buvo gauta pagrindinė monoklininė natrio vario heksacianoferato fazė CuHCF_M. Ši fazė, kaip ir FeHCF_M atveju, pasižymi P21/n erdvine grupe. Gauta vienfazė medžiaga, priemaišų analizės metu nustatyta nebuvo. Le Bail analizei CuHCF_M modeliui naudoti Y. Xu ir kitų gauto monoklininio $\text{Na}_{1.61}\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.96} \cdot 2.98\text{H}_2\text{O}$ struktūros duomenys [5].



16 pav. CuHCF struktūrinė analizė: a) CuHCF difraktograma su Le Bail analizės rezultatu; b) monoklininės P21/n struktūros CuHCF.

MnHCF difraktograma pateikta 17 pav. Buvo nustatyta, kad buvo gauta pagrindinė kubinė natrio mangano heksacianoferato fazė MnHCF_C, pasižyminti Fm-3m erdvine grupe. Gauta vienfazė medžiaga, priemaišų analizės metu nustatyta nebuvo. Le Bail analizei MnHCF_C modeliui naudoti Y. Moritomo ir kitų gauto kubinio $\text{Na}_{1,32}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,83} \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$ struktūros duomenys [61].



17 pav. MnHCF struktūrinė analizė: a) MnHCF difraktograma su Le Bail analizės rezultatu; b) kubinės Fm-3m struktūros MnHCF.

1 lentelė. Susintetintų PBA mėginių Le Bail analizės metu gauti struktūriniai parametrai.

Mėginys	χ_{red}^2	Fazė	Erdvinė grupė	a, Å	b, Å	c, Å	Gardelės tūris, Å ³	β , °
FeHCF	5,83	Monoklininė	P21/n	10,42896	7,45225	7,29073	566,218	92,185
		Kubinė	Fm-3m	10,39293	10,39293	10,39293	1122,572	90
CuHCF	5,54	Monoklininė	P21/n	11,18344	7,29664	6,96584	567,636	93,016
MnHCF	6,47	Kubinė	Fm-3m	10,51741	10,51741	10,51741	1163,394	90

1 lentelėje pateikti Le Bail analizės metu gauti duomenys. Lyginant gardelių parametrus su literatūroje randamais duomenimis galima atkreipti dėmesį į tai, kad gardelės susidarymą lemia natrio jonų ir struktūrinis vandens interakcija, nes jie užima artimas pozicijas ir sąveikauja tarpusavyje [61]. Taip pat yra laikoma, kad didesnės gardelės turi didesnę kiekį $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ vakancijų, kuriose dažniausiai randamas didžiausias struktūrinio vandens kiekis [62]. Lyginant su literatūroje randamais šaltiniais, gautos pagrindinės FeHCF monoklininės gardelės a ir c parametrai yra mažesni,

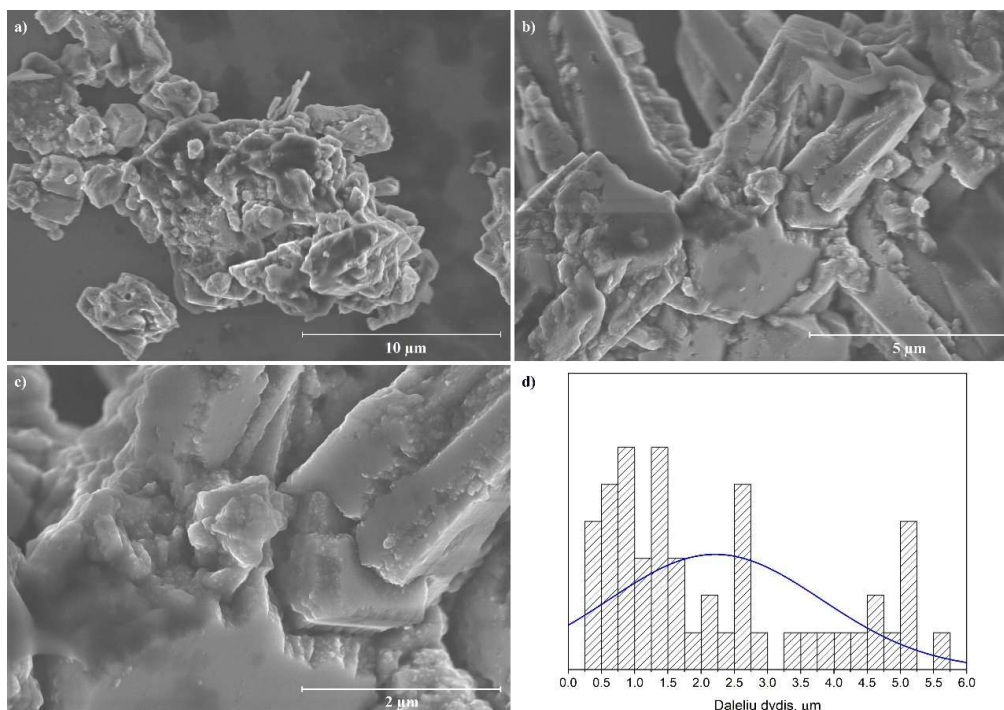
b parametras didesnis, o gardelės tūris šiek tiek mažesnis [6]. Tuo tarpu priemaišinėje kubinės FeHCF gardelės parametrai yra didesni, nei literatūroje publikuojamų struktūrų, o tai gali indikuoti didesnį struktūrinio vandens kiekį [62]. Susintetinto CuHCF gardelės dydis yra labai artimas mažu vakancijų kiekiu ir dideliu kristališkumu pasižyminčiam struktūrai, kurią publikavo Y. Xu ir kiti [5]. Susintetintas MnHCF pasižymi mažesniais gardelės parametrais, nei Y. Morimoto ir kitų susintetinto šios medžiagos atitiktis [61].

Visų mėginių analizės atveju gauta palyginti didelė χ_{red}^2 vertė, sukelta difraktogramos smailių formų neatitikimų. Smailių formų nesutapimai galimi dėl įtempimų gardelėse, atsirandančių dėl vakancijų gautos medžiagos struktūroje. Nepaisant formų neatitikimo, smailių pozicijos nustatymas Le Bail metodu leidžia pakankamai tiksliai įvertinti gautų medžiagų gardelių parametrus.

Atlikta struktūrinė analizė leido patikrinti susintetintų skirtingų PBA tipo medžiagų grynumą bei nustatyti susidariusių fazių gardelių parametrus. Nustatyta, kad visai atvejais gautos medžiagos yra atitinkančios elektrochemiškai aktyvias fazes, randamas literatūroje, įskaitant nevienfazį FeHCF, ir gali būti naudojami tolesniems tyrimams [5–7,55]. Kalbant apie detalesnius struktūros įvertinimus, įprasto XRD PBA atveju neužtenka ir norint detaliau iširti gautas struktūras būtų reikalingas arba rentgeno difrakcijos matavimas sinchrotrono pagalba, arba papildomų analizės metodų, tokių kaip rentgeno fotoelektronų spektroskopijos (XPS), taikymas.

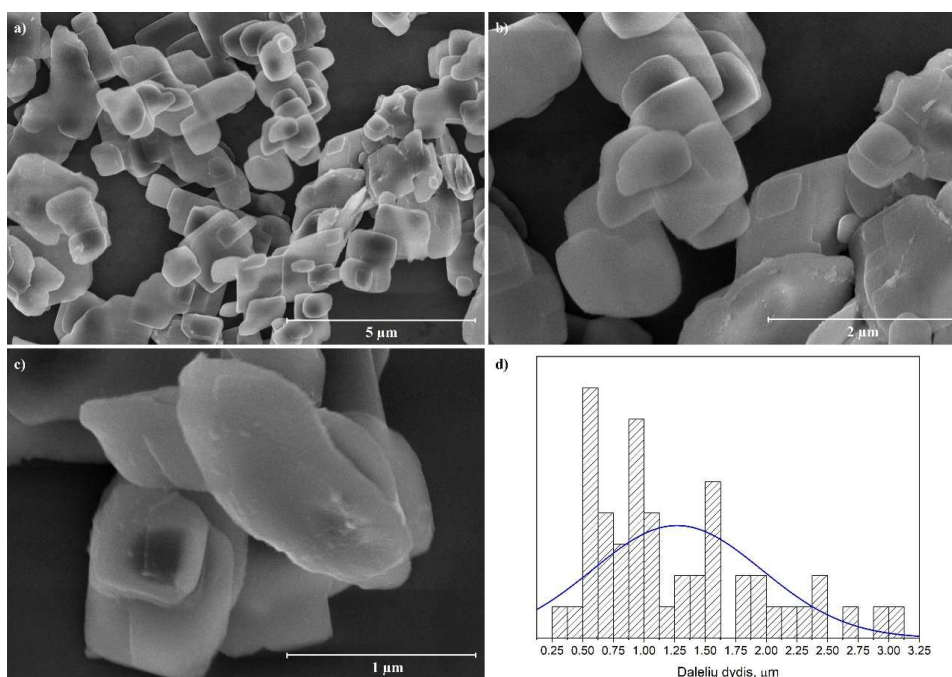
3.2 PBA dalelių morfologijos charakterizavimas

Naudojant susintetintus PBA mėginius buvo atlikta SEM analizė, siekiant patikrinti dalelių dydį ir morfologiją. FeHCF atveju mėginių analizė parodė įvairaus dydžio netvarkingos formos daleles, kurių pasiskirstymas nuotraukose svyruoja 0,3 – 5,75 μm ruože, o vidutinis dalelių dydis – 2,2 μm (18 pav.). Dalelių forma ir dalelių dydžio nevienodumas tikėtina buvo labiausiai paveikti sintezės metu nehomogeniško pirmtakų pasiskirstymo tirpale. Analizuojant didesnių dalelių vaizdus pastebėta, kad jų paviršius yra apšlępęs mažesnėmis, taip pat netvarkingos formos dalelėmis. 18d pav. pavaizduotoje dalelių pasiskirstymo histogramoje matyti, kad gaunamas didelis dydžių išsibarstymas, kuris taip pat yra sukeltas netvarkingo dalelių formavimosi.



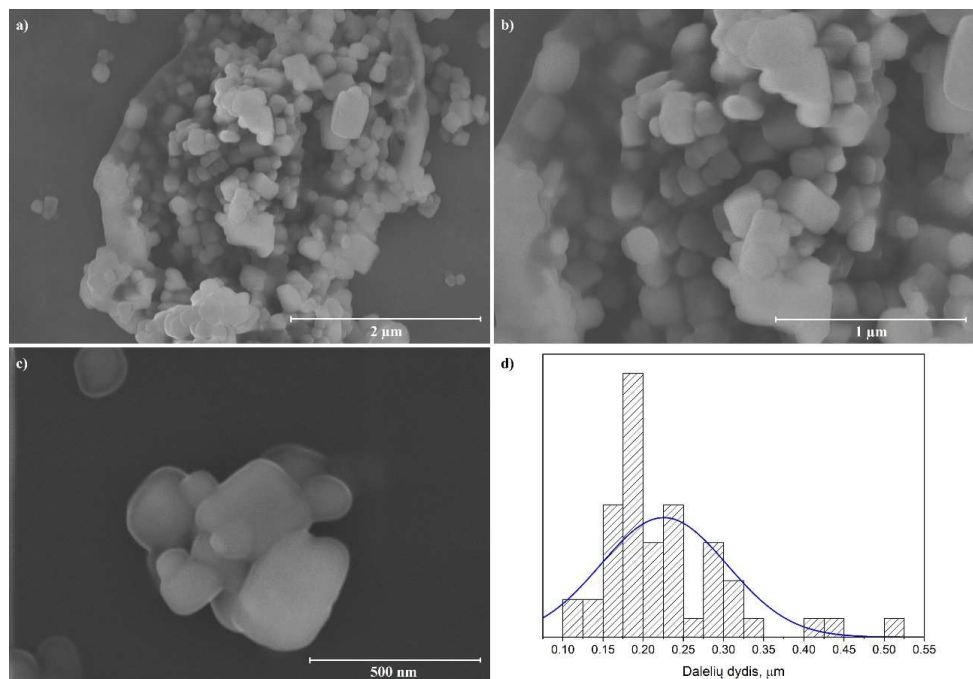
18 pav. FeHCF SEM vaizdai ir dalelių dydžio pasiskirstymas: (a) 5000 didinimas; (b) 10000 didinimas; (c) 25000 didinimas; (d) dalelių dydžio pasiskirstymo histograma.

CuHCF atveju mėginių analizė parodė įvairaus dydžio keturkampes daleles, kurių pasiskirstymas nuotraukose svyruoja 0,3 – 3,1 μm ruože, o vidutinis dalelių dydis – 1,3 μm (19 pav.). Dalelių forma, nors ir mažiau tvarkinga, atitinka literatūroje pateiktą monoklininių CuHCF plokštelių formą [5]. 19d pav. pavaizduotoje dalelių pasiskirstymo histogramoje matyti, kad didžioji dalis gautų dalelių yra 0,5 - 1,5 μm dydžio ruože.



19 pav. CuHCF SEM vaizdai ir dalelių dydžio pasiskirstymas: (a) 10000 didinimas; (b) 25000 didinimas; (c) 50000 didinimas; (d) dalelių dydžio pasiskirstymo histograma.

MnHCF atveju mėginių analizė parodė įvairaus dydžio kubines daleles, kurių pasiskirstymas nuotraukose svyruoja 0,1 – 0,525 μm ruože o vidutinis dalelių dydis – 0,23 μm (20 pav.). Palyginti su FeHCF ir CuHCF, MnHCF dalelės yra gerokai mažesnės ir yra linkusios agreguotis į didesnes sankaupas. 20d pav. pavaizduotoje dalelių pasiskirstymo histogramoje matyti, kad didžioji dalis gautų dalelių yra 0,15 – 0,35 μm dydžio ruože, tai yra gerokai mažesnės, nei FeHCF ar CuHCF sintezės atveju.



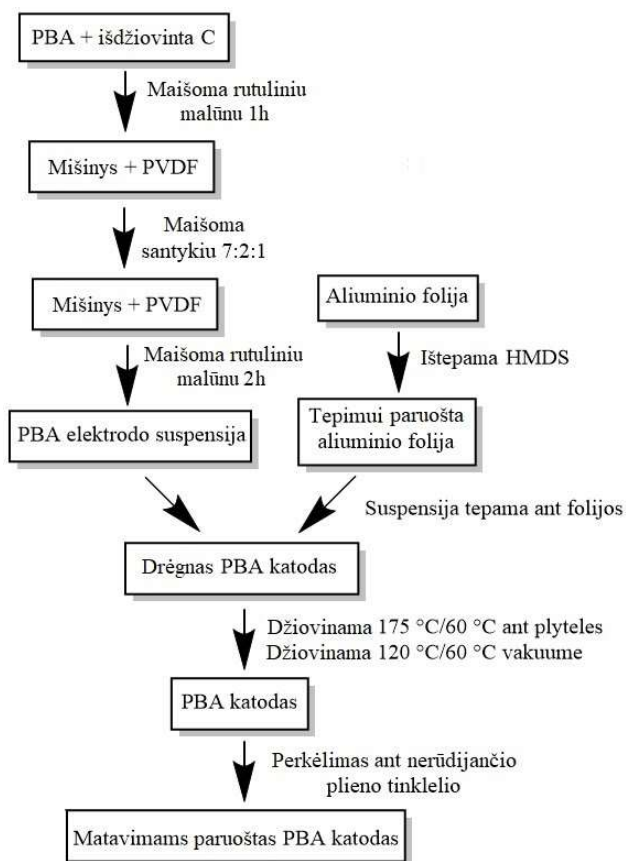
20 pav. SEM vaizdai ir dalelių dydžio pasiskirstymas: (a) 25000 didinimas; (b) 50000 didinimas; (c) 90000 didinimas; (d) dalelių dydžio pasiskirstymo histograma.

Naudojantis dalelių dydžio ir morfologijos tyrimais nustatytas dalelių dydis parodė, kad gautos dalelės visų PBA atveju atitinka sąlygas elektrodo, kurio laidumas būtų pakankamas efektyviam veikimui, gamybai ir papildomi veiksmai, tokie kaip miltelių papildomas smulkinimas, nėra reikalingi. Atliekant dalelių dydžio matavimus nustatyta, kad didžiausios dalelės susiformavo FeHCF atveju, tuomet seka CuHCF ir mažiausios gautos dalelės buvo MnHCF atveju. Kadangi nei vienos medžiagos atveju nebuvo gautos visiškai vienodos dalelės, norint gauti tvarkingos morfologijos daleles sintezės sąlygos turėtų būti tobulinamos.

3.3 Elektrocheminiai PBA katodo tyrimai

Naudojantis skirtingais PBA mėginiais pagaminti PBA katodai. Naudojamos aktyviosios PBA medžiagos milteliai (AM) sumaišomi su anglimi, kuri buvo džiovinama 2 valandas vakuuminėje krosnyje siekiant pašalinti adsorbuotą drėgmę. Milteliai maišomi rutuliniu malūnu 1 valandą. Po maišymo yra pakeičiami malūno rutuliai ir į mišinį įdedama PVDF. PVDF yra naudojamas kaip rišiklis baterijose dėl gero elektrocheminio stabilumo ir rišančiųjų savybių [63]. Dėl savo savybių PVDF yra pritaikomas ir komercinėse LIB. Anglis dedama kaip priedas

naudojant PVDF rišiklį, norint kompensuoti PVDF dielektrines savybes. Elektrodo komponentai maišomi masės santykiu AM:C:PVDF atitinkamai 7:2:1. Į gautą mišinį įdedama NMP, siekiant gauti norimos konsistencijos suspensiją. NMP veikia kaip PVDF tirpiklis ir yra dažnai naudojamas kartu su juo elektrodų gamyboje [63]. Mišinys maišomas rutuliniu malūnu 2 valandas. Gauta homogeniška suspensija tepama ant aliuminio folijos, suformuojant 300 μm storio elektrodo sluoksnį. Po to drėgnas elektrodas džiovinamas ant elektrinės plytelės ir vakuuminėje krosnyje. Gauta PBA katodo plėvelė nuo aliuminio folijos yra perkeliama ant plieninio tinklelio prieš atliekant elektrocheminius tyrimus (21 pav.).

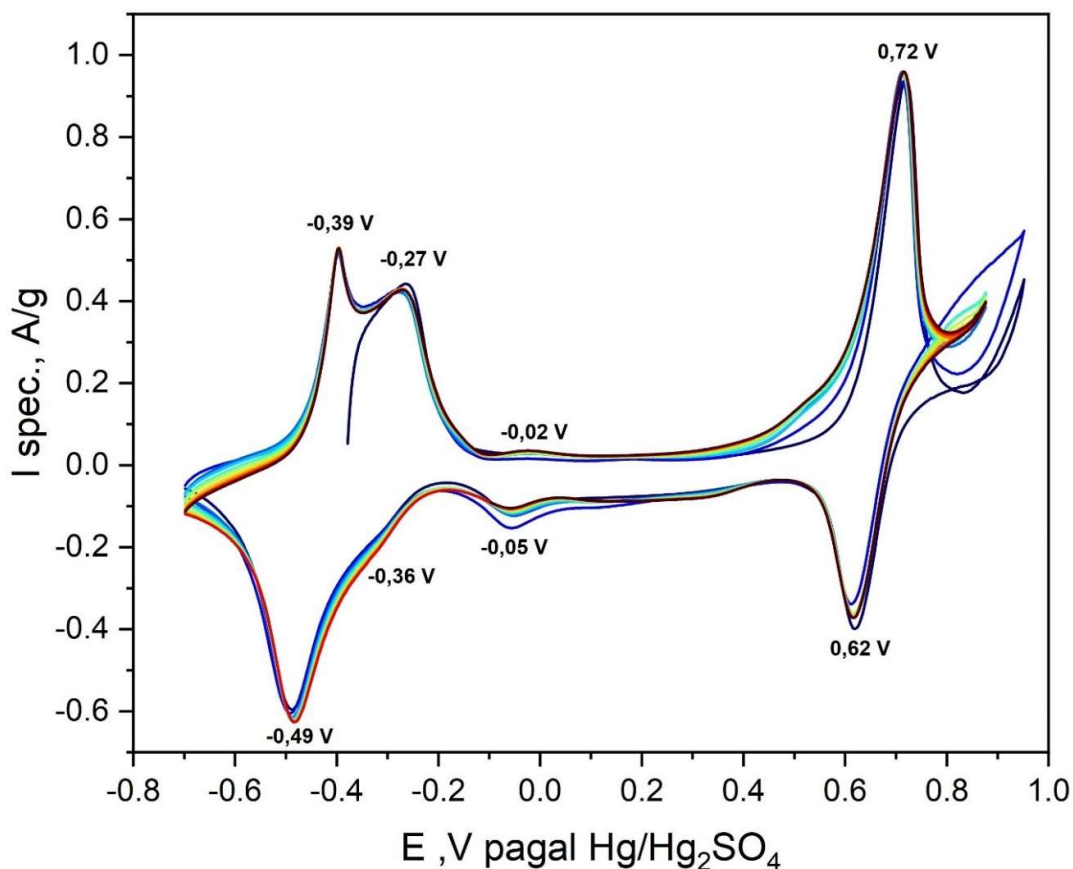


21 pav. PBA elektrodo paruošimo schema.

Naudojantis pagamintais elektrodais, atlikti ciklinės voltamperometrijos (CV) matavimai. Šie matavimai atlikti norint išsiaiškinti, ties kokiomis potencialo vertėmis vyksta pagamintų elektrodų cheminės reakcijos. Taip pat CV matavimai leidžia matyti, kurios redokso poros medžiagoje yra aktyvios, ir palyginti tai su kitomis sistemomis. Darbo metu CV matavimai atlikti naudojant Hg/Hg₂SO₄ palyginamąjį elektrodą. Kaip elektrolitas naudojamas 1M Na₂SO₄ tirpalas vandenyje. Kiekvieno PBA elektrodo atveju matuota 10 ciklų, siekiant pamatyti, kaip kinta elektrocheminis elektrodų aktyvumas.

FeHCF ciklinė voltamperograma pateikta 22 pav. Gautoje voltamperogramoje galima išskirti dvi redokso porų smailes. Pirmoji, matoma prie mažesnės įtampos, yra Fe²⁺/Fe³⁺ redokso pora, būdinga geležies pozicijai gardelėje, kuri yra susijungusi su anglimi (Fe-C). Matomas šios redokso poros smailės skilimas, vienos dalies redukcija ties -0,39 V ir oksidacija ties -0,49 V, bei kitos dalies redukcija ties -0,27 V ir oksidacija ties -0,36 V, būdinga dėl PBA tipo medžiagoje

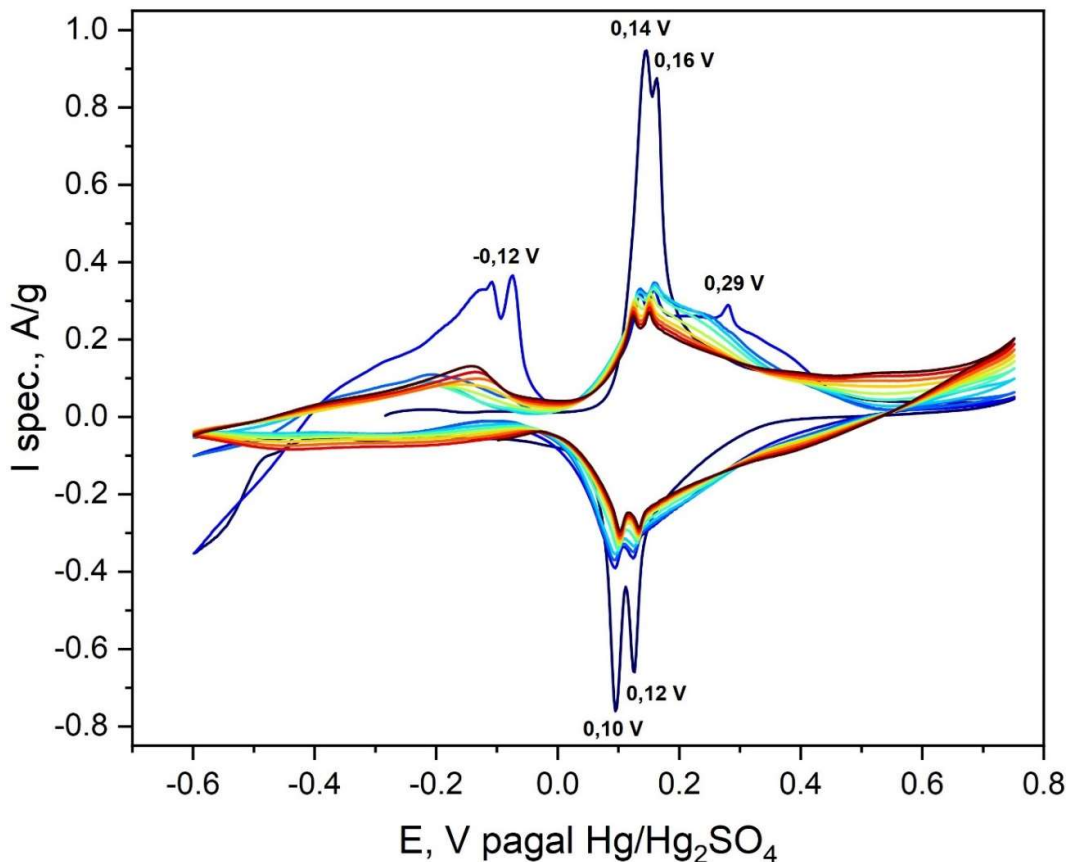
vykstančio fazės pokyčio iš monoklininės į kubinę struktūrą [55]. Dėl šios priežasties FeHCF mėginyje gauta kubinės FeHCF_C priemaiša iš esmės dalyvauja tame pačiame elektrocheminiame procese, kaip ir pagrindinė fazė. Antra FeHCF redokso pora, kurios redukcija vyksta ties 0,72 V ir oksidacija ties 0,62 V, yra $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ redokso pora, būdinga geležies pozicijai gardelėje, kuri yra susijungusi su azotu (Fe-N) [55]. Šioje vietoje smailės susidvigubinimas nėra pastebimas, tačiau matoma, kad redukcijos smailės intensyvumas tarp ciklų palengva mažėja. Taip pat matoma dalinai grįžtamas procesas, kurio vyksta redukcija ties -0,02 V, o oksidacija ties -0,05 V, redukcijos smailei po truputį didėjant su kiekvienu ciklu. Galima to priežastis galėtų būti, kad vyksta dalinis elektrodo tirpimas, dėl kurio mažėja aukštesnės įtampos $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ redokso poros redukcijos intensyvumas, o to tirpimo produktai yra elektrochemiškai aktyvūs ir jų aktyvumas matomas atsirandančiose naujose smailėse.



22 pav. FeHCF elektrodo ciklinė voltamperograma.

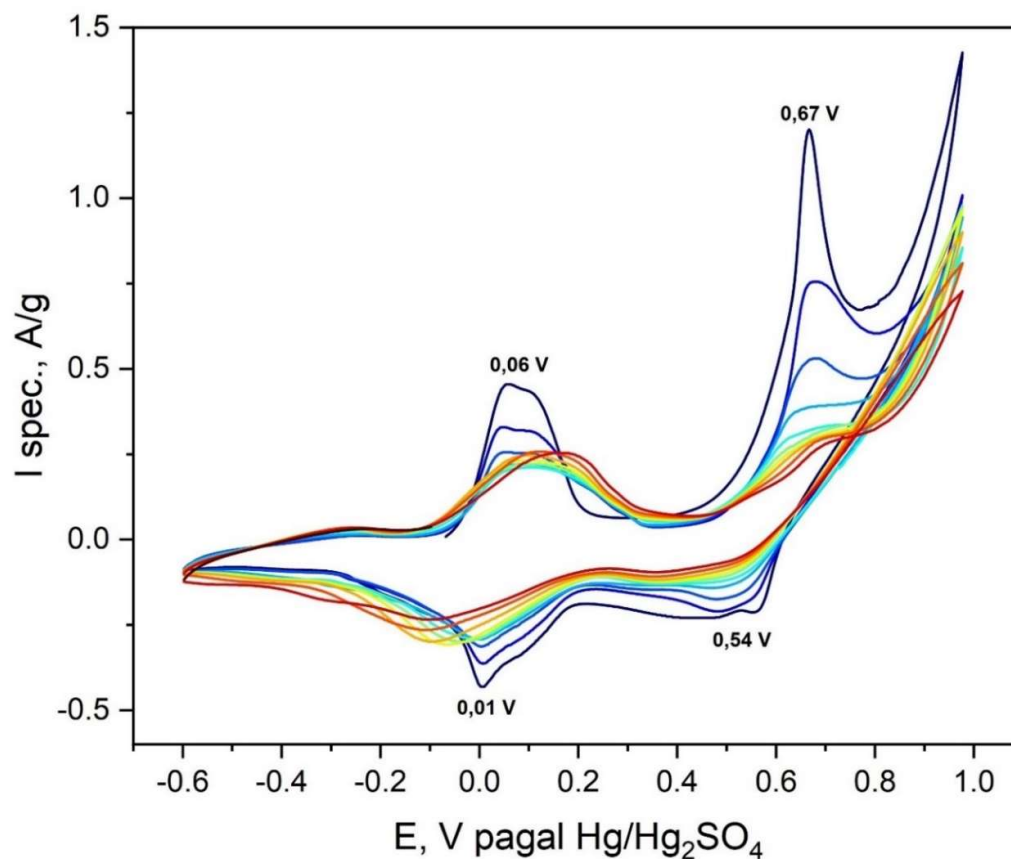
CuHCF ciklinė voltamperograma pateikta 23 pav. Gautoje voltamperogramoje galima išskirti vieną aiškia redokso porą, būdinga $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ variu pakeistoje Berlyno mėlynojo struktūroje. Kaip ir FeHCF atveju, matome redokso poros smailės susidubliavimą, būdinga šio tipo medžiagoms. Matomas šios redokso poros smailės skilimas, vienos dalies redukcija ties 0,14 V ir oksidacija ties 0,10 V, bei kitos dalies redukcija ties 0,16 V ir oksidacija ties 0,12 V. Pirmajame cikle matoma tik šios smailės oksidacija ir redukcija, todėl galima spręsti, kad pirmiausia medžiagoje yra elektrochemiškai aktyvi tik geležis, ką parodo ir literatūra [5]. Antro ciklo pradžioje matome naujų smailių ties -0,12V redukcijos dalyje pasirodymą, būdingą $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ redokso porai [5]. Taip galima pastebėti, kad šios redokso poros smailė nėra grįžtama,

o nuo $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ redokso poros smaيليų intensyvumas stipriai sumažėja. Iš to galima spręsti, kad per pirmąjį ciklą įkraunama vario redokso pora inicijuoja elektrodo degradacijos procesus. Smailė, matoma 0,29 V redukcijos dalyje galėtų būti vienas iš elektrodo degradacijos produktų, pasižymintis elektrocheminiu aktyvumu. Didėjant ciklų skaičiui, taip pat matomas $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ smailes mažėjimas, tačiau jis nėra toks didelis, kaip po pirmojo ciklo.



23 pav. CuHCF elektrodo ciklinė voltamperograma.

MnHCF ciklinė voltamperograma pateikta 24 pav. Gautoje voltamperogramoje galima išskirti dvi redokso porų smailes. Pirmoji, matoma prie mažesnės įtampos, yra $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ redokso pora. Redokso poros vyksta redukcija ties 0,06 V, o oksidacija ties 0,01 V. Antra MnHCF redokso pora, kurios redukcija vyksta ties 0,67 V ir oksidacija ties 0,54 V, yra $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ redokso pora. Abi šios poros atitinka literatūroje randamas MnHCF redokso poras [7]. MnHCF atveju matyti, kad abiejų redokso porų intensyvumai mažėja su kiekvienu ciklu. Toks elgesys būdingas daugumai manganu paremtų elektrocheminių sistemų vandeniniuose elektrolituose [64]. Kubinės fazės MnHCF, kuriam nėra būdingi fazės virsmai priklausomai nuo natrio jonų įterpimo ir ekstrakcijos iš gardelės, nors turintis pasižymėti didesniu stabilumu, taip pat neapsaugo nuo elektrodo degradacijos veikimo metu [56].

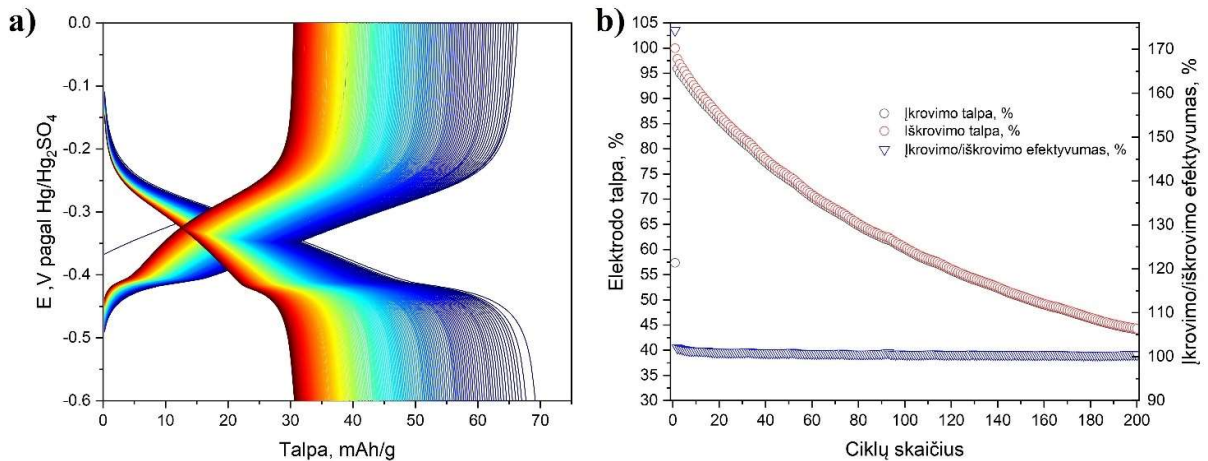


24 pav. MnHCF elektrodo ciklinė voltamperograma.

Naudojant PBA katodus taip pat buvo atlikti galvanostatinio ciklavimo matavimai. Kadangi FeHCF ir MnHCF atveju viena iš medžiagos redokso porų yra per arti vandens elektrocheminio lango ribos, o CuHCF atveju $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ redokso pora yra linkusi paskatinti elektrodo degradaciją, visi PBA katodai buvo cikluojami sąlygose, kuriose vyktų tik vieno Na^+ jono įterpimas ir ekstrakcija. Matavimui buvo naudojama trijų elektrodų celė, bet siekiant sumažinti pašalinių procesų veikimą darbinis ir palyginamasis elektrodai nuo pagalbinio elektrodo buvo atskirti druskų tilteliu, užpildytu 1M NaNO_3 ir 1% agarozės mišiniu. Tyrimai atlikti darbinio elektrodo naudojant tiriamosios medžiagos katodą, pagalbinio elektrodo naudoti grafitas, palyginamas elektrodas – $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$. Matavimai atlikti elektrolitu naudojant 1M Na_2SO_4 tirpalą vandenyje. Kiekvienas elektrodas buvo cikluojamas 200 ciklų, ciklavimo greitis tyrimo metu buvo 1C.

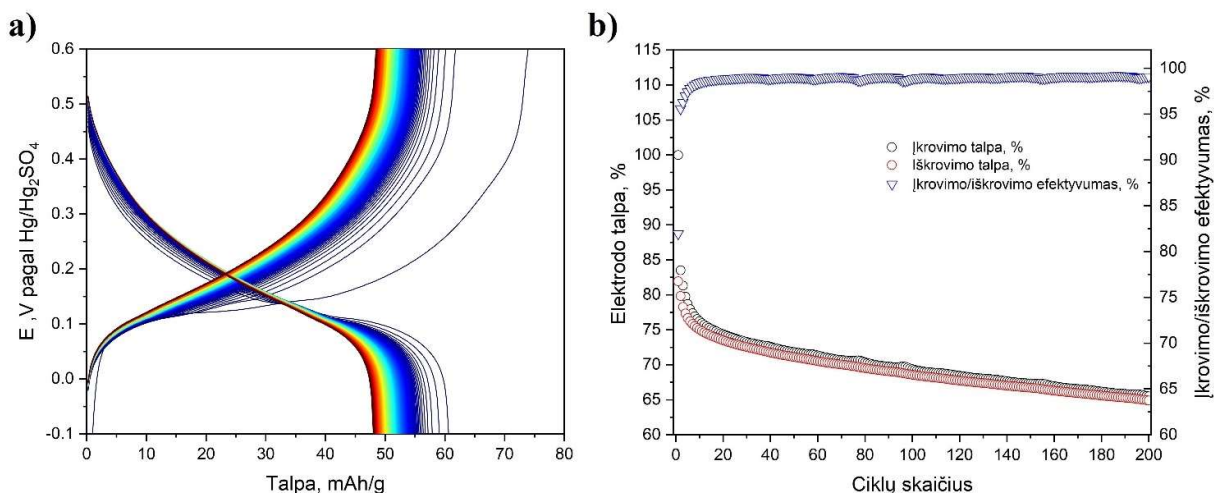
FeHCF katodo atvejų nustatyta, kad cikluojant elektrodo pradinė iškrovimo talpa yra 69 mAh/g. Tai atitinka 80,7 % teorinės šios medžiagos talpos, kai migruoja vienas struktūrinis Na^+ jonas (teorinė talpa 85,5 mAh/g) (25a pav.). 25a pav. pavaizduotame grafike matome plokštumą -0,4 - -0,2 V ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) ribose, kas atitinka ciklovoltamperometrijos būdu nustatytą $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ redokso porą. Tai reprezentuoja vieno struktūrinio Na^+ jono judėjimą ir dėl to įvykstantį krūvio pokytį. Pirmojo ciklo metu katodo įkrovimo specifinė talpa yra gerokai mažesnė, nei iškrovimo talpa, todėl matomas didelis pirmojo ciklo efektyvumas, tai yra apie 171 % (25b pav.). To priežastis labiausiai tikėtina yra nepilnas pozicijos gardelėje, iš kurios migruoja natrio jonai, užpildymas. Įkrovimo metu ši pozicija yra užpildoma, todėl tolesnių ciklų efektyvumas yra kur kas geresnis, tai yra apie 100 %, kas reiškia gerą sutapimą tarp įkrovimo ir iškrovimo procesų.

Taip pat nustatyta, kad per 200 ciklų yra netenkama 55 % pradinės talpos. Talpos kritimas tarp ciklų yra pakankamai stabilus ir pradeda šiek tiek lėtėti didėjant ciklų skaičiui.



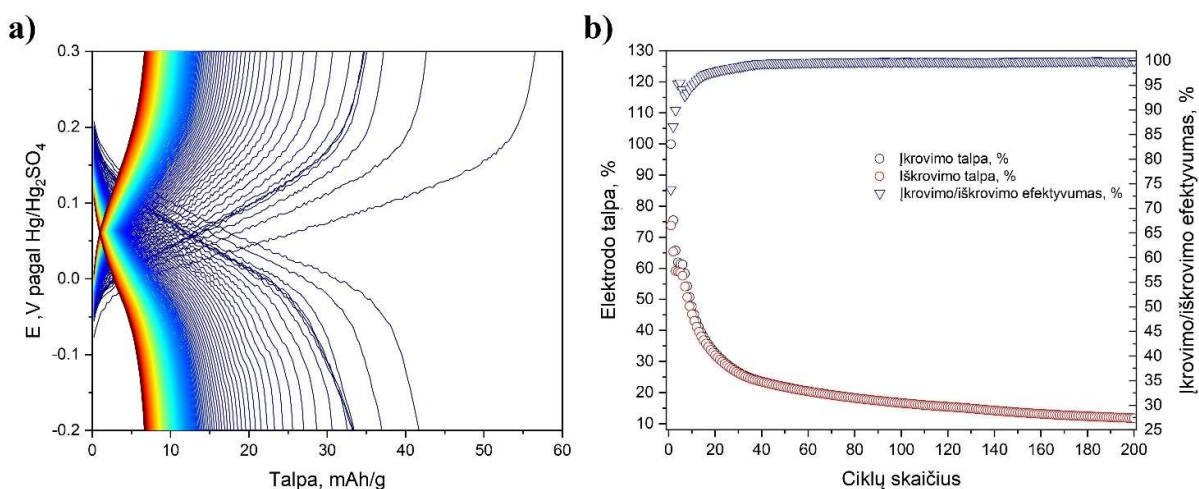
25 pav. FeHCF elektrodo talpos matavimai (1 C): a) talpos priklausomybės nuo potencialo grafikas; b) talpos išlaikymo ir efektyvumo grafikas.

CuHCF katodo atveju nustatyta, kad cikluojant elektrodo pradinė iškrovimo talpa yra 61 mAh/g. Tai atitinka 73,1 % teorinės šios medžiagos talpos, kai migruoja vienas struktūrinis Na^+ jonas (teorinė talpa 83,4 mAh/g) (26a pav.). 26a pav. pavaizduotame grafike matome plokštumą 0,1 - 0,3 V ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) ribose, kas atitinka ciklovoltametrijos būdu nustatytą $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ redokso porą. Tai parodo vieno struktūrinio Na^+ jono judėjimą ir dėl to įvykstantį krūvio pokytį. Skirtingai nei FeHCF elektrodo atveju, CuHCF elektrodo ciklavimo metu pirmojo ciklo įkrovimo talpa yra didesnė, nei iškrovimo. Antrojo ciklo metu įkrovimo talpa sumažėja gerokai labiau, nei iškrovimo talpa, ir ilgainiui šie procesai išsilygina, įkrovimo/iškrovimo efektyvumui tampa artimam 100% (26b pav.). Taip gali būti dėl degradacijos, kuri buvo pastebėta CV tyrimų metu. Kita galima talpos nykimo priežastis yra kietojo elektrolito tarpfazis (SEI) formavimasis [44]. SEI veikia kaip laidų plėvelė tarp elektrodo ir elektrolito, tačiau jos susidaryme dalyvavusi elektrodo dalis yra negrįžtamai sunaudojama, todėl matomas didelis talpos pokytis. Įkrovimo/iškrovimo efektyvumo grafike taip pat galima pastebėti mažus periodinius efektyvumo sumažėjimus. Efektyvumo mažėjimas sutampa su įkrovimo talpos padidėjimu ir su laiku, kada saulė tiesiogiai kontaktuoja su matavimo cele. Tai parodo, kad katodas arba jo degradacijos produktai yra jautrūs aplinkos poveikiui. CuHCF atveju taip pat matome, kad pradinis talpos mažėjimas yra spartesnis, nei FeHCF katodo atveju, tačiau didėjant ciklų skaičiui, talpos mažėjimas pradeda vykti nebe taip greitai. Po 200 ciklų CuHCF katodas išlaikė 65% pradinės talpos, kas parodo geresnį elektrodo stabilumą tyrimo sąlygose lyginant su FeHCF katodu.



26 pav. CuHCF elektrodo talpos matavimai (1 C): a) talpos priklausomybės nuo potencialo grafikas; b) talpos išlaikymo ir efektyvumo grafikas.

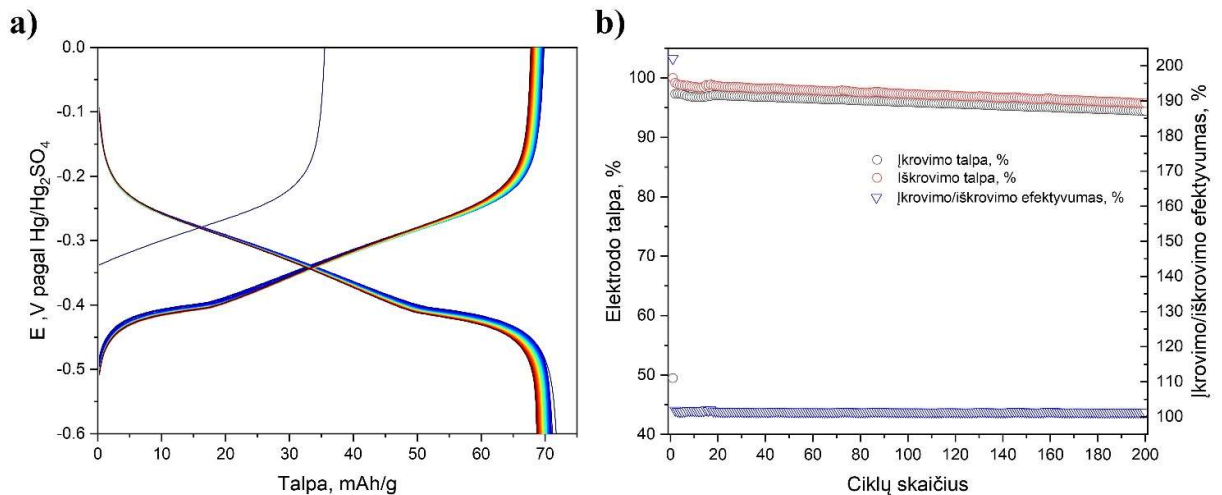
MnHCF katodo atveju nustatyta, kad cikluojant elektrodo pradinė iškrovimo talpa yra 42 mAh/g. Tai atitinka 49 % teorinės šios medžiagos talpos, kai migruoja vienas struktūrinis Na^+ jonas (teorinė talpa 85,7 mAh/g) (27a pav.). Lyginant su kitais analizuotais katodais, MnHCF atveju nustatyta pradinė talpa yra mažiausia. 27a pav. pavaizduotame grafike matome plokštumą 0 - 0,15 V (Hg/Hg₂SO₄) ribose, kas atitinka ciklovoltametrijos būdu nustatytą $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ redokso porą. Tai parodo vieno struktūrinio Na^+ jono judėjimą ir dėl to įvykstantį krūvio pokytį. Kaip ir CuHCF katodo atveju pirmojo ciklo įkrovimo talpa yra didesnė, nei iškrovimo, tačiau MnHCF katodo atveju spartus talpos kritimas vyksta ilgiau. Talpos kritimas sutampa su CV matavimu metu gautais rezultatais ir gali būti priskiriamas katodo degradavimui. Įkrovimo/iškrovimo efektyvumas taip pat yra palyginti mažas pirmąsias kelias dešimtis ciklų, tačiau ilgainiui nusistovi ir tampa artimas 100 % (27b pav.). Po 200 ciklų MnHCF elektrodo talpa siekia vos 12% pradinės talpos, kas parodo šio katodo nestabilumą pasirinktose matavimo sąlygose.



27 pav. MnHCF elektrodo talpos matavimai (1 C): a) talpos priklausomybės nuo potencialo grafikas; b) talpos išlaikymo ir efektyvumo grafikas.

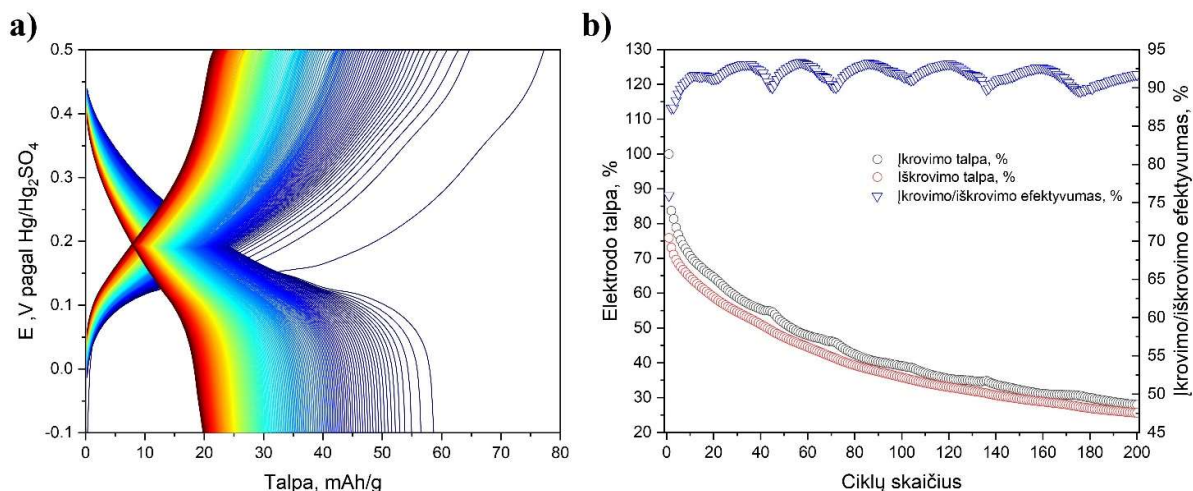
Siekiant įvertinti PBA katodų stabilumą kintant elektrolito pH, buvo atlikti ciklavimo matavimai buferiniame elektrolito tirpale. Matavimai buvo atlikti identiškoje trijų elektrodų celėje, kaip ir prieš tai aprašyti matavimai, tačiau elektrolitu buvo naudotas 1M Na₂SO₄ 0,1M citratinis buferis (4 pH). Kiekvienas elektrodas buvo cikluojamas 200 ciklų, ciklavimo greitis tyrimo metu buvo 1C.

FeHCF matavimo atveju nustatyta, kad katodas rūgštiniame pastovaus pH elektrolite pasižymi 72 mAh/g pradine iškrovimo talpa (84,2 % teorinės talpos), tai yra didesne talpa, nei nepakeisto pH sąlygose (28a pav.). Taip pat galima pastebėti, kad pirmojo ciklo veikimas yra panašus, kaip ir kitų ciklavimų atveju. Kitas esminis skirtumas yra sistemos stabilumas. Per 200 ciklų elektrodo talpa sumažėja vos 5,5%, o įkrovimo/iškrovimo efektyvumas visų ciklų išskyrus pirmąjį metu yra apie 100 % (28b pav.). Taip parodo, kad naudojant parūgštintą stabilaus pH (4 pH) vandeninį elektrolitą FeHCF katodo degradacijos procesai sumažėja iki minimumo.



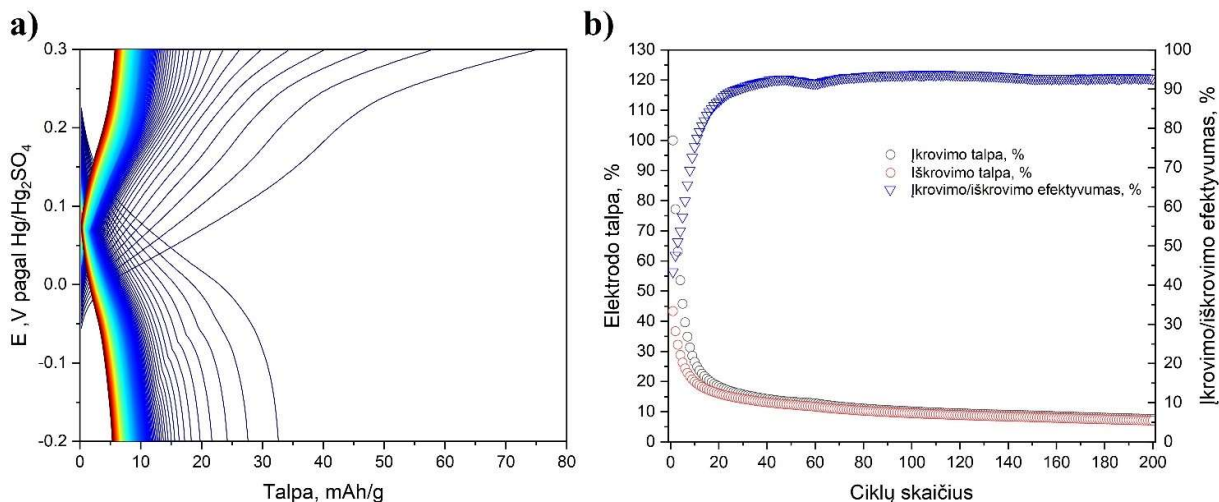
28 pav. FeHCF elektrodo talpos matavimai (4 pH, 1 C): a) talpos priklausomybės nuo potencialo grafikas; b) talpos išlaikymo ir efektyvumo grafikas.

CuHCF atveju įtampos ribos buvo pakeistos ir matavimas buvo atliktas -0,1 – 0,5 V (Hg/Hg₂SO₄) įtampos ruože (29a pav.). Pokytis padarytas dėl prie aukštesnės įtampos pradėjusių skirtis O₂ dujų. CuHCF matavimo atveju nustatyta, kad katodas rūgštiniame pastovaus pH elektrolite pasižymi 59 mAh/g pradine iškrovimo talpa (70,7 % teorinės talpos), tai yra mažesne talpa, nei nepakeisto pH sąlygose. Taip pat galima pastebėti, kad pirmojo ciklo veikimas yra panašus, kaip ir kitų ciklavimų atveju, kaip buvo pastebėta ir FeHCF atveju. Skirtingai nuo FeHCF katodo, CuHCF stabilumas yra prastesnis buferiniame elektrolite. Po 200 ciklų elektrodo talpa siekia tik 27 %, tai yra mažiau, nei matuojant nmodifikuotame elektrolite (29b pav.). Tai parodo katodo degradacijos paspartėjimą esant stabiliam rūgštiniam pH. Įkrovimo/iškrovimo efektyvumas taip pat prastesnis, viso ciklavimo metu svyruojantis tarp 89 – 92 %. Efektyvumo svyravimas yra didesnis, nei matavimo nmodifikuotame elektrolite atveju. Tai parodo, kad esant stabiliam rūgštiniam pH CuHCF katodas arba jo degradacijos produktai yra dar labiau jautrūs aplinkos poveikiui, nei nmodifikuotame elektrolite. Palyginti mažas įkrovimo/iškrovimo efektyvumas taip pat parodo Na⁺ jonų migracijos suprastėjimą.



29 pav. CuHCF elektrodo talpos matavimai (4 pH, 1 C): a) talpos priklausomybės nuo potencialo grafikas; b) talpos išlaikymo ir efektyvumo grafikas.

MnHCF matavimo atveju nustatyta, kad katodas rūgštiniame pastovaus pH elektrolite pasižymi 33 mAh/g pradine iškrovimo talpa (38,5 % teorinės talpos), tai yra mažesne talpa, nei nepakeisto pH sąlygose (30a pav.). Kaip ir kitų PBA katodų matavimų atveju, pirmojo ciklo veikimas panašus nemodifikuoto elektrolito terpėje atlikto matavimo. MnHCF katodo atveju, kaip ir CuHCF katodo atveju, elektrolito pokytis paspartino elektrodo degradaciją, po 200 ciklų sumažėjant net 93% lyginant su pradine talpa (30b pav.). Įkrovimo/iškrovimo efektyvumas modifikuotame elektrolite šio PBA atveju taip pat prastesnis, didėjantis pirmųjų ciklų metu ir ilgainiui nusistovintis ties 93% riba.

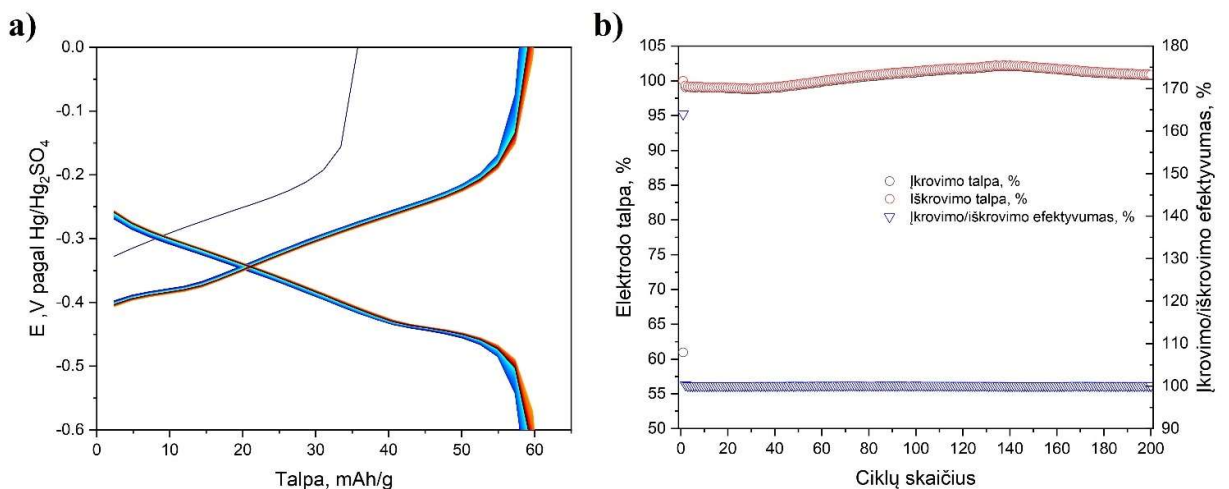


30 pav. MnHCF elektrodo talpos matavimai (4 pH, 1 C): a) talpos priklausomybės nuo potencialo grafikas; b) talpos išlaikymo ir efektyvumo grafikas.

Norint patikrinti, kaip PBA katodus veikia ciklavimo greitis, buvo atlikti matavimai 10 C greičiu. Didinant ciklavimo greitį didėja įkrovimo srovė, o naudojamas druskos tiltelis gali efektyviai veikti tik palyginti mažose srovėse. Dėl šios priežasties matavimas atliktas trijų

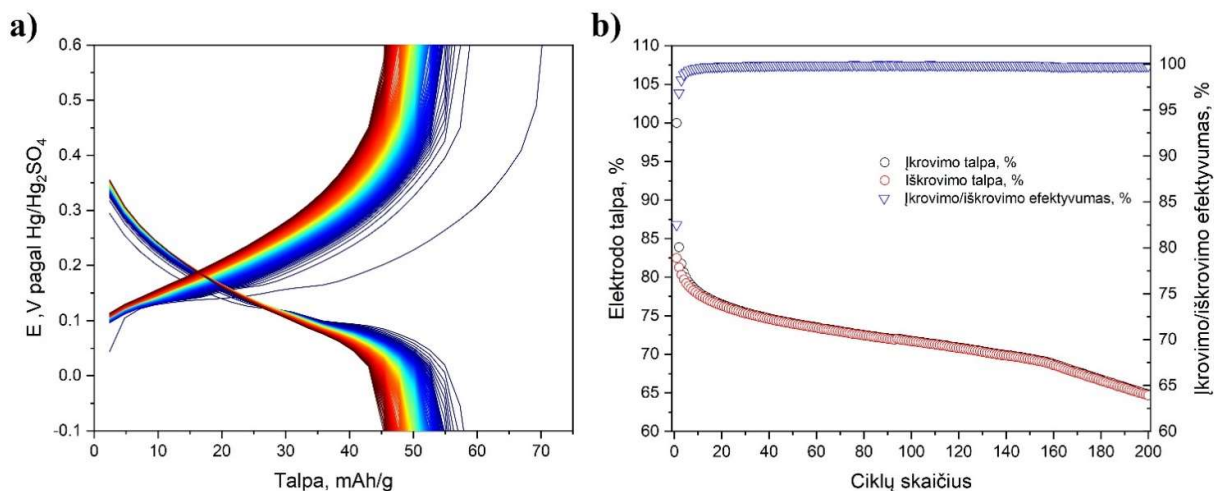
elektrodų celėje darbinio ir palyginamojo elektrodų neatskiriant nuo pagalbinio elektrodo. Kaip elektrolitas buvo naudotas 1M Na₂SO₄ tirpalas vandenyje.

FeHCF matavimo atveju nustatyta, kad katodas 10 C ciklavimo atveju pasižymi 59 mAh/g pradine iškrovimo talpa (69 % teorinės talpos) (31a pav.). Pirmojo ciklo veikimas šio matavimo metu taip pat atitinka kitų šio katodo matavimų duomenis. Tačiau skirtingai nuo kitų matavimų, cikluojant 10 C greičiu buvo pastebėta, kad FeHCF elektrodo talpa didėjant ciklų skaičiui ir pradeda mažėti tik po 150 ciklų (31b pav.). Taip gali vykti dėl dviejų priežasčių kombinacijos. Pirmoji priežastis yra didesnis aktyvios medžiagos pasiekimas, kadangi cikluojant didesniu greičiu medžiaga kraunama didesne srove. Kita geresnio veikimo priežastis yra pašalinių procesų, tokių kaip aplinkos dujų tirpimas elektrolite, mažesnis poveikis dėl krovimo greičio. Iš to galima spręsti, kad FeHCF atveju elektrodo degradacija vyksta labiau dėl papildomų procesų, negu tiesioginio elektrodo aktyviosios medžiagos tirpimo vandeniniame elektrolite. Elektrodo įkrovimo/iškrovimo efektyvumas taip pat parodo gerą elektrodo veikimą, viso ciklavimo metu laikantis apie 100 %.



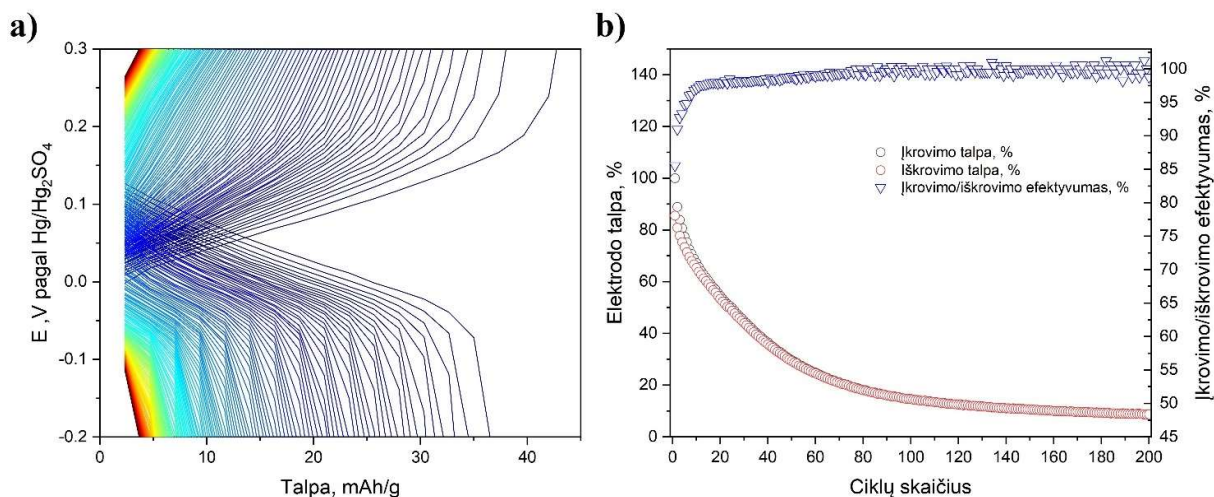
31 pav. FeHCF elektrodo talpos matavimai (10 C): a) talpos priklausomybės nuo potencialo grafikas; b) talpos išlaikymo ir efektyvumo grafikas.

CuHCF matavimo atveju nustatyta, kad katodas 10 C ciklavimo atveju pasižymi 58 mAh/g pradine iškrovimo talpa (70 % teorinės talpos) (32a pav.). Katodo veikimas ciklavimo metu labai panašus į veikimą cikluojant 1 C greičiu. Tai parodo, kad CuHCF katodo degradacijos procesai yra mažiau priklausomi nuo aplinkos, nei buvo nustatyta FeHCF katodo atveju. CuHCF katodas cikluojant 10 C greičiu yra palyginti stabilus, išlaikoma 64 % pradinės katodo talpos (32b pav.). Įkrovimo/iškrovimo efektyvumas šio matavimo metu laikosi arti 100 %, taip pademonstruojant gerą įkrovimo ir iškrovimo procesų sutapimą.



32 pav. CuHCF elektrodo talpos matavimai (10 C): a) talpos priklausomybės nuo potencialo grafikas; b) talpos išlaikymo ir efektyvumo grafikas.

MnHCF matavimo atveju nustatyta, kad katodas 10 C ciklavimo atveju pasižymi 37 mAh/g pradine iškrovimo talpa (43,2 % teorinės talpos) (33a pav.). Galima pastebėti, kad cikluojant 10 C greičiu, katodo degradavimas yra spartesnis, nei cikluojant 1 C greičiu. Po 200 ciklų MnHCF elektrodo talpa siekia tik 9 % pradinės talpos (33b pav.). Iš to galima spręsti, kad greitesnis ciklavimas tik padidina elektrodo degradavimo procesų greitį. Įkrovimo/iškrovimo efektyvumas šio matavimo atveju yra artimas 100 %, kas parodo įkrovimo ir iškrovimo procesų sutapimą nepaisant didelės talpos netekties.



33 pav. MnHCF elektrodo talpos matavimai (10 C): a) talpos priklausomybės nuo potencialo grafikas; b) talpos išlaikymo ir efektyvumo grafikas.

Atlikti CV matavimai parodė, kad pagaminti PBA katodai yra elektrochemiškai aktyvūs ir leido nustatyti, ties kokiomis įtampos vertėmis yra matomas elektrodo aktyvumas. CV matavimai taip pat parodė, kaip kinta elektrocheminis PBA katodų aktyvumas veikiant elektrodus keletą ciklų. Naudojantis gautais CV duomenimis atlikti PBA katodų ciklavimo matavimai skirtingose sąlygose. FeHCF atveju nustatyta, kad pašaliniai efektai, tokie kaip aplinkos dujų tirpimas elektrolite, paskatina darbinio elektrodo degradacija. Ciklavimo greičio keitimas arba pH

modifikavimas FeHCF atveju leidžia pagerinti katodo stabilumą. CuHCF atveju nustatyta, kad ciklavimo greitis neturi didelio poveikio degradacijos procesams. Elektrolito parūgštinimas CuHCF atveju parodė elektrodo stabilumo suprastėjimą ir įkrovimo/iškrovimo efektyvumo sumažėjimą. MnHCF atveju nustatyta, kad katodas nėra stabilus pasirinktame elektrolite, o pH ir ciklavimo greičio keitimas degradacijos procesų greičio nesumažina. Norint efektyviai naudoti MnHCF katodą reikalinga iš esmės pakeisti elektrolitą, pavyzdžiui naudoti „vandens druskoje“ tipo elektrolitą.

IŠVADOS

1. Rentgeno difrakcinės analizės metodu nustatyta, kad susintetintas FeHCF yra nevienfazis, o CuHCF ir MnHCF – vienfaziai. Analizė naudojantis Le Bail metodu parodė, kad gauti PBA mėginiai pasižymi gardelės parametrais, artimais literatūroje randamoms struktūroms.

2. Morfologiniai mėginių tyrimai parodė, kad FeHCF išsibarsčiusio dydžio, netvarkingos dalelės atveju gautos netvarkingos formos dalelės. CuHCF atveju gautos tvarkingos, keturkampės plokštelės, kurių dydis yra 0,3 – 3,1 μm . MnHCF atveju gautos tvarkingos kubinės dalelės, kurių dydis 0,1 – 0,525 μm .

3. Darbo metu nustatytos susintetinto FeHCF redokso porų $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (Fe-C pozicija) ir $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (Fe-N pozicija) vertės (atitinkamai -0,39 V/-0,27 V ir 0,72 V). Galvanostatinio ciklavimo matavimai parodė, kad FeHCF katodas pažymi 69 mAh/g pradine iškrovimo talpa bei 45 % talpos išlaikymu po 200 ciklų elektrodui veikiant 1 C greičiu. Elektrolito pH keitimas pagerina elektrodo stabilumą, pasiekta 72 mAh/g pradine iškrovimo talpa bei 94,5 % talpos išlaikymas po 200 ciklų. Cikluojant FeHCF elektrodą 10 C greičiu pasiekta 59 mAh/g pradine iškrovimo talpa, o po 200 ciklų talpa iš esmės nepakinta.

4. Darbo metu nustatytos susintetinto CuHCF redokso porų $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ ir $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ vertės (atitinkamai -0,12 V ir 0,14 V/0,16 V). Galvanostatinio ciklavimo matavimai parodė, kad CuHCF katodas pažymi 61 mAh/g pradine iškrovimo talpa bei 65 % talpos išlaikymu po 200 ciklų elektrodui veikiant 1 C greičiu. Elektrolito pH keitimas pablogina elektrodo stabilumą, pasiekta 59 mAh/g pradine iškrovimo talpa bei 27 % talpos išlaikymas po 200 ciklų. Cikluojant CuHCF elektrodą 10 C greičiu pasiekta 58 mAh/g pradine iškrovimo talpa ir 64 % talpos išlaikymas po 200 ciklų.

5. Darbo metu nustatytos susintetinto MnHCF redokso porų $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ir $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ vertės (atitinkamai 0,06 V ir 0,67 V). Galvanostatinio ciklavimo matavimai parodė, kad MnHCF pažymi 42 mAh/g pradine iškrovimo talpa bei 12% talpos išlaikymu po 200 ciklų elektrodui veikiant 1 C. Elektrolito pH keitimas nežymiai sumažina elektrodo stabilumą, pasiekta 33 mAh/g pradine iškrovimo talpa bei 7 % talpos išlaikymas po 200 ciklų. Cikluojant MnHCF elektrodą 10 C greičiu pasiekta 37 mAh/g pradine iškrovimo talpa ir 9 % talpos išlaikymas po 200 ciklų.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] T. Allison, N.R. Smith, Z. Ma, Introduction to Energy Storage, in: Thermal, Mechanical, and Hybrid Chemical Energy Storage Systems, Elsevier, 2021: pp. 1–25. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819892-6.00001-0>.
- [2] M. Azevedo, N. Campagnol, T. Hagenbruch, K. Hoffman, A. Lala, O. Ramsbottom, Lithium and Cobalt - a Tale of Two Commodities, (2018).
- [3] D. Lisbona, T. Snee, A Review of Hazards Associated with Primary Lithium and Lithium-Ion Batteries, Process Safety and Environmental Protection. 89 (2011) 434–442. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2011.06.022>.
- [4] M. José, P. Muñoz, E. Castillo Martínez, P. Blue, Prussian Blue Based Batteries, 2018. <http://www.springer.com/series/8884>.
- [5] Y. Xu, J. Wan, L. Huang, J. Xu, M. Ou, Y. Liu, X. Sun, S. Li, C. Fang, Q. Li, J. Han, Y. Huang, Y. Zhao, Dual Redox-Active Copper Hexacyanoferrate Nanosheets as Cathode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries, Energy Storage Materials. 33 (2020) 432–441. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.08.008>.
- [6] W.R. Brant, R. Mogensen, S. Colbin, D.O. Ojwang, S. Schmid, L. Häggström, T. Ericsson, A. Jaworski, A.J. Pell, R. Younesi, Selective Control of Composition in Prussian White for Enhanced Material Properties, Chemistry of Materials. 31 (2019) 7203–7211. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01494>.
- [7] J. Song, L. Wang, Y. Lu, J. Liu, B. Guo, P. Xiao, J.J. Lee, X.Q. Yang, G. Henkelman, J.B. Goodenough, Removal of Interstitial H₂O in Hexacyanometallates for a Superior Cathode of a Sodium-Ion Battery, J Am Chem Soc. 137 (2015) 2658–2664. <https://doi.org/10.1021/ja512383b>.
- [8] R.M. Dell, D.A.J. Rand, Energy Storage in Batteries, in: R.M. Dell, D.A.J. Rand (Eds.), Understanding Batteries, 2007: pp. 1–8. <https://doi.org/10.1039/9781847552228-00001>.
- [9] T.B. Reddy, Linden's Handbook of Batteries, 4th ed., 2010.
- [10] P. Breeze, Large-Scale Batteries, in: Power System Energy Storage Technologies, Elsevier, 2018: pp. 33–45. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812902-9.00004-3>.
- [11] Battery characteristics, (n.d.). https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/battery_characteristics.php (accessed May 6, 2022).
- [12] B. Viswanathan, Batteries, in: Energy Sources, Elsevier, 2017: pp. 263–313. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-56353-8.00012-5>.
- [13] A.H. Fathima, K. Palanisamy, Battery Energy Storage Applications in Wind Integrated Systems - A Review, in: 2014 International Conference on Smart Electric Grid, ISEG 2014, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., 2015. <https://doi.org/10.1109/ISEG.2014.7005604>.
- [14] P. Sun, P. Bai, Z. Chen, H. Su, J. Yang, K. Xu, Y. Xu, A Lithium-Organic Primary Battery, Small. 16 (2020). <https://doi.org/10.1002/sml.201906462>.
- [15] Q. Liu, Z. Pan, E. Wang, L. An, G. Sun, Aqueous Metal-Air Batteries: Fundamentals and Applications, Energy Storage Materials. 27 (2020) 478–505. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.011>.
- [16] R. Gangadharan, P.N.N. Namboodiri, K. v Prasad, R. Viswanathan, The Lithium-Thionyl Chloride Battery - A Review, Elsevier Sequoia S. A, 1979.

- [17] O.S. Burheim, Secondary Batteries, in: *Engineering Energy Storage*, Elsevier, 2017: pp. 111–145. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814100-7.00007-9>.
- [18] W. Wang, X. Wei, D. Choi, X. Lu, G. Yang, C. Sun, *Electrochemical Cells for Medium-and Large-Scale Energy Storage: Fundamentals*, in: *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage: Types and Applications*, Elsevier, 2015: pp. 3–28. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-013-2.00001-7>.
- [19] E.L. Schneider, W. Kindlein, S. Souza, C.F. Malfatti, Assessment and Reuse of Secondary Batteries Cells, *Journal of Power Sources*. 189 (2009) 1264–1269. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.154>.
- [20] M. Broussely, G. Pistoia Eds, G. Pistoia, *Industrial Applications of Batteries. From Cars to Aerospace and Energy Storage Chapter 2 Aqueous Batteries Used in Industrial Applications 2.1. Introduction*, in: *Industrial Applications of Batteries*, 2007.
- [21] M. Broussely, G. Pistoia Eds, G. Pistoia, *Industrial Applications of Batteries. From Cars to Aerospace and Energy Storage Nonaqueous Batteries Used in Industrial Applications*, in: *Industrial Applications of Batteries*, 2007.
- [22] H. Qiao, Q. Wei, *Functional Nanofibers in Lithium-Ion Batteries*, in: *Functional Nanofibers and Their Applications*, Elsevier, 2012: pp. 197–208. <https://doi.org/10.1533/9780857095640.2.197>.
- [23] J. Xu, H.R. Thomas, R.W. Francis, K.R. Lum, J. Wang, B. Liang, A Review of Processes and Technologies for the Recycling of Lithium-Ion Secondary Batteries, *Journal of Power Sources*. 177 (2008) 512–527. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.074>.
- [24] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, Research Development on Sodium-Ion Batteries, *Chemical Reviews*. 114 (2014) 11636–11682. <https://doi.org/10.1021/cr500192f>.
- [25] G.G. Eshetu, G.A. Elia, M. Armand, M. Forsyth, S. Komaba, T. Rojo, S. Passerini, Electrolytes and Interphases in Sodium-Based Rechargeable Batteries: Recent Advances and Perspectives, *Advanced Energy Materials*. 10 (2020). <https://doi.org/10.1002/aenm.202000093>.
- [26] M.I. Jamesh, A.S. Prakash, Advancement of Technology Towards Developing Na-Ion Batteries, *Journal of Power Sources*. 378 (2018) 268–300. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.12.053>.
- [27] D. Kundu, E. Talaie, V. Duffort, L.F. Nazar, The Emerging Chemistry of Sodium Ion Batteries for Electrochemical Energy Storage, *Angewandte Chemie - International Edition*. 54 (2015) 3432–3448. <https://doi.org/10.1002/anie.201410376>.
- [28] M. Hayyan, F.S. Mjalli, M.A. Hashim, I.M. AlNashef, T.X. Mei, Investigating the Electrochemical Windows of Ionic Liquids, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 19 (2013) 106–112. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.07.011>.
- [29] H. Che, S. Chen, Y. Xie, H. Wang, K. Amine, X.Z. Liao, Z.F. Ma, Electrolyte Design Strategies and Research Progress for Room-Temperature Sodium-Ion Batteries, *Energy and Environmental Science*. 10 (2017) 1075–1101. <https://doi.org/10.1039/c7ee00524e>.
- [30] C. Bommier, X. Ji, Electrolytes, SEI Formation, and Binders: A Review of Nonelectrode Factors for Sodium-Ion Battery Anodes, *Small*. 14 (2018). <https://doi.org/10.1002/smll.201703576>.
- [31] D. Bin, F. Wang, A.G. Tamirat, L. Suo, Y. Wang, C. Wang, Y. Xia, Progress in Aqueous Rechargeable Sodium-Ion Batteries, *Advanced Energy Materials*. 8 (2018). <https://doi.org/10.1002/aenm.201703008>.
- [32] L. Suo, O. Borodin, Y. Wang, X. Rong, W. Sun, X. Fan, S. Xu, M.A. Schroeder, A. v. Cresce, F. Wang, C. Yang, Y.S. Hu, K. Xu, C. Wang, “Water-in-Salt” Electrolyte Makes Aqueous

- Sodium-Ion Battery Safe, Green, and Long-Lasting, *Advanced Energy Materials*. 7 (2017). <https://doi.org/10.1002/aenm.201701189>.
- [33] S. Boyd, V. Augustyn, Transition Metal Oxides for Aqueous Sodium-Ion Electrochemical Energy Storage, *Inorganic Chemistry Frontiers*. 5 (2018) 999–1015. <https://doi.org/10.1039/c8qi00148k>.
- [34] S. Devaraj, N. Munichandraiah, Effect of Crystallographic Structure of MnO₂ on Its Electrochemical Capacitance Properties, *Journal of Physical Chemistry C*. 112 (2008) 4406–4417. <https://doi.org/10.1021/jp7108785>.
- [35] M. Feng, Q. Du, L. Su, G. Zhang, G. Wang, Z. Ma, W. Gao, X. Qin, G. Shao, Manganese Oxide Electrode with Excellent Electrochemical Performance for Sodium Ion Batteries by Pre-Intercalation of K and Na Ions, *Scientific Reports*. 7 (2017). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-02028-0>.
- [36] Z. Chen, Y. Qin, D. Weng, Q. Xiao, Y. Peng, X. Wang, H. Li, F. Wei, Y. Lu, Design and Synthesis of Hierarchical Nanowire Composites for Electrochemical Energy Storage, *Advanced Functional Materials*. 19 (2009) 3420–3426. <https://doi.org/10.1002/adfm.200900971>.
- [37] M. Lee, S.K. Balasingam, H.Y. Jeong, W.G. Hong, H.B.R. Lee, B.H. Kim, Y. Jun, One-Step Hydrothermal Synthesis of Graphene Decorated V₂O₅ Nanobelts for Enhanced Electrochemical Energy Storage, *Scientific Reports*. 5 (2015). <https://doi.org/10.1038/srep08151>.
- [38] F. Yu, S. Zhang, C. Fang, Y. Liu, S. He, J. Xia, J. Yang, N. Zhang, Electrochemical Characterization of P2-Type Layered Na₂/3Ni₁/4Mn₃/4O₂ Cathode in Aqueous Hybrid Sodium/Lithium Ion Electrolyte, *Ceramics International*. 43 (2017) 9960–9967. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.007>.
- [39] Q.T. Qu, Y. Shi, S. Tian, Y.H. Chen, Y.P. Wu, R. Holze, A New Cheap Asymmetric Aqueous Supercapacitor: Activated Carbon//NaMnO₂, *Journal of Power Sources*. 194 (2009) 1222–1225. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.06.068>.
- [40] Z. Hou, X. Li, J. Liang, Y. Zhu, Y. Qian, An Aqueous Rechargeable Sodium Ion Battery Based on a NaMnO₂-NaTi₂(PO₄)₃ Hybrid System for Stationary Energy Storage, *Journal of Materials Chemistry A*. 3 (2015) 1400–1404. <https://doi.org/10.1039/c4ta06018k>.
- [41] H. Zhang, X. Tan, H. Li, S. Passerini, W. Huang, Assessment and Progress of Polyanionic Cathodes in Aqueous Sodium Batteries, *Energy and Environmental Science*. 14 (2021) 5788–5800. <https://doi.org/10.1039/d1ee01392k>.
- [42] N. Anantharamulu, K. Koteswara Rao, G. Rambabu, B. Vijaya Kumar, V. Radha, M. Vithal, A Wide-Ranging Review on Nasicon Type Materials, *Journal of Materials Science*. 46 (2011) 2821–2837. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5302-5>.
- [43] S. Chen, C. Wu, L. Shen, C. Zhu, Y. Huang, K. Xi, J. Maier, Y. Yu, Challenges and Perspectives for NASICON-Type Electrode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries, *Advanced Materials*. 29 (2017). <https://doi.org/10.1002/adma.201700431>.
- [44] G. Plečkaitytė, M. Petrulevičienė, L. Staišiūnas, D. Tediashvili, J. Pilipavičius, J. Juodkazytė, L. Vilčiauskas, Understanding and Mitigation of NaTi₂(PO₄)₃ Degradation in Aqueous Na-Ion Batteries, *Journal of Materials Chemistry A*. 9 (2021) 12670–12683. <https://doi.org/10.1039/d1ta01215k>.
- [45] C. Zhu, P. Kopold, P.A. van Aken, J. Maier, Y. Yu, High Power-High Energy Sodium Battery Based on Threefold Interpenetrating Network, *Advanced Materials*. 28 (2016) 2409–2416. <https://doi.org/10.1002/adma.201505943>.

- [46] A.J. Fernández-Ropero, D. Saurel, B. Acebedo, T. Rojo, M. Casas-Cabanas, Electrochemical Characterization of NaFePO₄ as Positive Electrode in Aqueous Sodium-Ion Batteries, *Journal of Power Sources*. 291 (2015) 40–45. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.006>.
- [47] A. Paoletta, C. Faure, V. Timoshevskii, S. Marras, G. Bertoni, A. Guerfi, A. Vijn, M. Armand, K. Zaghbi, A Review on Hexacyanoferrate-Based Materials for Energy Storage and Smart Windows: Challenges and Perspectives, *Journal of Materials Chemistry A*. 5 (2017) 18919–18932. <https://doi.org/10.1039/c7ta05121b>.
- [48] D. Ellis, M. Eckhoff, V.D. Neff, Electrochromism in the Mixed-Valence Hexacyanides. 1. Voltammetric and Spectral Studies of the Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue, 1981. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- [49] T.C. Liao, W.H. Chen, H.Y. Liao, L.C. Chen, Multicolor Electrochromic Thin Films and Devices Based on the Prussian Blue Family Nanoparticles, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 145 (2016) 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.08.004>.
- [50] A. Zhou, W. Cheng, W. Wang, Q. Zhao, J. Xie, W. Zhang, H. Gao, L. Xue, J. Li, Hexacyanoferrate-Type Prussian Blue Analogs: Principles and Advances Toward High-Performance Sodium and Potassium Ion Batteries, *Advanced Energy Materials*. 11 (2021). <https://doi.org/10.1002/aenm.202000943>.
- [51] M. Jayalakshmi, F. Scholz, Performance Characteristics of Zinc Hexacyanoferrate Prussian Blue and Copper Hexacyanoferrate Prussian Blue Solid State Secondary Cells, 2000. www.elsevier.com/locate/jpowsour.
- [52] A. Mullaliu, Synthesis and Characterization of Prussian Blue Analogue Materials for Li-Ion and Post-Li Batteries, 2019.
- [53] M. Pasta, C.D. Wessells, R.A. Huggins, Y. Cui, A High-Rate and Long Cycle Life Aqueous Electrolyte Battery for Grid-Scale Energy Storage, *Nature Communications*. 3 (2012). <https://doi.org/10.1038/ncomms2139>.
- [54] Z. Jia, J. Wang, Y. Wang, Electrochemical Sodium Storage of Copper Hexacyanoferrate with a Well-defined Open Framework for Sodium Ion Batteries, *RSC Advances*. 4 (2014) 22768–22774. <https://doi.org/10.1039/c4ra02559h>.
- [55] J. Zhang, D. Zhang, F. Niu, X. Li, C. Wang, J. Yang, FeFe(CN)₆ Nanocubes as a Bipolar Electrode Material in Aqueous Symmetric Sodium-Ion Batteries, *Chempluschem*. 82 (2017) 1170–1173. <https://doi.org/10.1002/cplu.201700258>.
- [56] Y. Tang, W. Li, P. Feng, M. Zhou, K. Wang, Y. Wang, K. Zaghbi, K. Jiang, High-Performance Manganese Hexacyanoferrate with Cubic Structure as Superior Cathode Material for Sodium-Ion Batteries, *Advanced Functional Materials*. 30 (2020). <https://doi.org/10.1002/adfm.201908754>.
- [57] K. Nakamoto, R. Sakamoto, Y. Sawada, M. Ito, S. Okada, Over 2 V Aqueous Sodium-Ion Battery with Prussian Blue-Type Electrodes, *Small Methods*. 3 (2019). <https://doi.org/10.1002/smtd.201800220>.
- [58] Technology - Natron, (n.d.). <https://natron.energy/technology/> (accessed May 8, 2022).
- [59] BlueTray™ 4000 Rack-Mounted Battery Pack, 2021. <https://natron.energy/products/drawings>.
- [60] B.H. Toby, R.B. von Dreele, GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package, *Journal of Applied Crystallography*. 46 (2013) 544–549. <https://doi.org/10.1107/S0021889813003531>.

- [61] Y. Moritomo, T. Matsuda, Y. Kurihara, J. Kim, Cubic-rhombohedral structural phase transition in $\text{Na}_{1.32}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.83} \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$, *Journal of the Physical Society of Japan*. 80 (2011). <https://doi.org/10.1143/JPSJ.80.074608>.
- [62] Y. You, X.L. Wu, Y.X. Yin, Y.G. Guo, High-quality Prussian blue crystals as superior cathode materials for room-temperature sodium-ion batteries, *Energy and Environmental Science*. 7 (2014) 1643–1647. <https://doi.org/10.1039/c3ee44004d>.
- [63] J. Chong, S. Xun, H. Zheng, X. Song, G. Liu, P. Ridgway, J.Q. Wang, V.S. Battaglia, A Comparative Study of Polyacrylic Acid and Poly(vinylidene Difluoride) Binders for Spherical Natural Graphite/ LiFePO_4 Electrodes and Cells, *Journal of Power Sources*. 196 (2011) 7707–7714. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.04.043>.
- [64] D. Tediashvili, G. Gečė, J. Pilipavičius, S. Daugėla, T. Šalkus, J. Juodkazytė, L. Vilčiauskas, Synthesis, characterization, and degradation study of Mn-based phosphate frameworks ($\text{Na}_3\text{MnTi}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{MnPO}_4\text{CO}_3$, $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$) as aqueous Na-ion battery positive electrodes, *Electrochimica Acta*. 417 (2022) 140294. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140294>.

SANTRAUKA

VILNIAUS UNIVERSITETAS CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS

GYTIS BARANOVAS

Berlyno mėlynojo analogų sintezė ir naudojimas vandeninių natrio jonų baterijų katodams

Natrio jonų baterijos laikomos viena geriausių alternatyvų ličio jonų baterijoms dėl natrio prieinamumo ir kainos. Didėjant susidomėjimui natrio baterijomis, įvairios medžiagos išbandomos kaip galimos katodinės ir anodinės medžiagos šiose baterijose. Kaip potencialios elektrodo medžiagos dėl savo sintezės paprastumo ir joninio laidumo laikoma grupė medžiagų, pasižyminčių BP tipo struktūra, modifikuota skirtingais pereinamaisiais metalais. Geležimi, variu ir manganu pakeisti heksacianoferatai (FeHCF, CuHCF ir MnHCF), naudoti kaip katodinės medžiagos nevandeninėse natrio jonų baterijose, pademonstravo puikias elektrochemines savybes, tačiau buvo mažai analizuotos vandeninėse natrio jonų baterijose.

Atliktos PBA su skirtingu įvedamu pereinamuoju metalu sintezės konusodinimo metodu. Atlikti susintetintų mėginių fazinės analizės tyrimai leido įvertinti gautų medžiagų grynumą ir nustatyti gardelių parametrus. Mėginių morfologijos tyrimai parodė netvarkingos formos, įvairaus dydžio dalelių formavimąsi FeHCF atveju ir tvarkingų dalelių formavimąsi CuHCF ir MnHCF atveju. Ciklinės voltamperometrijos matavimai naudojant pagamintus PBA elektrodus tyrimas parodė leido nustatyti redokso porų pozicijas. PBA elektrodų ciklavimas parodė, kad gauti FeHCF ir CuHCF elektrodai yra pakankamai stabilūs pasirinktame vandeniniame elektrolite, o MnHCF elektrodas yra linkęs degraduoti.

SUMMARY

VILNIUS UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES

GYTIS BARANOVAS

Synthesis of Prussian Blue Analogues and Their Use for Aqueous Sodium Batteries Cathodes

Sodium ion batteries are considered to be one of the best alternatives to lithium ion batteries due to the availability and price of sodium. With the growing interest in sodium batteries, various materials are being tested as potential cathodic and anodic materials in these batteries. A group of materials with a BP type structure modified with different transition metals is considered to be a potential electrode material due to its ease of synthesis and ionic conductivity. Iron, copper, and manganese substituted hexacyanoferrates (FeHCF, CuHCF, and MnHCF) used as cathode materials in non-aqueous sodium ion batteries showed excellent electrochemical properties but the same cathodic materials are not analyzed that much in aqueous NIB.

In this research PBA with different transition metals were synthesised using coprecipitation method. Phase analysis of the synthesized samples allowed to determine the purity of the obtained materials and to evaluate the lattice parameters. Studies of the morphology of the samples showed the formation of irregular particles of varying sizes in the case of FeHCF, and the formation of orderly particles in the case of CuHCF and MnHCF. Cyclic voltammetry measurements using electrode made from synthesised PBA electrodes showed the position of redox couples of the materials. Cycling of the PBA electrodes showed that the FeHCF and CuHCF electrodes were sufficiently stable in the selected aqueous electrolyte while the MnHCF electrode tended to degrade.