

Торайғыров университетінің хабаршысы
ҒЫЛЫМИ ЖУРНАЛЫ

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
Вестник Торайғыров университета

Торайғыров университетінің ХАБАРШЫСЫ

Энергетикалық сериясы
1997 жылдан бастап шығады



ВЕСТНИК Торайғыров университета

Энергетическая серия
Издается с 1997 года

ISSN 2710-3420

№ 2 (2023)

Павлодар

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
Вестник Торайгыров университета

Энергетическая серия
выходит 4 раза в год

СВИДЕТЕЛЬСТВО

о постановке на переучет периодического печатного издания,
информационного агентства и сетевого издания

№ 14310-Ж

выдано

Министерство информации и общественного развития
Республики Казахстан

Тематическая направленность

публикация материалов в области электроэнергетики,
электротехнологии, автоматизации, автоматизированных и
информационных систем, электромеханики и теплоэнергетики

Подписной индекс – 76136

<https://doi.org/10.48081/ABAC7746>

Бас редакторы – главный редактор

Кислов А. П.

к.т.н., доцент

Заместитель главного редактора

Талипов О. М., *доктор PhD, доцент*

Ответственный секретарь

Приходько Е. В., *к.т.н., профессор*

Редакция алқасы – Редакционная коллегия

Клецель М. Я.,	<i>д.т.н., профессор</i>
Новожилов А. Н.,	<i>д.т.н., профессор</i>
Никитин К. И.,	<i>д.т.н., профессор (Россия)</i>
Никифоров А. С.,	<i>д.т.н., профессор</i>
Новожилов Т. А.,	<i>к.т.н., доцент (Россия)</i>
Оспанова Н. Н.,	<i>к.п.н., доцент</i>
Нефтисов А. В.,	<i>доктор PhD, доцент</i>
Шокубаева З. Ж.	<i>технический редактор</i>

За достоверность материалов и рекламы ответственность несут авторы и рекламодатели

Редакция оставляет за собой право на отклонение материалов

При использовании материалов журнала ссылка на «Вестник Торайгыров университета» обязательна

© Торайгыров университет

<https://doi.org/10.48081/EMPG2885>

***А. С. Ногай¹, А. А. Ногай², Д. Е. Ускенбаев³,
Э. А. Ногай⁴, Н. Н. Дюсенгазина⁵**

^{1,2,3,4}Казахский агротехнический исследовательский университет
имени С. Сейфуллина, Республика Казахстан, г. Астана;

⁵Торайғыров университет, Республика Казахстан, г. Павлодар

*e-mail : nogay06@mail.ru

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДА НА ОСНОВЕ ПОЛИКРИСТАЛЛА $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ В НАТРИЙ ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

В данной статье рентгенографическим методом изучены структурные параметры фторидофосфата $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, полученного твердофазным и механосинтезом. Установлены оптимальные режимы синтеза поликристалла $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ при твердофазном и механосинтезе. Заключено, что структурные параметры $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ практически не меняются от методов синтеза поликристаллов. Кроме того, определены электрохимические характеристики катодов на основе полученных поликристаллов в натрий ионных аккумуляторах. Показано, что электрохимические свойства катодов на основе поликристаллов $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ демонстрируют достаточно большую энергоемкость 88 мАч/г и мало зависят от указанных методов получения образцов. Обсуждены вопросы взаимосвязи структуры и электрохимических свойств поликристалла $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$. Проанализированы вопросы проводимости поликристаллов $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$. Заключено, что важным фактором, влияющим на процессы ионной проводимости катодного материала $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, а также процессы интеркаляции и деинтеркаляции катионов натрия в натрий ионных аккумуляторах являются коэффициент диффузии и энергия активации катионов натрия.

Показано, что по структурным особенностям и полиионности фторидофосфат $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ способен обеспечить высокую электроемкость в натрий ионных аккумуляторах. Обоснована перспективность и возможность использования этого материала в качестве катода в натрий ионных аккумуляторах.

Ключевые слова: твердофазный синтез, поликристалл, кристаллический каркас, электрохимические свойства, катодный материал, натрий ионный аккумулятор.

Введение

В связи с возрастающей потребностью лития для создания литий ионных аккумуляторов (ЛИА) запасы этого металла на Земле ограничиваются. Поэтому вместо ЛИА необходима разработка альтернативных металл-ионных аккумуляторов (МИА). В настоящее время актуальным является разработка эффективных натрий-ионных аккумуляторов (НИА) [1], т.к. они более безопасны в эксплуатации, чем ЛИА. К тому же натрий более распространён в природе, а его стоимость значительно ниже, чем лития. Тем не менее пока НИА отличаются более низкой плотностью энергии, чем ЛИА.

Перспективные НИА могут применяться, как источники тока в портативной электронике, так для энергоснабжения электротранспорта, т.к. они способны обладать высокой удельной энергоёмкостью, устойчивостью к многократному циклированию, быстрым процессом заряда/разряда [2,3].

Для использования в качестве катодных материалов в НИА активно изучаются фторидофосфаты с общей формулой A_2MPO_4F ($A = Li, Na$; $M = Mn, Fe, Co, Ni$) [4]. Фторидофосфат Na_2FePO_4F используется в качестве катода в гибридных ионных батареях.

Установлено, что кристаллический каркас Na_2FePO_4F при комнатной температуре имеет орторомбическую сингонию (пр. гр. $Pbcn$) и слоистую структуру [5]. Для кристаллического каркаса Na_2FePO_4F характерно наличие двумерных слоев из цепочек, соединенных по вершинам биоктаэдров $Fe_2O_6F_3$ вдоль направления $[100]$, соединенных тетраэдрами PO_4 по направлению $[001]$. При этом подвижные катионы натрия могут диффундировать в пространстве между слоями, но межслоевая диффузия согласно расчетам, менее вероятна [6].

Для кристаллической структуры α - Na_2FePO_4F характерен дальний антиферромагнитный порядок ниже 3,4 К, обусловленное ферромагнитным упорядочением цепочек, идущих вдоль связанного антиферромагнитного суперпорядка через фосфатные группы вдоль оси c , а также с упорядочением вдоль оси b . Вероятно, такое упорядочение связано совкладом диполь-дипольного взаимодействия [7].

Катодный материал на основе Na_2FePO_4F имеет обратимую экспериментальную ёмкость ~ 110 мАч/г в НИА, устойчивое циклирование и малое изменение объема при интеркаляции и деинтеркаляции (~ 4 %) [8, 9]. Катоды на основе Na_2FePO_4F обладают рабочим напряжением 3,0 В относительно Na^+/Na и теоретической удельной ёмкостью 134 мАч/г.

Исследования электродов на основе $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ для применения в водных системах аккумуляторов показали, что фторидофосфат натрия-железа действует как эффективный катод для водных Na-ионных аккумуляторов, обеспечивая обратимую емкость более 85 мАч г^{-1} (при скорости 1 мА/см^2) с отличной кинетикой скоростью. Кроме того, $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ был успешно применен для разработки полностью водной ячейки с $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ в качестве анода и обеспечивал обратимую емкость 90 мАч г^{-1} [10].

Целью настоящей работы является исследование особенностей структур поликристалла $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ и электрохимических свойств катодов на их основе для оценки перспективности их использования в качестве катодных материалов в НИА.

Материалы и методы

Синтез образцов. Поликристаллы $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ получены двух стадийным твердофазным синтезом и механосинтезом. В качестве исходных реактивов для синтеза образцов были выбраны соли: Na_2CO_3 ; $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и оксид железа Fe_2O_3 . При твердофазном синтезе исходная шихта перетиралась в агатовой ступке, прессовалась в таблетки и затем отжигалась.

Первый отжиг проведен в среде аргона при 620 К , а второй при 890 К с дополнительными гомогенизирующими перетираниями. Продолжительность первой стадии твердофазного синтеза составляла 5 часов, а второго 16 часов соответственно.

При механосинтезе исходная шихта предварительно обрабатывалась в планетарной мельнице АГО-2 при 600 об/мин в течение 2 часов. Отжиг механоактивированной смеси проводили в среде аргона при 900 К в течение 15 часов.

Фазовая принадлежность и структурные параметры полученных поликристаллических образцов $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ исследованы рентгенографическими методами порошка, с использованием дифрактометра Брукер (CuK_α – излучение).

Электрохимические измерения. Все электрохимические измерения были выполнены в стандартной установке с помощью потенциостата Р-20Х8. Композитный катод состоит из катодной массы с массовым соотношением $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 80 %, 10 % технического углерода (AlfaAesar) и 10 % (политетрафторэтилен, Sigma-Aldrich). Эту смесь измельчали в шаровой мельнице в среде этанола в течение 2 ч. Среднее количество электродного композитного материала равнялось 10 мг. Площадь электродов из нержавеющей стали составляло 1 см^2 . Катодные электроды изготавливались в вакууме, а сушка проводилась в духовке при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 12 часов. После расплющивания изготовленной массы под давлением, получали электроды в виде дисков. Электрохимические ячейки

собирали в герметичном боксе, заполненном аргоном, с использованием чистой натриевой фольги, который рассматривался в качестве анода. 1 моль NaClO_4 , растворенного в этиленкарбонате и диметилкарбонате в объемном соотношении 1:1, использовали в качестве электролита. В качестве сепаратора использовали стекловолокно (Whatman, GF/D). Гальваностатическое циклирование измерялось при различных плотностях тока и диапазонах потенциалов с помощью автоматизированной установки по циклированию. Все электрохимические измерения проводились при комнатной температуре (25 °C).

Результаты и обсуждения

Результаты синтеза и рентгеновского исследования поликристаллов $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$.

Синтезированные поликристаллы $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ имеют бледно-розовый цвет. Образцы представляли собой хорошо спеченные таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1 мм.

Однофазность приготовленных образцов осуществлялась с помощью рентгенофазового анализа. На рис. 1 представлена дифрактограмма порошка поликристалла $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, приготовленного методом твердофазного синтеза при комнатной температуре ($T = 293 \text{ K}$). Аналогичная дифрактограмма характерна и для образца, приготовленного механосинтезом.

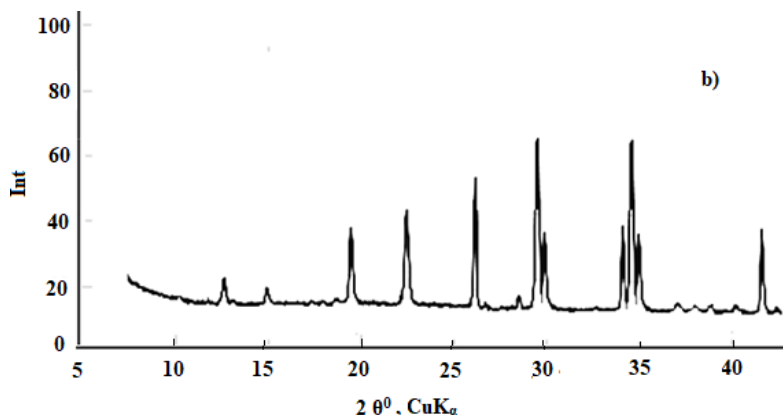


Рисунок 1 – Дифрактограммы порошков поликристаллов для: $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ при $T=295 \text{ K}$

В настоящей работе было установлено, что поликристаллы $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, приготовленные методами твердофазного и механосинтеза при комнатной температуре ($T = 293 \text{ K}$) имеют орторомбическую сингонию (пр. гр. $Pbcn$),

параметры элементарной ячейки практически идентичны и приведены в таблице 1.

Приведённые в табл. 1 параметры элементарных ячеек для поликристалла β - $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ сопоставимы с литературными данными других авторов, представленных в работах [5, 8].

Таблица 1 – Структурные данные для поликристаллов $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, полученных методами твердофазного и мехносинтеза

Соединения	Т, К	Прост. группа	Параметры элементарной ячейки						
			а, Å	в, Å	с, Å	α^0	β^0	γ^0	V/Z
$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$	293	<i>Pbcn</i>	5,2273	13,821	11,749	90	90	90	848,8

Электрохимические свойства катодов на основе поликристалла $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$. Электрохимические характеристики синтезированных образцов изучали в натриевых ячейках методом гальваностатического циклирования. Циклирование $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ проводили со скоростью 0.1С в диапазоне напряжений 1,5–3,5 В. На рис. 2 приведены зарядно-разрядные CV-кривые, полученные в ячейке с натриевым анодом и катодом на основе поликристалла $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (см. кривую 1 на рис. 2). Результаты получены в интервале напряжений 1,5–3,5 В.

На рис. 2 изображены гальваностатические кривые, полученные на основе $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ в ячейке с натриевым анодом. Циклирование $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ выполняли со скоростью 0,1 С в диапазоне напряжений 2,0–4,2 В. Катодный материал на основе $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ демонстрирует обратимую экспериментальную емкость ~ 88 мАч/г в НИА, устойчивое циклирование и малое изменение объема при интеркаляции и деинтеркаляции.

В процессе измерения было установлено, что заметных отличий в электрохимических свойствах поликристаллов $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, полученных твердофазным и механосинтезом не наблюдается, поэтому данные зарядно-разрядных CV-характеристик катодных материалов на основе $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ приведены в виде рис. 2.

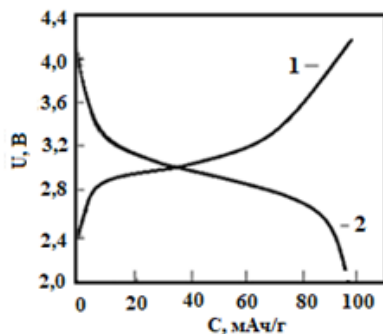


Рисунок 2 – Зарядно-разрядные CV-характеристики катодных материалов на основе $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, полученных методами как твердофазного, так имеханосинтеза в НИА

В целом установленная нами энергоёмкость с помощью катодного материала на основе $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ сопоставимо с результатами, установленными другими авторами при изучении данного фторидофосфата. Тем не менее энергоёмкость, установленная в настоящей работе не много ниже, значений, установленных авторами в работе [11], в которой была установлена экспериментальную ёмкость ~ 110 мАч/г в НИА. Вероятно, эти различия в энергоёмкостях катодного материала на основе $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ в НИА можно связать с особенностями технологии синтеза образцов, т.е. получения наноструктурированного фторидофосфата.

Обоснование электрохимических свойств поликристаллаи $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ и возможности использования этих материалов в качестве катодов НИА.

Проведем анализ результатов исследования электрохимических свойств $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ с точки зрения возможности использования в качестве катодных материалов для НИА.

Известно, что катодный материал определяет основные энергетические характеристики НИА, а именно, рабочее напряжение и электрохимическую ёмкость.

На основеданных [1, 4] можно установить требования, которыми должны обладать катодные материалам в металл-ионных аккумуляторах(МИА), в частности, для $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ характерно:

- наличие в анионной структуреэтих фосфатов М-катионов переменной валентности ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и др.);
- наличие в катонной подрешетке подвижных катионов натрия;
- способность генерировать высокую ёмкость при высоком рабочем потенциале;

- способность ионной проводимости;
- наличие в анионной структуре этих фосфатов каналов проводимости (по А- и В-полостям), способных обеспечить малые объемные изменения в процессе заряда-разряда.

Полученные результаты электрохимических свойств $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ позволяют заключить, что оба материала соответствуют большинству вышеперечисленных требований и имеют перспективы для использования в качестве катодных материалов в НИА.

Также в его составе имеются электрохимически активные ионы, проявляющие разные степени окисления ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$), способные создать высокие скорости диффузии ионов натрия в объеме материала и высокую электропроводность (как в объеме, так и по межзерновым границам). Недостатком $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ является отсутствие электронной проводимости.

Кристаллический каркас $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ состоит из квазидвумерных слоев биоктаэдров $\text{Fe}_2\text{O}_6\text{F}_3$ вдоль направления $[100]$, соединенных тетраэдрами PO_4 по направлению $[001]$. Основой анионной кристаллической структуры $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ является ромбоэдрический каркас $\{\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3\}^{3-}_{3\infty}$, обладающая обширными полостями А- и В- типа. Несмотря на то, что структура $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ является слоистой и анизотропной, все же этот материал демонстрирует хорошие электрохимические свойства. Предполагается, что проводимость ионов Na^+ в $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ будет двумерной (2D) в межслоевой плоскости с низкой энергией активации.

Поскольку поликристаллы $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ рассматриваются как катодные материалы, то необходимо рассмотреть механизм ионной проводимости этих образцов в режиме заряда и разряда в электрохимической ячейке.

Согласно [11] начальный заряд/разряд специфичен и емкость составляет для $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ около 61 мАч г^{-1} с очень плоскими плато при напряжении около 2,5 В. Обратимая емкость для $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ составляла 61 мАч г^{-1} и поддерживалась при 57 мАч г^{-1} после 500 циклов без явного исчезновения емкости.

Ионная проводимость в исследуемом образце можно быть описана уравнением Аррениуса:

$$\sigma = \left(\frac{A}{T}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где σ – проводимость при температуре T ;

k_B – постоянная Больцмана;

E_a – энергия активации;

A – предэкспоненциальный множитель, который учитывает все выше перечисленные факторы (кроме энергии активации), которые влияют на ионную проводимость образцов.

С другой стороны, выражение Нернста-Эйнштейна связывает ионную проводимость с коэффициентом диффузии ионов и полезен с точки зрения молекулярной динамики, т.е. предполагается, что проводимость равна:

$$\sigma = \frac{nq^2D}{k_B T}, \quad (2)$$

где n – количество подвижных ионов в единице объема;

q – заряд подвижных ионов;

D – коэффициент самодиффузии ионов, которую можно представить так:

$$D = \frac{zNc(1-c)a^2\nu}{k_B T}, \quad (3)$$

где z – количество ближайших соседних полостей;

N – плотность подвижных ионов;

c – концентрация ионов;

a – расстояние между полостями;

ν – частота скачков подвижных ионов равна:

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (4)$$

где E_a – энергия активации, необходимая для прыжка иона через потенциальный барьер и перехода в соседнюю полость,

ν_0 – частота скачков иона при $T=0$.

Выражение (6) позволяет предполагать, что для высокого коэффициента диффузии в твердых телах необходима высокая плотность подвижных ионов, а также наличие свободных участков (к которым могут получить доступ подвижные ионы) (см. $(1 - c)$ в уравнении (6)). Наличие широкого «окна проводимости» между А- и В-полостями в канале проводимости формирует низкие барьеры между полостями, что позволит свободному перемещению ионов проводимости с низкой энергией активации (E_a).

Таким образом, важными параметрами для процессов интеркаляции и деинтеркаляции являются значения коэффициентов диффузии подвижных ионов и их энергии активации. Параметры катодных материалов для $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Электрохимические параметры катодных материалов на основе поликристалла $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$

Параметры	$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$	Литература
Удельная емкость разряда, мАч г^{-1}	88 при $U=3,0 \text{ V}$	Эксперим. данные
Удельная емкость разряда, мАч г^{-1}	110 при $U=3,0 \text{ V}$	[11]
Теоретическая удельная емкость разряда, мАч г^{-1}	124 при $U=3,0 \text{ V}$ для композитного электрода $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ -PEDOT	[9]
Теоретическая удельная емкость разряда, мАч г^{-1}	146 при $U=3,3 \text{ V}$	[12]
Коэффициенты диффузии в электродах, $\text{см}^2/\text{с}$	$4,67 \times 10^{-12}$	[13]
Энергия активации миграции катиона натрия, эВ	[100]0,66 [001]0,53 [010]4,53	[13]

Представленные в таблице параметры катодных материалов на основе поликристаллов $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, указывает на возможность их использования в качестве катодных материалов.

Исследование электродов на основе $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ показывает, что значения энергоемкости в НИА больше, чем в случае использования электродов на основе $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Большие значения удельной энергоемкости в НИА при использовании катода на основе $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ можно связать с замещением кислорода на фтор в координационном окружении переходного металла, что может повысить потенциал перехода пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ на катоде за счет большей электроотрицательности фтора и большей ионности связи $\text{Fe}-\text{F}$.

Наличие двумерных (2D) каналов проводимости для транспортировки катионов натрия в $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ способствуют проведению интеркаляции и деинтеркаляции при заряде и разряде в электрохимической ячейке. Однако, низкая ионная диффузия и электронная проводимость тормозят быстрому протеканию процесса зарядки и разрядки.

Кроме того, 2D-способы требуют более низкой энергии активации в направлениях [100] и [001] (см. табл. 2) и небольшое изменение объема во время окислительно-восстановительного цикла, что способствует большей диффузионной способности с максимальной величиной $10^{-10} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ [12].

Фторидофосфат $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ обладает большим рабочим потенциалом по сравнению с металл-оксидами, что может быть связано индуктивным эффектом фосфатного оксоаниона и высокой электроотрицательности фтора. Для катодных материалов на основе фторидофосфата характерна химическая и термическая стабильность. Также они обладают низкой гигроскопичностью, устойчивостью во влажном воздухе.

Структура $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, обеспечивает обратимую электрохимическую активность при 3,5 В с минимальной объемной деформацией и отличным сроком службы 3,6 лет.

Выводы

На основе представленных экспериментальных результатов и анализа электрохимической активности поликристалла $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ можно сделать следующие выводы:

1 Поликристаллы $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ благодаря полианионности кристаллических каркасов могут осуществлять интеркаляцию и деинтеркаляцию при заряде и разряде в электрохимической ячейке НИА. Этот материал соответствует большинству требований, предъявляемым к катодным материалам для НИА.

2 Более высокие значения энергоемкости у $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, чем у $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ можно объяснить индукционным эффектом, вызванным более выраженной ионностью связи между М-катионами железа и фтора в цепочке октаэдров $[\text{FeO}_4\text{F}_2]$ анионного кристаллического каркаса. Среди фторидофосфатов $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ является перспективным кандидатом, из-за его уникальной двумерной структуры для транспорта ионов и малого изменения объема после окислительно-восстановительной реакции.

3 Поликристалл $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ являются перспективным материалом для применения в НИА, но в коммерческих НИА пока имеются такие недостатки: как низкий рабочий потенциал 2,5–3 В отн. Na^+/Na и низкая электронная проводимость, что является причиной невысоких удельных энергоемкостей. Поэтому необходимы дальнейшие поиски новых технологических решений по дальнейшему повышению удельных энергоемкостей НИА с применением поликристаллов $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$.

References

1 Yabuuchi, N., Kubota, K., Dahbi, M., Komaba, S. Research development on sodium-ion batteries [Text] // Chem. Rev. – 2014. – V. 114(23). – P. 11636–11682. – <https://doi.org/10.1021/cr500192f>.

2 Rechem, N., Chotard, J. N., Dupont, L., Delacourt, C., Walker, W., Armand, M. and Tarascon, J. M. A 3.6 V lithium-based fluorosulphate insertion positive electrode for lithium-ion batteries. [Text]. Nat. Mater. – 2010. – V. 9(1). – P. 68–74. – <https://doi.org/10.1038/nmat2590>.

3 Kang, K., Meng, Y. S., Breger, J., Grey, C. P. and Ceder, G. Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries [Text] // Science. – 2006. – V. 311(5763). – P. 977–980. – <https://doi.org/10.1126/science.1122152>.

4 Ellis, B. L., Makahnouk, W. M., Rowan-Weetaluktuk, W. N., Ryan, D. H., Nazar, L. F. Crystal Structure and Electrochemical Properties of A₂MPO₄F Fluorophosphates (A=Na, Li; M=Fe, Mn, Co, Ni) [Text] // Chem. Mater. – 2009. – V. 22(3). – P. 1059–1070. – <https://doi.org/10.1021/CM902023H>.

5 Ellis, B. L., Makahnouk, W. M., Makimura, Y., Toghiani K., Nazar, L. F. A multifunctional 3.5 V iron-based phosphate cathode for rechargeable batteries [Text] // Nat. Mater. – 2007. – V. 6(10). – P. 749–753.

6 Tripathi, R., Wood, S. M., Islam, M. S., Nazar, L. F. Na-ion mobility in layered Na₂FePO₄F and olivine NaFe_{0.5}Mn_{0.5}PO₄ [Text] // Energy & Environ. Sci. – 2013. – V. 6(8). – P. 2257–2264.

7 Avdeev, M., Ling, C. D., Tan, T. T., Li, S., Oyama, G., Yamada, A. and Barpanda, P. Magnetic Structure and Properties of the Rechargeable Battery Insertion Compound Na₂FePO₄F. Inorg. [Text] // Chem. – 2014. – V. 53. – P. 682–684.

8 Law, M., Ramar, V., Balaya, P. Synthesis, characterisation and enhanced electrochemical performance of nanostructured Na₂FePO₄F for sodium batteries. [Text] // RSC Adv. – 2015. – V. 5(62). – P. 50155–50164.

9 Smiley, D. L., Goward, G. R. Ex Situ ²³Na Solid-State NMR Reveals the Local Na-Ion Distribution in Carbon-Coated Na₂FePO₄F during Electrochemical Cycling [Text] // Chem. Mater. – 2016. – V. 28(21). – P. 7645–7656.

10 Sharma, L., Nakamoto, K., Sakamoto, R., Okada, S., Barpanda, P. Na₂FePO₄F Fluorophosphate as Positive Insertion Material for Aqueous Sodium – Ion Batteries [Text] // ChemElectroChem. – 2018. – V. 5. – P. 1–7. – <https://doi.org/10.1002/celec.201801314>.

11 Law, M., Ramar, V., Balaya, P. Synthesis, characterisation and enhanced electrochemical performance of nanostructured Na₂FePO₄F for sodium batteries. [Text] // RSC Adv. – 2015. – V. 5(62). – P. 50155–50164.

12 Ko, W., Yoo, J.-K., Park, H., Lee, Y., Kim, H., Oh Y., Myung, S.-T., Kim, J. Development of Na₂FePO₄F Conducting-Polymer composite as an exceptionally high performance cathode material for Na-ion batteries [Text] // J. of Power Sources. – 2019. – V. 432. – P. 1–7.

13 Song, W., Ji, X., Wu, Z., Zhu, Y., Yao, Y., Huangfu, K., Chen, Q. and Banks, C. E. Na₂FePO₄F cathode utilized in hybrid-ion batteries : a mechanistic exploration of ion migration and diffusion capability [Text] // J. Mater. Chem. – 2014. – V. 2. – P. 2571–2578.

Материал поступил в редакцию 20.06.23.

*А. С. Ноғай¹, А. А. Ноғай², Д. Е. Өскенбаев³, Е. А. Ноғай⁴, Н. Н. Дүйсенғазина⁵

^{1,2,3,4}С. Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық университеті,

Қазақстан Республикасы, Астана қ.

⁵Торайғыров университеті,

Қазақстан Республикасы, Павлодар қ.

Материал 20.06.23 баспаға түсті.

НАТРИЙ-ИОНДЫҚ АККУМУЛЯТОРЛАРДАҒЫ $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ ПОЛИКРИСТАЛЫНА НЕГІЗДЕЛГЕН КАТОДТЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫ МЕН ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

Бұл мақалада қатты фазалық және механикалық синтез арқылы алынған $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ фторидфосфатының құрылымдық параметрлері рентген сәулелерінің дифракциясы арқылы зерттеледі. Қатты фазалық және механикалық синтез кезінде $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ поликристалын синтездеудің оңтайлы режимдері белгіленді. $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ құрылымдық параметрлері поликристалды синтездеу әдістеріне байланысты іс жүзінде өзгермейді деген қорытынды жасалды. Сонымен қатар натрий-иондық аккумуляторлардағы алынған поликристалдар негізінде катодтардың электрохимиялық сипаттамалары анықталды. $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ поликристалдарына негізделген катодтардың электрохимиялық қасиеттері 88 мАч/г жеткілікті жоғары энергия сыйымдылығын көрсететіні және үлгіні дайындаудың көрсетілген әдістеріне аз тәуелді екендігі көрсетілген. $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ поликристалының құрылымы мен электрохимиялық қасиеттері арасындағы байланыс қарастырылады. $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ поликристалдарының өткізгіштік мәселелері талданады. Натрий катиондарының диффузиялық коэффициенті мен активтену энергиясы $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ катодты материалының иондық өткізгіштік процестеріне, сондай-ақ натрий иондық аккумуляторлардағы натрий катиондарының интеркаляциясы және деинтеркаляциялану процестеріне әсер ететін маңызды фактор болып табылады деген қорытынды жасалған.

$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ фторидфосфаты құрылымдық ерекшеліктері мен полииондылығы жағынан натрий-ионды аккумуляторларда жоғары электр сыйымдылығын қамтамасыз ете алатыны көрсетілген. Бұл материалды натрий-иондық аккумуляторларда катод ретінде пайдалану перспективалары мен мүмкіндіктері негізделген.

Кілтті сөздер: қатты фазалық синтез, поликристал, кристалдық каркас, электрохимиялық қасиеттер, катодты материал, натрий-ионды батарея.

*A. S. Nogai¹, A. A. Nogai¹, D. E. Uskenbaev¹, E. A. Nogay¹, N. N. Dyusengazina²

¹ S. Seifullin Kazakh Agro Technical Research University,

Republic of Kazakhstan, Astana;

²Toraighyrov University, Republic of Kazakhstan, Pavlodar.

Material received on 20.06.23.

STRUCTURE AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF A CATHODE BASED ON $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ POLYCRYSTAL IN SODIUM-ION BATTERIES

In this article, the structural parameters of $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ fluoride phosphate obtained by solid-phase and mechanosynthesis are studied by X-ray diffraction. The optimal regimes for the synthesis of the $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ polycrystal during solid-phase and mechanosynthesis have been established. It is concluded that the structural parameters of $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ practically do not change depending on the methods of polycrystal synthesis. In addition, the electrochemical characteristics of cathodes based on the obtained polycrystals in sodium-ion batteries were determined. It is shown that the electrochemical properties of cathodes based on $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ polycrystals demonstrate a rather high energy capacity of 88 mAh/g and depend little on the indicated methods of sample preparation. The relationship between the structure and electrochemical properties of the $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ polycrystal is discussed. The issues of conductivity of $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ polycrystals are analyzed. It is concluded that the diffusion coefficient and activation energy of sodium cations are an important factor influencing the processes of ionic conductivity of the $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ cathode material, as well as the processes of intercalation and deintercalation of sodium cations in sodium ion batteries.

It is shown that $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ fluoride phosphate is able to provide high electric capacity in sodium-ion batteries in terms of structural features and polyionicity. The prospects and the possibility of using this material as a cathode in sodium-ion batteries are substantiated.

Keywords: solid-phase synthesis, polycrystal, crystal framework, electrochemical properties, cathode material, sodium-ion battery.

Теруге 20.06.2023 ж. жіберілді. Басуға 30.06.2023 ж. қол қойылды.

Электрондық баспа

17,5 Мб RAM

Шартты баспа табағы 22,67. Таралымы 300 дана. Бағасы келісім бойынша.

Компьютерде беттеген: А. Мыржикова

Корректор: А. Р. Омарова

Тапсырыс № 4103

Сдано в набор 20.06 2023 г. Подписано в печать 30.06 2023 г.

Электронное издание

17,5 Мб RAM

Усл. печ. л. 22,67. Тираж 300 экз. Цена договорная.

Компьютерная верстка: А. Мыржикова

Корректор: А. Р. Омарова

Заказ № 4103

«Toraighyrov University» баспасынан басылып шығарылған

«Торайғыров университет»

коммерциялық емес акционерлік қоғамы

140008, Павлодар қ., Ломов к., 64, 137 каб.

«Toraighyrov University» баспасы

«Торайғыров университет»

коммерциялық емес акционерлік қоғамы

140008, Павлодар қ., Ломов к., 64, 137 каб.

8 (7182) 67-36-69

E-mail: kereku@tou.edu.kz

www.vestnik-energy.tou.edu.kz