

## АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии PhD по специальности 6D072000- «Химическая технология неорганических веществ» **Кохметовой Сауле Талгатовны** на тему «Новые катодные материалы для натрий-ионных аккумуляторов»

### **Общая характеристика работы**

Диссертация посвящена синтезу новых веществ, изучению их физико-химических свойств и изготовлению на их основе катодов для натрий-ионного аккумулятора. В ходе выполнения работы были синтезированы новые материалы состава  $K_{2-x}Na_xMn_2(SO_4)_3$  ( $x=0; 0,5; 1,0; 1,3; 1,4$ ) и  $NaFe(SO_4)_{1,5}A_{0,5}$  ( $A= SO_4, SeO_4, PO_3F, HPO_4$ ), исследованы их физико-химические свойства, а также оценена возможность их применения в качестве катодных материалов для натрий-ионного аккумулятора. Кроме того, был предложен новый способ увеличения проводимости катодной смеси на основе активного материала, диэлектрика, с учетом его структурных свойств и предполагаемого механизма процесса интеркаляции натрия.

### **Актуальность темы исследования**

Повседневный рост уровня жизни подразумевает увеличение потребления электроэнергии, для чего требуются различные универсальные устройства хранения энергии для крупногабаритных станций переработки возобновляемой энергии, электромобилей и портативных электронных устройств и т.д. На основании последних оценок, предоставленных Управлением энергетической информации США, к 2050 году ожидается увеличение потребления энергии в мире почти на 50 %. В связи с чем, возникает растущая потребность в системах хранения энергии как малогабаритных (аккумуляторах/батареях) используемых для бытовой электроники и электромобилей, так и крупногабаритных систем хранения энергии, использующихся совместно со станциями переработки возобновляемых ресурсов (солнечная, ветряная, геотермальная энергия, энергия приливов и отливов). Кроме того, прогнозы предполагают почти удвоение производства электроэнергии из возобновляемых ресурсов к 2050 году. Подходящие для этих целей литий-ионные аккумуляторы наряду с их преимуществами имеют ряд недостатков (воспламеняемость, токсичность, высокая стоимость и ограниченность литиевых ресурсов), могут быть частично заменены на другие металл-ионные аккумуляторы. Кроме того, использование крупногабаритных систем хранения энергии требует использования огромного количества литиевых ресурсов, поэтому следует рассматривать только распространенные элементы. Одной из альтернатив литию может служить натрий, не имеющий проблем с дороговизной, ввиду широкой распространенности ресурсов солей натрия по всему земному шару.

Натрий-ионные аккумуляторы, обладающие схожим механизмом интеркаляции/деинтеркаляции ионов, как и в литий-ионных аккумуляторах, были предложены в качестве перспективных альтернативных систем накопления энергии благодаря возможности использования широко

распространенных натриевых ресурсов, что является существенным критерием для крупногабаритных систем накопления энергии, предъявляющих более высокие требования к стоимости материалов. Интеркаляционные материалы для электродов натрий-ионного аккумулятора довольно ограничены. Кроме того, они обычно показывают более низкую энергетическую плотность по сравнению с литий-ионными батареями из-за большей атомной массы натрия.

На данный момент электрохимические характеристики натрий-ионных батарей лимитируются показателями катодного материала. Удельные объемные и массовые показатели анодных материалов вдвое/трое больше, не говоря об использовании металлического натрия. Поэтому поиски наиболее подходящих катодных материалов с приемлемыми электрохимическими показателями все еще остаются актуальными.

Кроме того, стоит отметить, что большая часть разработанных катодных материалов обладают низкими проводящими свойствами, что значительно сказывается на их электрохимические и кинетические параметры. Существуют различные универсальные способы решения данной проблемы, такие как: введение электропроводящих добавок, уменьшение размера частиц и допирование поливалентными металлами – что существенно повышают электрохимические показатели катодных материалов. Однако зачастую катодные материалы имеют свои индивидуальные особенности, которые необходимо учитывать при решении данной проблемы. Таким образом, вопрос достижения максимальной, близкой к теоретической, емкости возможно только при детальном анализе механизма реакций, протекающих в определенном материале в процессе заряда/разряда.

### **Цель исследования**

Синтез новых катодных материалов структуры лангбейнита и эльдфеллита и разработка на их основе эффективного способа изготовления электрода для натрий-ионных аккумуляторов.

### **Задачи исследования**

1) Синтез новых материалов  $K_{2-x}Na_xMn_2(SO_4)_3$  ( $x=0; 0,5; 1,0; 1,3; 1,4$ ) структуры лангбейнита и  $NaFe(SO_4)_{1,5}A_{0,5}$  ( $A= SO_4, SeO_4, PO_3F, HPO_4$ ) структуры эльдфеллита.

2) Изучение физико-химических свойств синтезированных материалов.

3) Проведение детальных электрохимических исследований синтезированных материалов, в том числе изучение кинетических параметров интеркаляции-деинтеркаляции натрия.

4) Разработка эффективного способа изготовления электрода на основе катодного материала с плохопроводящими свойствами.

### **Объекты исследования**

Материалы состава  $K_{2-x}Na_xMn_2(SO_4)_3$  ( $x=0; 0,5; 1,0; 1,3; 1,4$ ) и  $NaFe(SO_4)_{1,5}A_{0,5}$  ( $A= SO_4, SeO_4, PO_3F, HPO_4$ ).

### **Предмет исследования**

Электрохимические показатели синтезированных новых материалов структуры лангбейнита и эльдфеллита. Закономерности процессов

интеркаляции и деинтеркаляции, протекающие в катодном материале с плохой проводимостью при электрохимическом заряде/разряде.

### **Методы исследования**

Основными методами исследования являются инструментальные методы анализа в совокупности с электрохимическим исследованием: рентгенофазовый анализ, метод нейтронной дифракции, Раман-спектроскопия, ИК-Фурье спектроскопия, метод лазерной дифракции, сканирующая электронная микроскопия, цикловольтамперометрия, гальваностатический анализ.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1) Материалы состава  $K_{(2-x)}Na_xMn_2(SO_4)_3$  ( $x = 0; 0,5; 1,0; 1,3$ ) структуры лангбейнита не обладают электрохимической активностью в электролите 1 М  $NaClO_4$  в смеси растворителей этиленкарбонат/диметилкарбонат (1:1).

2) Допирование материала  $NaFe(SO_4)_2$  анионами  $SeO_4$ ,  $HPO_4$ ,  $PO_3F$  в количестве 0,5 моль не нарушает изначальной структуры эльДФеллита.

3) Замещение  $SO_4$  анионов в материале  $NaFe(SO_4)_2$  структуры эльДФеллита анионами  $SeO_4$ ,  $PO_3F$  и  $HPO_4$  в количестве 0,5 моль приводит к снижению удельной емкости на более чем 29 % при первом цикле при токе 0,1 С в сравнении с незамещенным материалом.

4) Зависимость кинетических параметров интеркаляции катодного материала  $NaFe(SO_4)_2$  структуры эльДФеллита от толщины проводящего покрытия на основе  $MoS_2$  является экстремальной.

### **Основные результаты исследования**

1) Были синтезированы материалы с катионным замещением состава  $K_{(2-x)}Na_xMn_2(SO_4)_3$  ( $x = 0; 0,5; 1,0; 1,3; 1,4$ ) структуры лангбейнита. Было установлено, что структура лангбейнита сохраняется при  $x \leq 1,0$ , при дальнейшем замещении катиона калия на натрий происходят структурные изменения, приводящие к нарушению стехиометрии и, как следствие, появлению примесных фаз. Электрохимическая активность данных материалов не была обнаружена.

2) Были синтезированы новые материалы с анионным замещением  $NaFe(SO_4)_{1,5}(A)_{0,5}$ , где  $A - SO_4, SeO_4, HPO_4, PO_3F$ . Показана идентичность кристаллической структуры всех четырех видов образцов вне зависимости от замещающего аниона. Согласно данным анализов предполагается, что группа  $PO_3F^{2-}$  гидролизовалась во время синтеза, что привело к образованию  $HPO_4^{2-}$  аниона. Разрядные емкости материалов  $NaFe(SO_4)_{1,5}(A)_{0,5}$ , где  $A - SO_4, SeO_4, HPO_4, PO_3F$ , составили 63, 45, 39, 39 мАч/г, соответственно, при токе 0,1 С на первом цикле. Коэффициенты диффузии, определенные при помощи цикловольтамперометрии, для  $NaFe(SO_4)_{1,5}(A)_{0,5}$ , где  $A - SO_4, SeO_4, HPO_4, PO_3F$ , составили  $1,27 \times 10^{-13}$ ,  $4,43 \times 10^{-14}$ ,  $2,81 \times 10^{-14}$ ,  $3,50 \times 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с соответственно.

3) Были синтезированы новые материалы  $NaFe(SO_4)_{2-x}(PO_3F)_x$  ( $x = 0-0,5$ ) с варьированием концентрации анионного допанта методом твердофазного синтеза.

4) Был определен оптимальный способ нанесения электропроводящего слоя на поверхность синтезированного катодного материала. Было изучено влияние природы электропроводящих добавок на кинетические и емкостные показатели катодного материала  $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ . Установлено, что при увеличении толщины слоя растет площадь реализации электрохимического процесса, но происходит и увеличение сопротивления переноса катиона натрия из электролита к поверхности катодного материала, что в конечном итоге приводит к тому, что этот процесс становится лимитирующим, приводя к падению общей скорости процесса.

#### **Обоснование новизны и важности полученных результатов**

Синтезированы новые материалы состава  $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_{1,5}(\text{A})_{0,5}$  ( $\text{A} = \text{SO}_4, \text{SeO}_4, \text{HPO}_4, \text{PO}_3\text{F}$ ) и  $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_{2-x}(\text{PO}_3\text{F})_x$  ( $x=0-0,5$ ), исследованы их физико-химические свойства и оценена возможность их применения в качестве катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов.

Разработан способ повышения электропроводности катодной смеси на основе  $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$  путем создания плоского контакта с частицами со смешанной проводимостью, что позволило повысить коэффициент диффузии как интеркаляции, так и деинтеркаляции натрия в 1,5 раза.

Предложен механизм интеркаляции натрия в частицы катодного материала  $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ , покрытых тонким слоем  $\text{MoS}_2$  и высокопроводящей сажи.

#### **Обоснованность и достоверность полученных данных**

Обоснованность и достоверность результатов обеспечивается базированием на стандартизированных и корректно используемых методах, а также метрологической обработкой результатов экспериментальных исследований. Обработка всех результатов проводилась с помощью специальных лицензионных компьютерных программ.

#### **Теоретическая значимость результатов**

Результаты катионного и анионного допирования сульфатных материалов структуры лангбейнита и эльдфеллита будут полезны при создании новых веществ с желаемыми свойствами.

Предложенный механизм интеркаляции натрия в катодный материал структуры эльдфеллита при непосредственном участии электропроводящих добавок позволит глубже раскрыть природу данного процесса, а также создать такие условия, при которых будут реализовываться максимальные электрохимические показатели катодных материалов.

#### **Практическая значимость результатов**

Результаты исследования по фторфосфатному допированию позволят создать катодный материал с улучшенными скоростными характеристиками при заряде-разряде. Тогда как оптимизация условий подготовки катодного материала и разработанный способ создания плоского контакта с целью повышения проводимости катодной смеси на основе эльдфеллита позволят в будущем создать эффективный катод с высокими мощностными показателями для изготовления натрий-ионных батарей в сфере

крупногабаритных накопителей энергии, получаемой от возобновляемых источников энергии.

### **Соответствие направлениям развития науки или государственным программам (проекты)**

Работа выполнялась в рамках государственного грантового финансирования проекта AP05131849 «Новые интеркаляционные материалы для натрий-ионных батарей» 2018-2020 гг.

### **Публикации**

Результаты выполненной работы отражены в семи научных работах, в том числе:

- в двух статьях в рецензируемых научных изданиях по научному направлению диссертации, индексируемых в Science Citation Index Expanded базы Web of Science (второй квартиль) и имеющих процентиль по CiteScore в базе Scopus не менее пятидесяти;

- в двух статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан;

- в трех материалах и тезисах международных научных симпозиумов и конференций;

### **Описание вклада докторанта в подготовку каждой публикации**

В статье «Synthesis, structure and electrochemical performance of Eldfellite,  $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ , doped with  $\text{SeO}_4$ ,  $\text{HPO}_4$  and  $\text{PO}_3\text{F}$ » (doi: 10.1016/j.jssc.2020.121395) автором диссертации была выполнена работа по разделу 3.7 Электрохимическое исследование. Вся экспериментальная часть, первичный анализ, обсуждение результатов и написание первого варианта текста статьи были выполнены непосредственно автором диссертации.

В статье «Effect of the  $\text{MoS}_2$  surface layer on the kinetics of intercalation processes in the  $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2/\text{C}$  composite» (doi: 10.1016/j.mtcomm.2021.102723) Кохметова С.Т. является первым автором. Докторант участвовал в проведении всех экспериментов и интерпретации результатов и подготовил первые варианты статей с описанием введения, методологии, результатов, заключения и оформлением графиков. Кроме того, докторантом было оформлена статья в соответствии с требованиями журнала и в улучшении статьи после каждого этапа рецензирования.

В статьях «Исследование переноса заряда в литиевых коррозионных плёнках, образованных в растворах  $\text{LiClO}_4$  в смеси ПК/ДМЭ» и «Разработка катодного материала со структурой лангбейнита для натрий-ионных аккумуляторов» автор диссертации принимала участие в выполнении экспериментальной работы, обсуждении результатов, а также в оформлении статей в соответствии с требованиями журнала.

Тезисы международных конференций «Efficient way to create conductive coatings based on various carbon materials», «Comparison of various dehydrating agents for organic battery electrolytes», «The problem of the determining of kinetic parameters of the deintercalation-intercalation process» были подготовлены на основе результатов экспериментов выполненных автором

диссертации. Первые два из представленных написаны лично автором диссертации.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация изложена на 117 страницах (без учета приложений) и состоит из введения, 7 основных разделов, заключения, списка использованных источников из 205 наименований, двух приложений и включает в себя 12 таблиц, 54 рисунка.