

Ім'я користувача:  
приховано налаштуваннями конфіденційності

ID перевірки:  
1015022890

Дата перевірки:  
11.05.2023 09:40:18 EEST

Тип перевірки:  
Doc vs Internet

Дата звіту:  
11.05.2023 09:40:58 EEST

ID користувача:  
100010447

Назва документа: Плагіат\_Немеш К.М. ДИПЛОМНА

Кількість сторінок: 38 Кількість слів: 7695 Кількість символів: 53390 Розмір файлу: 7.55 MB ID файлу: 1014712011

## 3.37% Схожість

Найбільша схожість: 0.49% з Інтернет-джерелом (<https://opus.lib.uts.edu.au/bitstream/10453/127908/2/02whole.pdf>)

3.37% Джерела з Інтернету

345

Сторінка 40

Пошук збігів з Бібліотекою не проводився

## 0% Цитат

Вилучення цитат вимкнене

Вилучення списку бібліографічних посилань вимкнене

## 0% Вилучень

Немає вилучених джерел

## Модифікації

Виявлено модифікації тексту. Детальна інформація доступна в онлайн-звіті.

Замінені символи

15

## ВСТУП

**Актуальність роботи.** Однією із проблем сталого розвитку людства є зменшення антропогенного навантаження на оточуюче середовище, зокрема обмеження викидів вуглекислого газу в атмосферу. В цьому аспекті останні роки у розвинених країнах приймаються законодавчі ініціативи по зменшенню використання автомобілів з двигунами внутрішнього згорання та перехід у найближчі десятиліття на електромобілі. Згідно досліджень та прогнозів Національної академії наук, техніки та медицини США, електромобілі в найближчому майбутньому можуть стати домінуючим типом транспорту. Це у свою чергу збільшує попит на акумулятори та стимулює розвиток нових технологій в цій сфері, зокрема пошук нових матеріалів для акумуляторів. На сьогоднішній день домінуючим видом акумуляторів є літій-іонні, які заповнили собою ринок завдяки великій кількості переваг, таких як висока щільність енергії та швидке зарядження. Однак їх широке впровадження зумовили ряд проблем, що пов'язано з обмеженими запасами літію (відноситься до розсіяних елементів), у зв'язку з чим останні роки спостерігається невпинне зростання ціни на сировину. Тому останні роки значно активізувалися роботи по пошуку альтернативних до літєвих матеріалів для використання у твердотільних елементах живлення. Найбільш перспективним серед них є  $\text{Na}^+$  - іонні провідники, що обумовлює актуальність даної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дослідження проводилось у відповідності з науково-дослідною тематикою кафедри неорганічної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет» щодо пошуку нових супер іонних матеріалів.

**Мета та завдання досліджень.** Метою роботи є оптимізація умов синтезу подвійних йонпровідних фосфатів на основі натрію.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати наступні завдання:

- Провести пошук та аналіз літературних щодо  $\text{Na}^+$ - йонпровідних сполук.

- За результатом аналізу літературних даних обрати перспективні з точки зору застосування в акумуляторних батареях  $\text{Na}^+$ - іонпровідні фази.
- Апробувати різні умови синтезу, обраних фаз.
- Дослідити фізико-хімічні властивості отриманих фаз.

**Об'єкт дослідження:** методи одержання та властивості натрій іонних фосфатів.

**Предмет дослідження:** умови синтезу  $\text{NaFePO}_4$  та  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ .

**Методи дослідження:** неорганічний синтез, ДТА, РФА, FTIR-спектроскопія.

**Наукова новизна отриманих результатів:** були розроблені оригінальні методики синтезу композиту  $\text{NaFePO}_4/\text{C}$  карботермальним методом, чистого  $\text{NaFePO}_4$  твердофазним спіканням ферум (II) оксалату та натрій дигідрогенфосфату в атмосфері аргону,  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  як твердофазним спіканням ферум (III) фосфату та натрій фосфату так і відпалом прекурсору отриманого шляхом осадження з водних розчинів ферум (III) хлориду, амоній дигідрофосфату та натрій гідрофосфату та оптимізовано умови одержання  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  композиту карботермальним методом в закритій системі в атмосфері аргону.

**Практичне значення отриманих результатів.** Можливості створення нових та ефективних матеріалів для натрієвих іонних акумуляторів, які в подальшому зможуть замінити літієві батареї в багатьох застосуваннях, та внести свій вклад у зменшення залежності від використання вуглеводнів, та захист навколишнього середовища.

**Особистий внесок здобувача.** Пошук та систематизація літературних даних, дослідження методами ІЧ спектроскопії та ДТА виконані автором особисто, експериментальні дослідження по одержанню зразків спільно із с.н.с., к.х.н. Погодіним А.І., рентгенівські дослідження спільно із с.н.с., к.х.н. Філепом М.Й., інтерпретація експериментальних даних проведена автором особисто у співпраці з науковим керівником.

**Апробація результатів.**

Основні результати роботи доповідались на щорічних наукових студентських конференціях ДВНЗ «УжНУ», а також на професорсько-викладацькій конференції 2023 ННІХЕ. За матеріалами роботи опубліковано 3 тези доповідей на українських конференціях.

**Об'єм роботи.** Дипломна робота складається зі вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних у роботі літературних джерел (54 найменувань). Загальний об'єм роботи складає 48 сторінок, яка містить 3 таблиці та 27 рисунків.

**Зміст роботи.** У вступі обговорюється актуальність теми дипломної роботи магістра, визначається мета, основні напрямки, наукова новизна проведених досліджень.

У першому розділі наведено літературні дані, щодо складових елементів батарей та матеріалів, які використовуються у них. Встановлено, що сполука зі структурним типом NaSICON ( $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ) може бути використана як твердий електроліт, а сполука зі структурним типом олівіну ( $\text{NaFePO}_4$ ) може використовуватись як катодний матеріал.

У другому розділі дано характеристики вихідних компонентів, описано методики експериментальних досліджень.

У третьому розділі представлені результати досліджень по оптимізації ( $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ) та розробці умов синтезу  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{NaFePO}_4/\text{C}$  та  $\text{NaFePO}_4$ , а також їх властивостей.

У висновках сформульовано основні результати роботи.

## РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### 1.1. Суперіонні матеріали в елементах живлення

Національна академія наук, техніки та медицини США прогнозує можливі значні зміни в галузі автомобілебудування з 2025 по 2035 рік. Це станеться завдяки досягненню паритету цін електромобілей із автомобілями з двигунами внутрішнього згорання [1]. Як наслідок, до 2035 року електромобілі можуть стати домінуючим видом транспорту. Слід відмітити, що одночасно з цим зростає також опір широкого спектру громадських груп щодо впровадження електромобілів, тому в Інтернеті можна знайти безліч інформації з твердженнями: "транспорт буде залежати від двигунів внутрішнього згорання ще на наступні десятиліття, особливо для комерційних цілей, тому електромобілі не стануть домінуючими, і до 2040 року складатимуть не більше 10% від загального попиту" [2]. Однак загальні тенденції суперечать цьому. Так, різні країни вживають заходи для обмеження використання автомобілів з двигунами внутрішнього згорання, наприклад, Канада планує продавати тільки електричні транспортні засоби з 2040 року, в Індії запущена програма для стимулювання купівлі електромобілів, а в Кореї проводиться стимулювання покупки електромобілів через зниження вартості платного паркування [3].

Можна стверджувати, що електромобілі мають деякі недоліки, порівняно зі звичайними транспортними засобами з двигунами внутрішнього згорання. Один з основних параметрів, за яким електромобілі поступаються іншим автомобілям - це їх мобільність. Це пов'язано з тим, що на одному заряді електромобіль може проїхати значно меншу відстань, ніж транспортний засіб з двигуном внутрішнього згорання може проїхати на одному баку палива. Також треба відзначити, що тривалість зарядки акумулятора може бути значною, що може відчутно обмежити практичну використовувальність електромобілів. Так вдосконалюючи одну функцію, часто погіршуються інші. Наприклад, щоб покращити запас ходу транспортного засобу, швидкість заряджання акумулятора або ємність, можливо, знадобиться пожертвувати тривалістю життя [4]. Цікавим є і те, що переважна частина

критики, щодо широкого впровадження електромобілів також стосується акумуляторів.

Однак, не слід забувати про те, що літій-іонні акумулятори, які використовуються у більшості електромобілів, постійно удосконалюються. Такі покращення дозволяють збільшувати енергетичну ємність акумуляторів, зменшувати їх вагу та розміри, покращувати показники безпеки тощо. Однак, треба враховувати, що подальший розвиток літій-іонних акумуляторів також має свої обмеження, і можливо, потрібно буде шукати інші рішення для покращення мобільності електромобілів, зокрема альтернативою може бути  $\text{Na}^+$  - іонпровідні матеріали (табл.1.1.).

Табл.1.1. Порівняння деяких характеристик Na та Li [5]

Параметри	Na	Li
Радіус іонів	97 пм	76 пм
Атомна маса	23 г/моль	6,9 г/моль
Розповсюдженість в земній корі	2.83%	0.0065%
Теоретична ємність металу	1165 мА/год	3829 мА/год
Потенціали (V проти SHE)	-2,71	-3,04
Теоретична ємність	35 мА/год	372 мА/год
Температура плавлення °C	97,7	180,5
Ціна карбонату	\$150 за тонну	\$5000 за тонну

Літій-іонні акумулятори (Li-Ion) використовуються, як елементи живлення різноманітних приладів [6] і по-сьогоднішній день вважаються одними з найкращих технічних рішень. Втім через ряд недоліків, зокрема: постійне зростання цін на сировину, що обумовлено обмеженими запасами літію у природі, пожежо- та вибухонебезпечність, втрата ємності на холоді та швидке старіння батареї [7], активізувався пошук більш доступних й безпечних аналогів. Цілком закономірно, що претендентом на роль альтернативи літію було обрано натрій, наступний за масою та розміром лужний метал. Акумулятори на основі натрію можуть похизуватись значно нижчою вартістю сировини (викликана значною

поширеністю натрію в природі), а відтак самої батареї [8], а також вони являються набагато безпечнішими [9].

## 1.2. Компоненти та робота акумуляторних батарей

Батарея — це електрохімічний пристрій, що складається з одного або кількох елементів, з'єднаних відповідним чином, що в подальшому перетворює за допомогою окисно-відновних реакцій накопичену хімічну енергію в електричну енергію [5]. Іншими словами елемент складається з анода, катода та електроліту, тоді як акумулятор складається з ряду цих елементів (рис.1.1), з'єднаних послідовно або паралельно, що забезпечує відповідну напругу та струм [10].

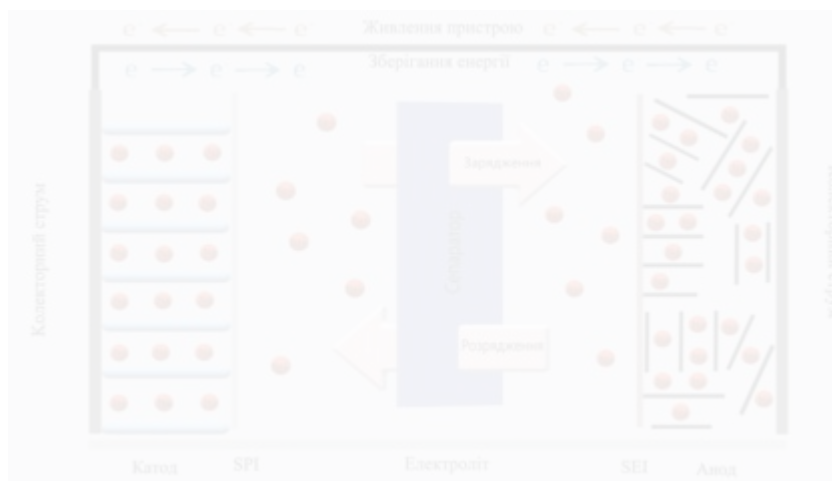


Рис. 1 Схема компонентів та принцип роботи батареї.

Під час заряджання активний матеріал катода передає електрон у зовнішній контур, що призводить до окислення іона перехідного металу. Щоб зберегти нейтральність заряду, деякі з інтеркальованих атомів натрію піддаються розчиненню в електроліті у вигляді іонів, де вони інтегруються у структуру матеріалу. Цей процес необхідний для того, щоб забезпечити нейтральність заряду в цьому місці, де електрони, які були відправлені та прийняті туди з боку катода, порушують рівновагу заряду. Під час розрядки процес повторюється у зворотному порядку. Весь цей перебіг реакцій відбувається в замкнутій системі. Кожен

електрон, який був відправлений від одного електрода до іншого під час процесу окислення, повертається назад під час процесу відновлення на іншому електроді. Таким чином, кожен електрон є частиною замкнутої системи електродів, де окислення та відновлення постійно відбуваються у зворотному порядку, забезпечуючи нейтральність заряду в цій системі [11].

### 1.2.1. Анодні матеріали акумуляторних батарей

Анод є важливим компонентом SIB, який становить 14% від загальної вартості батареї. Для створення якісних натрій-іонних батарей анод повинен відповідати низці наступних вимог [5]:

1. Висока електронна та іонна провідність.
2. Доступність сировини і дешевизна готового аноду.
3. Екологічно чистота.
4. Анод повинен мати потенціал, максимально наближений до чистого металевого натрію ( $E_{\text{Na}^+/\text{Na}}^0 = 2,714$ ), і до того ж не змінюватися зі зміною вмісту натрію, щоб при його сполученні з катодом загальна робоча напруга не була нижчою за напругу на катоді.
5. Анод не повинен вступати в реакцію з електролітом.
6. Анод повинен містити елемент у своєму складі з низькою атомною масою та щільністю, бути здатним вміщувати величезну кількість іонів натрію на формульну одиницю, маючи гарну здатність до циклу, щоб забезпечити стабільну та високу об'ємну ( $\text{mA}/\text{г}^3$ ) і гравіметричну ( $\text{mA}/\text{г}$ ) щільність [5].

Графіт, який є найпоширенішим матеріалом анода в літій-іонних батареях, має помірну літій-акумулюючу ємність ( $350 \text{ mA}/\text{г}$ ) при приблизно  $0,1 \text{ В}$  порівняно з  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . При виготовленні графітових анодів літій без проблем вклинюється в шарувату структуру негативного електроду. Останні дослідження показують, що  $\text{Na}^+$  складніше розмістити між шарами графіту. Це явище може бути пов'язане з розмірами іону  $\text{Na}^+$ . У зв'язку з цим натрієві батареї мають меншу потужність як літієві.

Проведені дослідження на металевому натрії показали, що його використання як анода призводить до проблем безпеки через низьку температуру плавлення  $97,7^{\circ}\text{C}$  [12, 13] високу реакційну здатність з електролітом [12], та формування дендритів [14]. Такі характеристики не відповідають вимогам для створення безпечної та стабільної системи SIB. У зв'язку з цим, дослідники звертають свою увагу на інші матеріали, які можуть використовуватись як аноди. Серед них є матеріали на основі вуглецю, матеріали для конверсії, сполуки сплавів та органічні сполуки. Дослідження цих матеріалів може допомогти знайти відповідні аноди для SIB, які будуть безпечні та стабільні у використанні. Останнім часом все частіше на світовому ринку спостерігаються аноди на основі графену, а також твердого та м'якого вуглецю. Згідно з літературними даними, такі вуглецеві матеріали досягали ємності від 200 до 500 мА/г [15].

### 1.2.2. Катодні матеріали акумуляторних батарей

Ключовим компонентом натрій-іонних акумуляторів є катодний матеріал, який визначає електрохімічні характеристики акумулятора. Катодний електрод складається з колектора струму (алюмінієвої фольги товщиною 15 мкм) та матеріалу катода, який застосовується у вигляді суспензії, що наноситься на алюмінієву фольгу [16]. Катод є найбільш коштовною складовою батареї і становлять 32% від загальної вартості, що в два рази дорожче за анод [17]. Тому дуже важливо розробляти компетентні катодні матеріали для технології SIB.

Катодний матеріал повинен бути простим у виготовленні, складатися з недорогих матеріалів, які легко утилізувати, до того ж мати високу термічну стабільність, а також мати високу напругу, переважно близько 4В. Матеріал катода повинен бути здатним до оборотного натріювання/денатріювання. Для цього необхідною умовою є наявність у його складі елемента, здатного до оборотного окиснення, зберігаючи початкову структуру матеріалу. У більшості випадків цей елемент є елементом d у нижчому ступені окислення [5]. Матеріал катода повинен мати високу провідність іонів натрію та електронних компонентів, які є провідними на всіх етапах заряду та розряду. Зміна розмірів матеріалу під час

натріювання/денатріювання має бути мінімальною, оскільки в електроді може виникнути механічна напруга, яка призведе до руйнування матеріалу та погіршення контакту з підкладкою. На даний момент  $\text{NaFePO}_4$  може бути одним з найбільш комерціалізованих катодних матеріалів для натрій-іонних акумуляторів, [5].

### 1.2.3. Роль сепаратора в акумуляторних батареях

Сепаратор батареї – це полімерна мембрана, яка знаходиться між позитивно зарядженим анодом і негативно зарядженим катодом [18]. Сепаратор виконує функцію бар'єру між електродами, які містять електроліт, та запобігає прямому контакту електродів, зменшуючи тим самим ризик короткого замикання і збільшуючи життєвий цикл батареї. Коли мембрана змочується електролітом, вона діє як каталізатор, пришвидшуючи рух іонів від одного електрода до іншого. Іони рухаються від катода до анода, коли батарея заряджена, і від анода до катода, коли батарея розряджена. Оскільки мембрана контролює кількість іонів, що переміщуються між клемами, вона також відповідає за зарядку та розрядку акумулятора в ідеальних умовах. Сепаратори вільно пропускають іони, але не проводять електричний струм. Тому вони завжди виконують роль ізоляторів. У сучасних батареях для різних застосувань використовуються різноманітні типи сепараторів, залежно від конкретних потреб застосування.

### 1.2.4. Електроліти в акумуляторних батареях: види та застосування

Електроліт є однією з ключових компонентів у сучасних акумуляторах, в тому числі й у батареях з іонами натрію, що забезпечує провідність іонів натрію та транспортне середовище між катодом і анодом.

Вимоги до електроліту:

1. Функціональність – включає в себе високу провідність в широкому діапазоні температур (від  $-40$  до  $+80^\circ\text{C}$ ); хімічну та електрохімічну сумісність з електродами та неактивними матеріалами а також стабільність протягом кількох тисяч циклів. [19]
2. Безпеку як для життя людини так і для навколишнього середовища.

### 3. Дешевизна.

Тому оптимізація електроліту важлива для фактичного застосування Na-іон акумуляторів. Вибір електроліту, який в свою чергу поділяється на рідкий та твердий, може відігравати ключову роль у перспективних дослідженнях під час пошуку нових електродних матеріалів [20].

Для рідкого електроліту діє низка правил, яким він має відповідати:

1. Розчинник повинен бути здатний розчиняти солі натрію ( $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaPF}_6$ ) в досить високих концентраціях. Це означає, що він повинен демонструвати високу діелектричну проникність ( $\epsilon$ ) для достатньої іонної сольватації. За будь-яких умов експлуатації розчинник повинен бути інертним до всіх інших компонентів акумулятора, особливо до електродів і струмоприймачів [19].
2. У той же час він повинен мати низьку в'язкість ( $\eta$ ), щоб забезпечити плавну передачу іонів. Цей параметр відіграє важливу роль у застосуваннях при низьких температурах і високому тиску, де потрібна достатня рухливість іонів натрію [19].
3. Широкий асортимент розчинників. Отже, відповідний розчинник повинен мати низьку температуру плавлення ( $T_m$ ) і якомога високу температуру кипіння ( $T_b$ ). Понруч (Ponrouch) із групою дослідників провів порівняльне дослідження різноманітних електролітів і їх сумішей з різними солями натрію (PC, EC, DMC, DME, і EC:DMC, EC:DME та EC:PC) [17, 20]. Випробовуючи їх термічну стабільність, провідність, в'язкість, вони виявили, що солі  $\text{NaClO}_4$  або  $\text{NaPF}_6$  у суміші розчинників EC:PC є найкращим електролітом для твердого вугільного анода [17, 20].  $\text{NaPF}_6$  у EC:PC на даний момент відповідає всім необхідним умовам для прийняття як стандартний електроліт в іонно-нагрієвих акумуляторах [17, 20].
4. Крім того, слід враховувати вимоги щодо безпеки (токсичність, температура спалаху) та економічної ефективності [19].

В рідинних електролітах літій може бути більш рухомим, оскільки при підвищенні температури рідини збільшується її енергія, що дозволяє іонам

рухатися швидше. Крім того, при низькій в'язкості рідини зменшується опір руху, що також дозволяє іонам рухатися швидше. Літій має менший радіус порівняно з натрієм, тому його іон може краще вписуватись у структури рідинних електролітів.

Твердогільні електроліти переважають завдяки тому, що потенційно можуть уникнути проблем з безпекою, таких як, витік і займистість, що пов'язані із використанням органічних рідких електролітів. Окрім покращеної безпеки роботи батареї, такі альтернативні електроліти можуть забезпечити додаткові корисні властивості, такі як вищий стабільний операційний напруга ( $>4,5$  В), що є надто високим для традиційних органічних розчинників [17]. Тверді електроліти об'єднують дві основні категорії кандидатів: полімерні мембрани та неорганічні матеріали. Хоча полімерні електроліти забезпечують цікаві механічні властивості через гнучкий характер полімерної матриці, вони часто пропонують іонні провідності, які на 2 або 3 порядки менше, ніж у більш жорстких неорганічних матеріалів [21].  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  може розглядатись як перспективний твердий електроліт для застосування в натрій іонних акумуляторах.

### 1.2.5. Інтерфаза твердого електроліту (SEI)

Інтерфаза твердого електроліту (SEI) утворюється на поверхні анода і є результатом взаємодії електроліту з електродом. Вона може бути формована як розчиненими електролітом продуктами розкладання електрода, так і електролітом. Формування стійкого та однорідного шару SEI є важливим фактором для підвищення ефективності та тривалості роботи акумулятора. Також, SEI може захищати електрод від подальшого розкладання, забезпечуючи більш стійкий електрод. Однак, недостатньо розвинений шар SEI може призвести до прискореного розкладання електроліту та погіршення характеристик батареї. Тверда інтерфаза повинна відповідати наступним вимогам: електронна ізоляція та хороша іонна провідність [22].

### 1.3. Фосфатні суперіонні матеріали в елементах джерел живлення

Фосфатні суперіонні матеріали – це новий клас електролітів, які можуть бути використані для створення батарей, що мають високу енергетичну щільність, високу міцність і безпеку. Суперіонні провідники демонструють іонну провідність, порівнянну з іонною провідністю розплавлених солей рідких електролітів, перебуваючи в твердій фазі [23]. Суперіонні матеріали на базі фосфату мають низку переваг: мають високу електропровідність, що дозволяє швидко заряджати та розряджати батарею; мають високу термічну та хімічну стабільність, що зменшує ризик виникнення пожежі та інших небезпек так як не вмістять легкозаймистих речовин, таких як літій, що знижує ризик вибуху та забезпечує безпечне використання [24].

Серед фосфатних матеріалів структура олівіну, матеріали типу NASICON та інші види матеріалів привернули набагато більше уваги завдяки своїм електрохімічним характеристикам.

Фосфатні суперіонні матеріали, зокрема натрій-фосфатні матеріали, мають декілька характеристик, які роблять їх привабливими для використання як джерела живлення. Перш за все, ці матеріали мають високу питому ємність, що означає, що вони можуть зберігати більше енергії на одиницю маси. Наприклад, натрій-фосфатні матеріали мають питому ємність близько 120 мАг/г, що значно вище, ніж у традиційних літій-іонних батареях. Однією з основних переваг  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  та  $\text{NaFePO}_4$  є їх висока електрохімічна стабільність та стійкість до циклічного заряду-розряду. Це означає, що матеріали зберігають свої електрохімічні властивості після багатьох циклів заряду-розряду, що робить їх ідеальними для використання у довговічних батареях.

Для того, щоб матеріал мав суперіонну провідність, потрібні певні умови, які базуються на його структурних особливостях, а саме:

- наявність вільних вузлів, які дозволяють іонам вільно рухатись;
- енергія, що необхідна для розпорядкування та переміщення іонів між вузлами, має бути низькою, щоб статистично розподілити рухомі іони по вільних позиціях;
- наявність зв'язної мережі, яка забезпечує рух частинок між комірками.

Якщо такої мережі немає, швидкість руху іонів буде обмежена однією або кількома елементарними комірками. Суперіонний провідник існує у діелектричному та суперіонному стані. Іони знаходяться у строго визначених позиціях і характеризуються обмеженою рухливістю при низьких температурах, а при високих температурах іони починають активно рухатись та займати проміжні позиції [25].

### 1.3.1. Іон-провідні матеріали з структурою олівіну як катодний матеріал

З моменту першого використання сполуки  $\text{LiFePO}_4$  із структурою олівіну у 1997 році, як катоду для літійових батарей стало очевидним, що аніон  $\text{PO}_4^{3-}$ , завдяки своєму сильному індуктивному ефекту та високій електронегативності, має здатність відчутно підвищувати робочий потенціал [22, 26]. Як відомо, кристал  $\text{NaFePO}_4$  належить до структури олівіну, який має стабільний тривимірний просторовий каркас, що сприяє транспорту іонів натрію. Катодний матеріал має бути здатним до оборотного натріювання/денатріювання. Для цього необхідною умовою є наявність у його складі елемента, здатного до оборотного окиснення, без руйнування вихідної структури матеріалу. У більшості випадків роль такого елемента відіграють d- метали у нижчому ступені окиснення [27].

У структурі  $\text{NaFePO}_4$  іони Fe знаходяться в октаедричних положеннях  $\text{FeO}_6$ , а іони P знаходяться в тетраедричних положеннях і утворюють щільні поліаніонні структурні одиниці  $\text{PO}_4$ . Добре відомо, що ці поліаніонні одиниці утворюють свої валентні зони та зони провідності в областях, віддалених від рівня Фермі, де в основному відбувається обмін електронами через їх закриті електронну конфігурацію [28]. Крім того, ці поліаніони  $\text{PO}_4$  утворюють міцні ковалентні зв'язки. Як наслідок, валентні електрони перехідних металів мають тенденцію відокремлюватися від електронів поліаніонів, що призводить до обміну електронами, викликаного натріювання/денатріювання, який відбувається переважно на іонах перехідних металів [28]. Зображення структури  $\text{NaFePO}_4$  було накреслено за допомогою програми DIAMOND [29] (рис.1.2), на основі кристалографічних даних (табл.1.2).

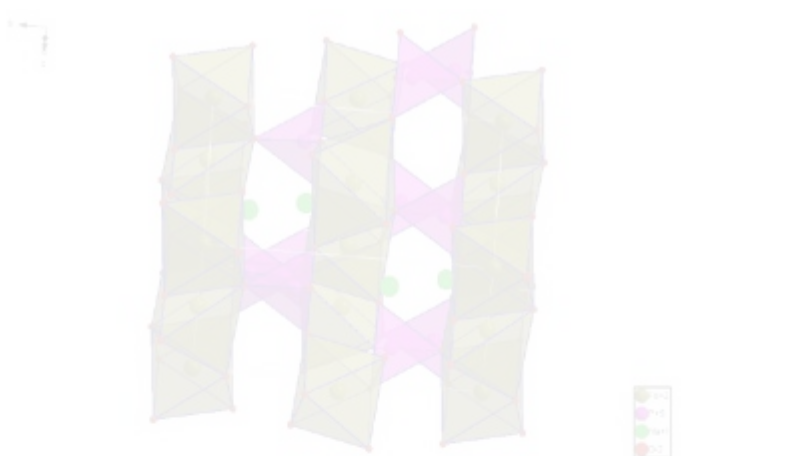
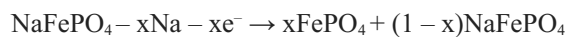


Рис.1.2. Структура олівіну NaFePO<sub>4</sub> [30]

Табл. 1.2. Основні теоретичні кристалографічні дані [30]

Сполука	NaFePO <sub>4</sub> (ICSD: 56292)
Сингонія	Орторомбічна
Просторова група	Pnma
Параметри решітки [Å]	$a = 9.001 (8) \alpha = 90^\circ$ $b = 6.874 (3) \beta = 90^\circ$ $c = 5.052 (4) \gamma = 90^\circ$
$V [\text{Å}^3]$	312.58 (40)
$Z$	4

Фосфатні матеріали зі структурою олівіну також цікаві для літій-іонних акумуляторів через їх низьку токсичність, екологічність, ціну та кращу термічну стабільність під час заряджання та розряджання порівняно зі звичайними матеріалами. Механізми заряджання та розряджання NaFePO<sub>4</sub> показано в наступних рівняннях [28]:



NaFePO<sub>4</sub> привертає значну увагу як матеріал катода для натрієво-іонних акумуляторів завдяки своїй теоретичній ємності (154 мАг/г), а також має чудові властивості аналогічної структури – LiFePO<sub>4</sub>, яка використовується в комерційних літій-іонних акумуляторах. NaFePO<sub>4</sub> оцінювали як катодний матеріал у напівелементах, демонструючи початкову розрядну ємність 132 мА·год/г. Це дослідження підтверджує, що NaFePO<sub>4</sub> катодний матеріал є привабливим кандидатом для іонно-натрієвих акумуляторів з потенціалом для комерціалізації в майбутньому [31].

### 1.3.2. NASICON як твердий електроліт: вивчення структури Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

Родоначальником даного типу сполук вважається Na<sup>+</sup> провідний матеріал Na<sub>1+x</sub>Zr<sub>2</sub>P<sub>3-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>12</sub> (0 ≤ x ≤ 3), каркасної структури із трьохвимірними каналами для іонного транспорту [32, 33], названий NASICON (Натрій (Na) Супер (S) Іонний (I) Провідник (CON)). В подальшому було синтезовано велику кількість структурно ізоморфних сполук типу Na<sub>1+x</sub>Zr<sub>2</sub>P<sub>3-x</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>12</sub> (0 ≤ x ≤ 3) [33].

Класично NASICON це натрій іон провідні подвійні змішані фосфати, те що певна сполука відноситься чи ні до даного класу визначається не складом, а структурою. Загальну формулу сполук класу NASICON задають виразом A<sub>x</sub>MM'(XO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, де MO<sub>6</sub> і M'O<sub>6</sub> октаедри з'єднані вершинами із з тетраедрами XO<sub>4</sub> і формують складний трьохвимірний каркас з порожнинами, що здатні вмістити від 0 до 5 катіонів лужних металів та/або інших катіонів на формульну одиницю. Стехіометричний склад визначається правилом електронейтральності (ступенями окиснення катіонів M та M'). Тобто варіюванням природи M та M' можна регулювати кількість потенційно рухливих іонів. Найбільш частими елементами у структурах матеріалів класу NASICON є: A – Li, Na, K, Mg, Ca; M або M' – Fe, V, Ti, Zr, Sc, Mn, Nb, In; X – S, P, Si, As, хоча безперечно ними даний клас не обмежується [33]. Найбільш простими представниками є тетрарні сполуки у яких M = M'. Перевагою сполук зі структурним типом NASICON є і те, що на їх основі можна створити як катодний так і анодний матеріал батареї. Вони також характеризуються значною хімічною стабільністю, що має позитивно вплинути на

строк служби батареї, а можливість створення. Велика популярність сполук із структурним типом NASICON зумовлена присутністю в них великої кількості додаткових іонних вакансій, шляхом варіювання складу, на ємнісні характеристики [16].

$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  має структуру NASICON, як показано на рис. 1.3. Зображення структури накреслено за допомогою програми DIAMOND [29]. табл.1.3. Основні теоретичні кристалографічні дані зведені в табл.1.3. Структура є побудованою з одиниць  $[\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3]$ , утворених спільними вершинами октаедрів  $\text{FeO}_6$  і тетраедрів  $\text{PO}_4$  уздовж осі с. Відповідно, гексагональні порожнини утворюються спільними вершинами трьох октаедрів  $\text{FeO}_6$  і трьох тетраедрів  $\text{PO}_4$  (рис. 1.4).

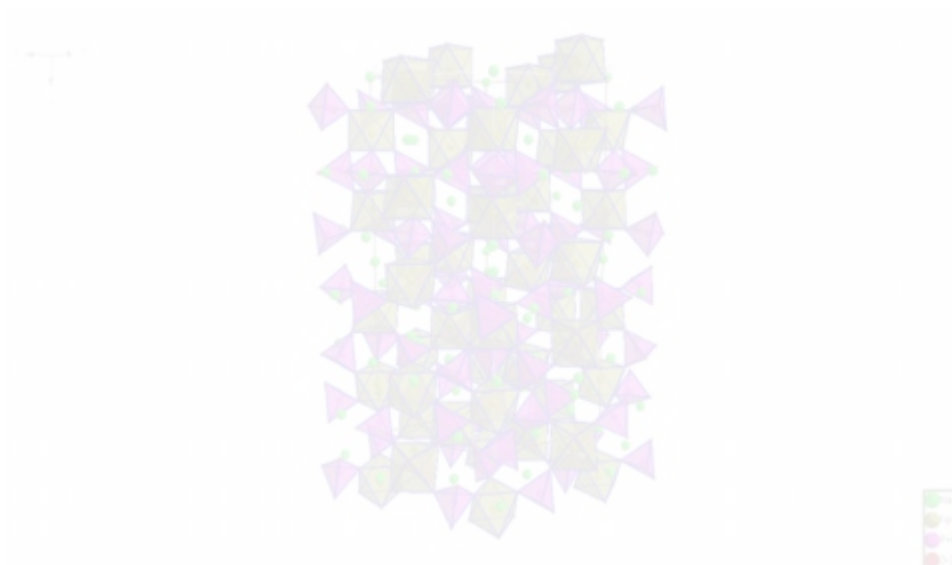


Рис. 1.3. Каркас NASICON в  $\gamma\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$



**Рис. 1.4.** Схема гексагональних вузьких місць утворених октаедрами FeO<sub>6</sub> і тетраедрами PO<sub>4</sub>

Табл. 1.3. Основні теоретичні кристалографічні дані [34]

Сполука	Na <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (ICSD: 89991)
Сингонія	Гексагональна
Просторова група	R $\bar{3}$ c
Параметри решітки [Å]	a = 8.7270(2) $\alpha$ = 90° b = 8.727 (2) $\beta$ = 90° c = 21.8078(5) $\gamma$ = 119.9°
V [Å <sup>3</sup> ]	1438.38(7)
Z	6

Під час дифузії ці гексагональні порожнини місця створюють великі ділянки, в які іони натрію можуть легко дифундувати. Електрохімічні характеристики показують, що Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> забезпечує оборотну ємність ~ 60 мА/г і помірний потенціал – 0,25 В порівняно з Ag/AgCl завдяки окислювально-відновному ефекту Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>. Дослідження підтверджують, що NASICON є матеріалом з високою продуктивністю при температурі 100°C та здатним зберігати електричну енергію протягом понад 1000 циклів, що робить його довговічним та надійним матеріалом для використання в різних електронних пристроях [35].

$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  — добре відомий матеріал типу NASICON, який ретельно вивчався як катодний матеріал для іонно-натрієвих батарей завдяки його високій теоретичній ємності та стабільній циклічній роботі.

Останнім часом зростає інтерес до використання матеріалів типу NASICON, таких як  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ , як твердих електролітів у повністю твердотільних натрій-іонних батареях. Тверді електроліти є важливим компонентом повністю твердотільних батарей, оскільки вони замінюють рідкі або гелеві електроліти, які використовуються в традиційних батареях, які можуть викликати проблеми з безпекою та обмежувати продуктивність батареї.

Матеріали типу NASICON мають ряд переваг як твердих електролітів, включаючи високу іонну провідність, хорошу стабільність проти металевого натрію та низьку електронну провідність, що може запобігти саморозряду та покращити загальну продуктивність акумулятора. Крім того,  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  має широке вікно електрохімічної стабільності та хорошу сумісність з іншими електродними матеріалами, що робить його перспективним кандидатом для використання в повністю твердотільних натрій-іонних батареях.

## РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 2.1. Характеристика вихідних речовин та обладнання

Використані реактиви зберігалися у відповідній герметичній тарі, з етикеткою із зазначенням повної назви речовини, її хімічної формули, молярної маси, дати виготовлення та терміну придатності. У синтезі використовували реактиви марки «х.ч.», зокрема, натрій карбонат  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , літій карбонат  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , аскорбінова кислота  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , глюкоза  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , ферум (III) сульфат  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , ферум (II) сульфат  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , ферум (III) нітрат  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , ортофосфат натрія  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , оксид фосфору (V)  $\text{P}_2\text{O}_5$ , щавлева кислота  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , дигідрофосфат натрію  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

Для синтезу подвійних фосфатів із структурними типами NASiCON  $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{PO}_4$  та олівін  $\text{NaFePO}_4$  необхідно було попередньо приготувати відповідні прекурсори:  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ .

### 2.2. Методики синтезу

Існує багато методів синтезу подвійних фосфатів: такі як відпал з власної кристалізаційної води сольвотермальний, золь-гель, тревдофазний, мікрохвильовий, метод співосадження, спрей-піролізу та інші [36].

Співосадження – це процес отримання твердого продукту шляхом одночасного осаження двох або більше речовин з розчину. Існують різні методи співосадження, серед яких можна виділити такі два основні методи:

а) Співосадження із насичених розчинів з подальшою фільтрацією осаду та його термічною обробкою. Для цього спочатку необхідно наситити розчини вихідними речовинами, потім відбувається їхнє одночасне осаження, відокремлення осаду (наприклад, за допомогою фільтрації), та термічна обробка для отримання кінцевого продукту.

б) Співосадження із розведених розчинів з подальшим випарюванням надлишкової води та термічною обробкою сухого залишку. Цей метод полягає у розведенні вихідних речовин у розчині, після чого відбувається одночасне

осадження речовин з розчину, випарювання надлишкової води та термічна обробка сухого залишку для отримання кінцевого продукту.

Співосадження із насичених розчинів зазвичай використовують для отримання продукту високої чистоти, оскільки цей метод дозволяє одержувати продукт з мінімальним вмістом домішок. Співосадження із розведених розчинів використовують для отримання сполук, які погано розчиняються у воді, або які мають низьку розчинність. У обох методах співосадження, термічна обробка використовується для видалення залишкових розчинників та для формування високочистого осаду з бажаною структурою [37].

Твердофазний синтез - це метод синтезу, який здійснюється при високій температурі в різних атмосферах або без будь-яких розчинників і складається з декількох послідовних стадій таких як ретельне подрібнення і відпал суміші вихідних речовин [36].

Твердофазне спікання є найбільш вивченим і широко використовуваним методом. До недоліків цього методу можна віднести тривалу реакцію при високій температурі, що призводить до агломерації кристалів і окислення двовалентного реагенту з утворенням вуглецю при термічному розкладанні.

У більшості випадків твердофазні методи синтезу починаються з гомогенізації реагентів. Після цього суміш реагентів зазвичай пресують у гранули, які в подальшому підлягають відпалу. Синтез проводили за двостадійною системою синтезу. На першій стадії, яка проходить при температурі 300 – 400 °С, виділяються гази, які є продуктами реакції вихідних речовин. Другий етап – відпал, який проводять при температурі від 400 до 800 °С протягом 10 – 24 годин. Температура прожарювання має важливий вплив на структуру, розмір частинок [38]. На стадії відпалу важливу роль відіграє склад газового середовища. Щоб звести до мінімуму небажане окислення заліза та утворення побічних продуктів таких як  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , та  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  синтез проводили в атмосфері аргону. Відповідно до літературних даних під час синтезу можна використовувати вуглець, як добавку, що підвищує провідність кінцевого продукту. В основному використовуються різні органічні реагенти, які утворюють вуглець при термічному розкладанні [36].

### 2.3.1. Методика синтезу $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Гептагідрат сульфату заліза  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (92.6 г) розчиняли в 400мл дистильованої води після чого до розчину присипали 3 г аскорбінової кислоти ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) та нагрівали до  $70^\circ\text{C}$  протягом 20хв. Утворений гарячий розчин профільтрували через вату.

Розчинена у 125 мл дистильованої води щавлева кислота  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (42 г) нагрівалась до температури  $50^\circ\text{C}$  протягом 20 хв. Після нагрівання гарячий розчин приливаввся до розчину солі заліза. Моментально спостерігалось утворення жовтого мікрокристалічного осаду, рис 2.1.

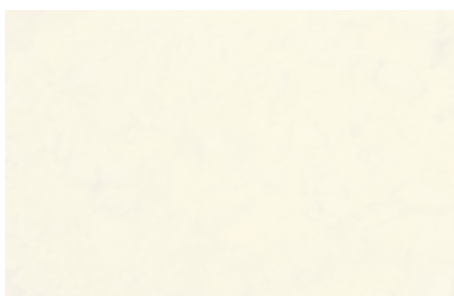


Рис. 2.1. Фотографія прекурсору  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Утворений продукт профільтрували і залишили сохнути у сушарці при  $150^\circ\text{C}$  протягом 13 годин до отримання пухкого порошку.

### 2.3.2. Методика синтезу прекурсору $\text{FePO}_4$

Ферум (II) оксалат приготовлений в пункті (2.3.1) нагрівався в тиглі до високої температури, розкладаючись відповідно до реакції:

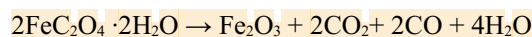
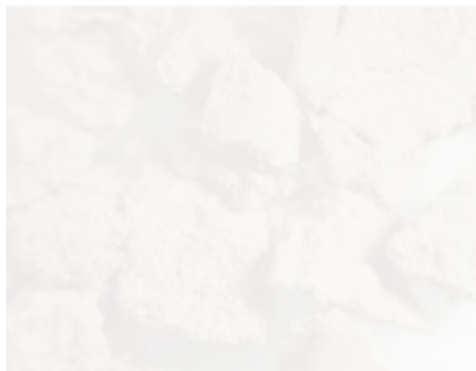


Рис.2.2. Фотографія порошку  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 

Утворений бордовий порошок на рис 2.2 змішували в стехіометричному співвідношенні 1:1 з безводним  $\text{P}_2\text{O}_5$ , використовуючи барабанний млин для отримання порошку з відносно малим розміром частинок. По проходженню години суміш була перенесена до ампули і відпалювалась в печі при температурі понад  $600\text{ }^\circ\text{C}$  протягом двох днів. В результаті утворився мікрокристалічний порошок  $\text{FePO}_4$  тілесного кольору (рис. 2.3).

Рис. 2.3. Фотографія готового перкурсору  $\text{FePO}_4$ 

Дифрактограма одержаного продукту повністю узгоджувалась із розрахованою за літературними даними.

## 2.4. Методики експериментальних досліджень

### 2.4.1. ІЧ-спектроскопія

Інфрачервона спектроскопія відноситься до абсорбційної спектроскопії, що заснована на здатності молекул поглинати інфрачервоне випромінювання. ІЧ коливальні смуги характеризуються частотою (енергією), інтенсивністю (поляризований характер або поляризованість) і формою смуги (оточення зв'язків). Спектри надають інформацію про молекулярну структуру, динаміку та середовище [39]. Інфрачервоні спектри зразків знімали на Shimadzu Prestige 21 FT-IR в діапазоні 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  за допомогою техніки ATR (Пряшівський університет в Пряшеві).

### 2.4.2. Рентгенівський фазовий аналіз

Теоретичною основою рентгенофазового аналізу (РФА) є явище дифракції Бреґга, яке є ефективним методом ідентифікації структури речовин. Якісний рентгенівський фазовий аналіз передбачає ідентифікацію кристалічних фаз на основі власного значення міжплощинної відстані та відповідних інтенсивностей рентгенівських спектральних ліній [40]. Рентгенограми зразків отримували на рентгенівському дифрактометрах ДРОН 4.07 (УжНУ) та Proto AXRD Benchtop (ЗУІ), з використанням  $\text{CuK}\alpha$  випромінювання.

### 2.4.3. Диференціальний термічний аналіз

Диференціальний термічний аналіз (ДТА) є одним із методів фізико-хімічного аналізу, що дозволяє вивчати термічні властивості матеріалів. Цей метод базується на порівнянні температурної залежності теплових ефектів, які виникають при нагріванні зразків тестового та контрольного матеріалів. ДТА дозволяє досліджувати процеси, пов'язані з фазовими переходами, окисненням, розкладом та іншими термічними перетвореннями в матеріалах [40]. В якості еталону використовували оксид алюмінію, який попередньо прожарюють при 1173 К. Дифрактограми зразків отримували на ДТА (УжНУ) з похибкою  $\pm 5$  К.

**РОЗДІЛ 3. ОДЕРЖАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ****3.1. Синтез  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$** 

Згідно літературних даних  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  отримується гідротермально багатокomпонентних сумішей, що потребує спеціального обладнання. Нами було апробовано ряд методик його одержання безпосередньою термічною обробкою прекурсорів в атмосфері повітря. Вихідними компонентами було обрано: фосфати натрію (джерело натрію та фосфат іонів), фосфати амонію (джерело додаткових фосфат іонів) та ферум (III) хлорид (джерело іонів феруму). Вибір ферум (III) хлориду був обумовлений тим, що в результаті взаємодії формувались леткі компоненти, що легко могли покинути реакційне середовище.

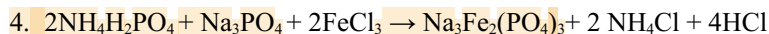
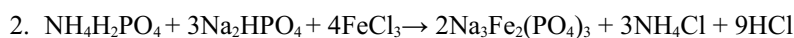
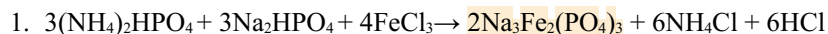
В результаті безпосереднього нагріву відповідних солей взятих у стехіометричних співвідношеннях було отримано склоподібні продукти взаємодії (рис 3.1.).



Рис. 3.1. Продукт взаємодії при сплавленні  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Слід відмітити, що дифрактограми характеризувались, високою фоновою лінією та низькою інтенсивністю рефлексів, ідентифікація яких ускладнена. Причиною формування склоподібної маси, може бути те, що всі солі містять кристалізаційну воду і в процесі нагріву вихідні компоненти плавляться у власній кристалізаційній воді. У зв'язку із цим нами було апробовано дві методики, які передбачали попередню пробопідготовку прекурсорів.

Була здійснена підготовка реакційної суміші шляхом осадження із водних розчинів вихідних солей:



Розчини змішувались у наступній послідовності: спочатку змішувались розчини натрій та амоній фосфату, які добавлялись в насичений розчин ферум хлориду у відповідних співвідношеннях. При експерименті 1 та 3 спостерігалось негайне утворення коричневого осаду, що пов'язано з утворення ферум (III) гідроксиду, який після механічного перемішування світлішав та змінював колір з коричневого на мутно-білий, що пов'язано з утворенням нерозчинного ферум (III) фосфату, а розчин забарвлювався в мутно-жовтий колір. У пробірках 2 та 4 при додаванні розчинів фосфатів до насиченого розчину  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  миттєво відбувалося виділення білого осаду, який після перемішування розчинявся, утворюючи світло-жовтий розчин. Спостерігалось утворення ферум (III) фосфату, який в кислому середовищі розчиняється.

Одержаний осад в 1 і 3 відфільтровувався, а в 2 та 4 випарювались на водяних банях до утворення осаду. Одержані продукти відпалювались при температурі 1173 К протягом трьох годин. Отримані зразки досліджувались методом рентгенівського фазового аналізу. У випадках експериментів 1, 3 та 4 на порошкограмах чітко відслідковувались рефлекси ферум (III) пірофосфату. Це свідчило про те, що ферум (III) фосфат був домінуючим компонентом продукту в цих випадках. Результати рентгенівського фазового аналізу практично не виявляли рефлексів  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Співставлення дифрактограми зразку отриманого термічною обробкою продукту взаємодії за рівнянням 2 із розрахованою дифракторграмою  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  рис 3.2. доводять утворення  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ .

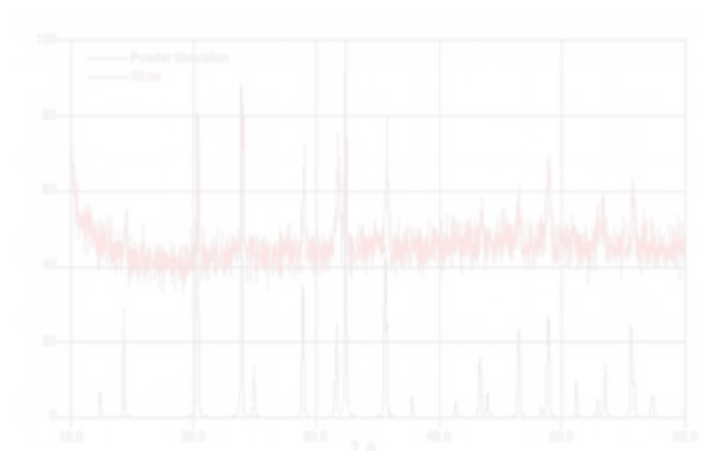
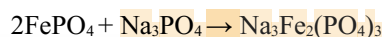


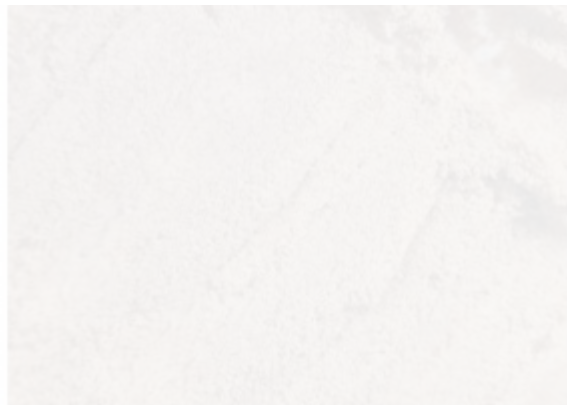
Рис. 3.2. Співставлення теоретичної та експериментальної (верхня лінія на рисунку) дифрактограм  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

У зв'язку з тим, що дана методика потребує досить тривалий час підготовки прекурсору, що пов'язано із упарюванням робочого розчину. Нами було апробовано методику одержання  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  твердофазним спікання ферум (III) фосфату та натрій фосфату. Гідро та дигідрофосфат натрій у якості вихідних компонентів не розглядався, так як для них характерним є можливість утворення піро та мета фосфатів за низьких температур. Щоб уникнути плавлення у власній кристалізаційній воді вихідні фосфати просушувались при температурі 373-383 К.

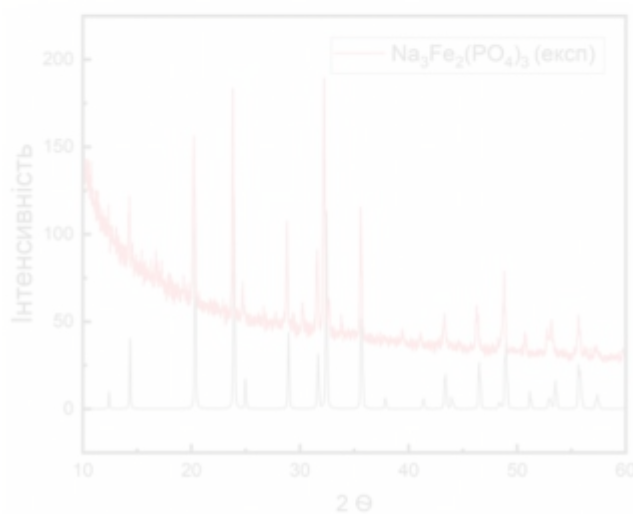
Попередньо синтезований та просушений від кристалізаційної води  $\text{FePO}_4$  (6.5 г) змішували з просушеним  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (3.5 г) в молярному співвідношенні 2:1 та ретельно перемішували в ступці, що покращити взаємодію між компонентами й поміщали до кварцової ампули.



У трубчасту високотемпературну піч з контрольованою температурою 973 К було поміщено ампулу з вихідними речовинами. Реакція протікала в атмосфері повітря. Після 4-годинного відпалу утворився порошок рожевого кольору, який був досліджений рентгенівським фазовим аналізом, інфрачервоною спектроскопією та диференційним термічним аналізом.

Рис. 3.3. Зображення Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> під мікроскопом

Згідно співставлення експериментальних дифрактограм з теоретичним встановлено рефлекси цільового продукту Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (рис. 3.4.), однак, наявні низькоінтенсивні рефлекси сторонніх фаз, які можуть бути пов'язані з утворенням оксидних сполук феруму. Доказом цього може бути дані ІЧ-спектроскопії.

Рис 3.4. Дифрактограма експериментального зразка Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (верхня лінія) у порівнянні із розрахованою за літературними даними

У спектрах FTIR матеріалів NASICON (рис. 3.5.) переважають інтенсивні моди коливань у тетраедрах  $[(\text{PO}_4)^{-3}]$ , що перекриваються в діапазоні від 1300 до 700  $\text{cm}^{-1}$  [41]. На спектрі видно сильний, широкий пік при 1083-1063  $\text{cm}^{-1}$  і гострий інтенсивний пік 999  $\text{cm}^{-1}$ , що свідчить про те, що пік можна віднести до коливань P-O зв'язків фосфатного іону  $(\text{PO}_4)$  [42,43]. Пік 891  $\text{cm}^{-1}$  може відповідати коливання Fe-O зв'язків їх прояв може бути пов'язаний із наявністю бінарних оксидів феруму. Розщеплення високочастотної смуги, що спостерігаються при 1022, 1013,  $\text{cm}^{-1}$  в ІЧ-спектрі, може бути проявом ефекту кореляційного поля через вібрації зв'язків в тетраедрах  $\text{PO}_4$ . [44]. Пік при 783  $\text{cm}^{-1}$ , відповідає валентним коливанням групи  $[\text{PO}_4]$ .

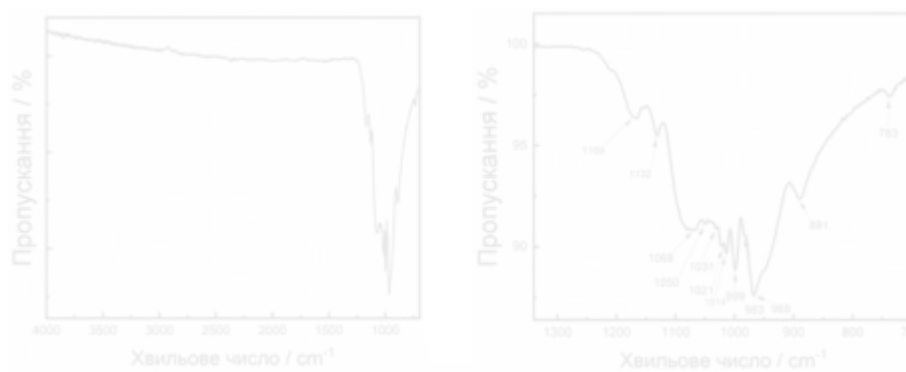
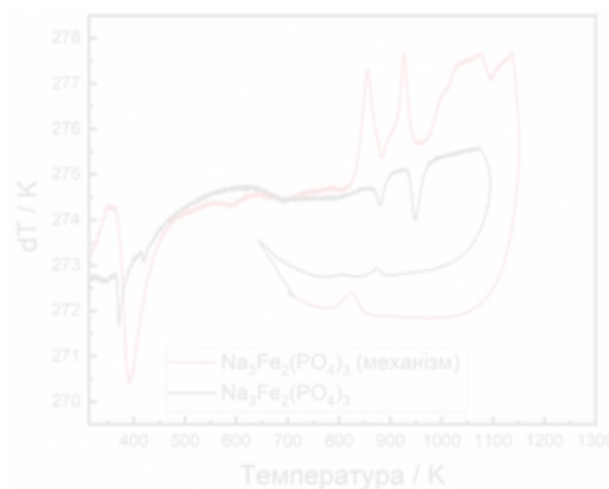


Рис. 3.5. FTIR-спектри кристалічної фази  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

Нами знято термограму стехіометричного співвідношення компонентів, яка засвідчила, що в процесі просушки нам не вдалось повністю усунути кристалізаційну воду, це зображено на рис 3.6. ендотермічний ефект при 390 К, взаємодія відбувається ступінчато. На термограмі синтезованого  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  теж прослідковуються ендотермічні ефекти за низьких температур, що притаманні наявності кристалізаційної води, оскільки згідно літературних даних для  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  не характерне формування кристалогідрату це може бути пов'язано із абсорбцією води сторонніми домішками з повітря в процесі охолодження. Ендотермічний ефект при 851 може бути пов'язаний із фазовим перетворенням  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$



**Рис. 3.6.** Термограми для Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>: механізм його утворення та готовий продукт

Разом з тим нами доведено принципова можливість одержання Na<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> методом твердо фазного спікання з натрій фосфату та ферум (III) фосфату.

### 3.2. Синтез NaFePO<sub>4</sub>

Загально відомим методом одержання NaFePO<sub>4</sub> є його синтез за допомогою обмінної реакції із LiFePO<sub>4</sub>. Пов'язано це із складністю вибору вихідних компонентів оскільки солі двозарядного феруму, як правило, схильні до окиснення та гігроскопічні. Слід відмітити, що LiFePO<sub>4</sub> одержується, як правило, не в чистому вигляді, а у вигляді композиту LiFePO<sub>4</sub>/C карботермальним методом [45, 46]. Нами було здійснено синтез натрій вміщуючого композиту за аналогічною методикою. Оскільки такий синтез здійснюється в аргонівій атмосфері проточній системі, нами був реалізований метод в закритій системі. Синтез літій вміщуючого композиту було здійснено в якості контрольного.

При синтезі композитів в якості вихідних матеріалів використовували FePO<sub>4</sub> (9.55 г у випадку натрію /4.8 г у випадку літію), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.34 г)/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.17 г) й

змішували в молярному співвідношенні 2:1 з додаванням глюкози (1.89 г у випадку натрію та 0.99 г у випадку літію).



В керамічну чашку спочатку добавляли глюкозу та декілька крапель дистильованій води для розчинення глюкози, потім добавляли  $\text{FePO}_4$ , а через декілька хвилин вводили  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) й ретельно перемішували до утворення кашоподібної суміші, яка потім обережно переносилась до ампули із двома відростками на кінці: один для напуску аргону, один для відводу води. Надлишковий тиск зменшувався за допомогою клапану, що розміщувався на відкритому кінці ампули. Ампула поміщалась у горизонтальні печі опору на дві третини своєї довжини, одна третина ампули, що розміщувалась поза піччю відіграла роль холодної зони в якій відбувалась конденсація води, що виділялась в наслідок реакції. Прожарювалась при 973 К в печі протягом 4 годин в інертній атмосфері аргону. В результаті були отримані зразки графітового кольору рис. 3.7.



Рис. 3.7. а) Синтезований  $\text{NaFePO}_4$  за допомогою модифікації класичного методу синтезу  $\text{LiFePO}_4$ , б) Синтезований  $\text{LiFePO}_4$

Співставленням експериментальних та розрахованих за літературними даними порошкограм встановлено, що в обидвох випадках нами отримано цільовий продукт (рис. 3.8.).

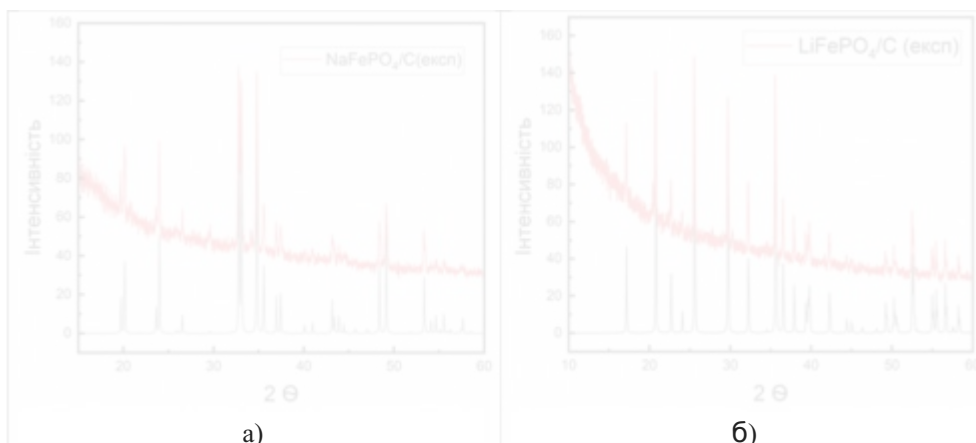


Рис.3.8. Порівняння теоретичних (розрахованих за даними [47,48]) та експериментальних дифрактограми зразків  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ ,  $\text{NaFePO}_4/\text{C}$

Спектри FTIR  $\text{NaFePO}_4$  та  $\text{LiFePO}_4$  порівнюються на рис. 3.9. У більшості випадків експериментально виміряні коливання  $\text{NaFePO}_4$  можна легко розділити на внутрішні та зовнішні, оскільки внутрішньомолекулярні коливання  $\text{PO}_4^{3-}$  зазвичай мають більші силові константи, ніж зовнішні. Спектри  $\text{NaFePO}_4$  представляють переважно внутрішньомолекулярні коливання групи  $\text{PO}_x$  [49, 30]. У спектральній області внутрішніх мод фосфат-аніону симетричні та асиметричні валентні моди розташовані в області високих хвильових чисел ( $900 - 1150 \text{ cm}^{-1}$ ) [42] і добре відокремлені від смуг за рахунок асиметричних та симетричних деформаційних коливань, які з'являються в області низьких хвильових чисел  $500 - 650 \text{ cm}^{-1}$  [42].

Пік близько  $920$  і  $950 \text{ cm}^{-1}$  в  $\text{NaFePO}_4$  та  $\text{LiFePO}_4$ , відповідно, можуть відповідати  $\nu(\text{P-O})$ , так як відповідно до літератури моди розтягування для коливання P-O з'являються в діапазоні  $1000 - 850 \text{ cm}^{-1}$  [50]. Пік близько  $1660 \text{ cm}^{-1}$  належить за вібраційним коливанням карбонільної групи C=O, що викликана використанням ацетону, для очистки кювет. Широка смуга, що виникає близько  $1070 - 1029 \text{ cm}^{-1}$  в  $\text{NaFePO}_4$ , спричинена асиметричними вібраціями  $\text{PO}_4^{3-}$ .

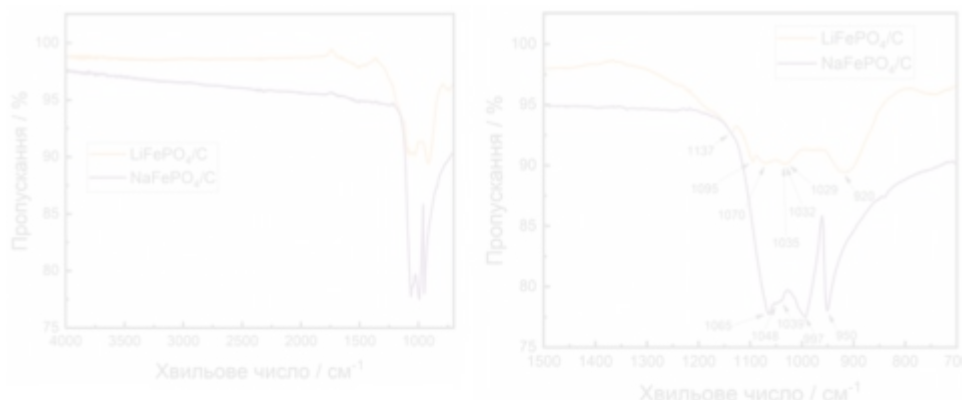


Рис. 3.9. ІЧ-спектри  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  (зверху),  $\text{NaFePO}_4/\text{C}$  (знизу)

На термограмах рис. 3.10. та рис. 3.11. спостерігається ендотермічні ефекти малої інтенсивності при низьких температурах, які можуть відповідати процесам дегідратації поглинутої води в процесі охолодження. Оскільки вони спостерігаються при температурах 339 К мова йде про абсорбційну воду [51]. Екзотермічні ефекти які спостерігаються при 600 К. При 534 К можуть бути пов'язані з процесами окиснення, оскільки термографування здійснювалось в атмосфері повітря [52].

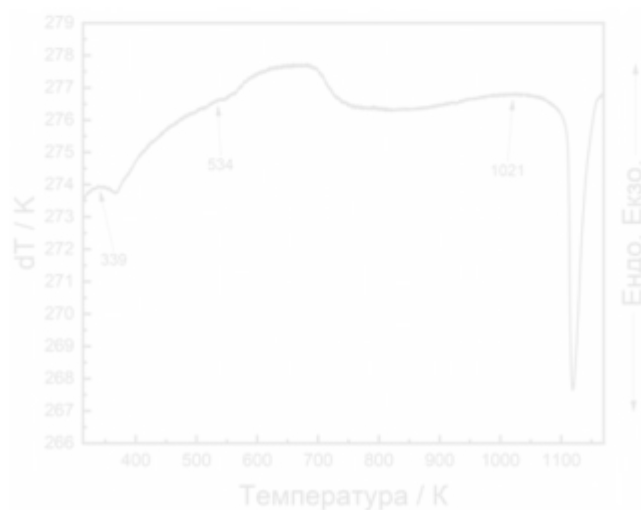


Рис. 3.10. Термограма  $\text{NaFePO}_4/\text{C}$  синтезованого з  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

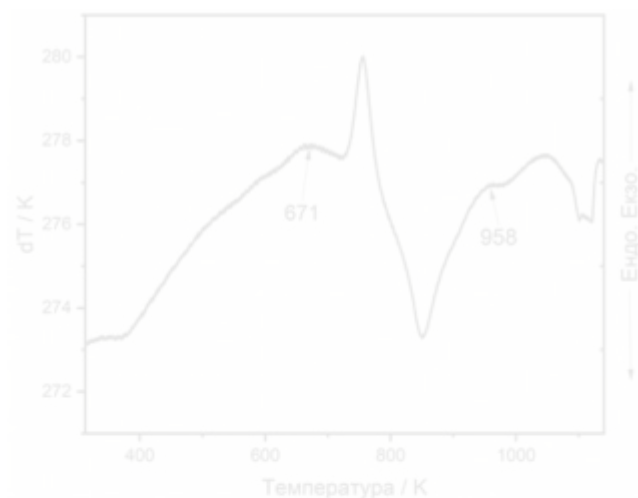


Рис. 3.11. Термограма LiFePO<sub>4</sub>/C

Відповідно до літературних даних у якості матеріалу для катоду часто використовують композити, що містить в своєму складі певну кількість карбону у вигляді графіту, оскільки властивості композиту залежать від вмісту вуглецю. Для отримання катодного матеріалу з оптимальними характеристиками важливо точно визначити вміст відповідних компонентів. Класична методика отримання літій/натрій ферум (II) фосфату застосовує домішковий вуглець, який формується при окисненні глюкози і відновлює йони Fe<sup>3+</sup> до Fe<sup>2+</sup>. Однак це приводить до формування неконтрольованої кількості елементарного вуглецю. Більш доцільним у цьому випадку є виготовлення катодного матеріалу з чистого фосфату та графіту.

Виходячи із сказаного нами було поставлено мету апробувати методи синтезу чистого NaFePO<sub>4</sub>.

Враховуючи досвід попередніх синтезів нами було вирішено здійснити синтез в аргонівій атмосфері. В якості ферум вміщуючого вихідного компоненту нами було обрано, оксалат заліза (II), як стабільну сіль двохзарядного заліза, ферум (II) фосфат в якості джерела заліза не розглядався через вмісту великої

кількості кристалізаційної води та високої схильності до окиснення, натрій вміщуючим компонентом було обрано натрій фосфат на натій дигідрофосфат.

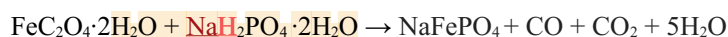
Попередньо просушений від наявності кристалізаційної води в  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  (9.4 г) та  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10.3 г), вихідні компоненти перемішувались в ступці в молярному співвідношенні (1:1). Можлива схема взаємодії представлена наступним рівнянням:



Передбачалось, що при отриманні цільового продукту утворений натрій карбонат можна буде відмити від  $\text{NaFePO}_4$ .

За аналогічних умов було проведено синтез з оксалату феруму(II) та дигідрофосфату натрію.

Попередньо підготовлені  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (10.35 г) та  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (8.96 г) змішували та подрібнювали в ступці в молярному співвідношенні 1:1, до утворення однорідної суміші. Взаємодія мала відбутись за наступним рівнянням реакції:



Підготовлені суміші загрузалися в ампулу, яка поміщалась в піч з контрольованою температурою 973 К. Весь синтез протікав в інертній атмосфері під шаром аргону, як і у випадку синтезу композиту.

Отримані зразки досліджувалися методами рентгенового фазового аналізу та диференційним термічним аналізом. Результати рентгенівського аналізу  $\text{NaFePO}_4$  представлені на рис.3.12.  $\text{NaFePO}_4$  утворився при використанні в якості вихідного компоненті натрій дигідрогенфосфату.

При аналізі дифрактограми (рис 3.13)  $\text{NaFePO}_4$  одержаного з використанням як вихідного компоненту  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , були виявлені рефлекси  $\text{FeO}$ . Інші продукти взаємодії ідентифікувати не вдалось. Причиною різного механізму взаємодії може бути особливості термічного розкладу ферум (II) оксалату.

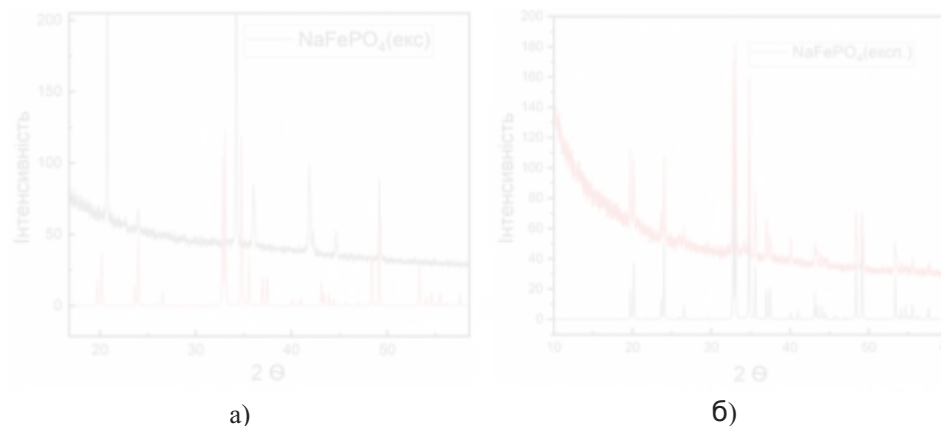


Рис. 3.12. Порівняння експериментальних дифрактограм зразків а)  $\text{NaFePO}_4$  ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ) б)  $\text{NaFePO}_4$  ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) (верхня лінія) з теоретичними даними [48] для  $\text{NaFePO}_4$

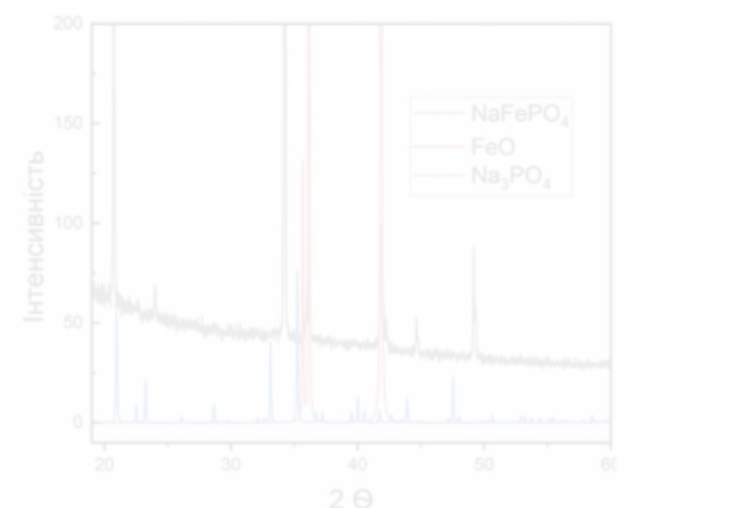
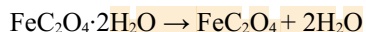


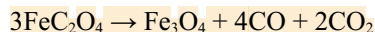
Рис.3.13. Дифрактограма  $\text{NaFePO}_4$  співставлена з теоретичними рефлекси  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  та  $\text{FeO}$

Згідно літературних даних термічний розклад ферум (II) оксалату проходить в декілька стадій [53]:

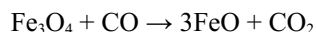
I. Вивільнення кристалічної води в діапазоні температур 170-230°C:



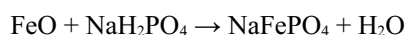
II. Перетворення  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  у  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при температурах вище  $230^\circ\text{C}$ :



III. Термічно індукована відновлення магнетиту до  $\text{FeO}$  (вище  $535^\circ\text{C}$ ):



При нагріванні  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  без доступу повітря кінцевим продуктом є ферум (II) оксид, який при наявності натрій дигідрогенфосфату може взаємодіяти згідно рівняння реакції утворюючи  $\text{NaFePO}_4$ :



Слід зазначити, що термограма продукту (рис. 3.14.) отриманого із  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  без врахування ендотермічного ефекту дегідратації при  $347\text{ K}$ , що цілком узгоджується з термограмою  $\text{FeO}$  наведеною в літературі [54]. Згідно якої, в температурному діапазоні від  $523$  до  $703\text{ K}$  відбувається фазова трансформація  $\text{FeO}$  [54]. В цьому діапазоні можна спостерігати слабкий екзотермічний пік з центром близько до  $640\text{ K}$ .

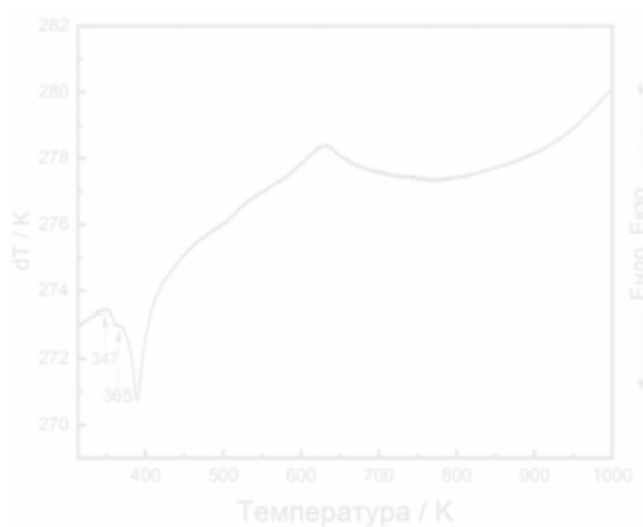


Рис. 3.14. Термограма  $\text{NaFePO}_4$  синтезованого з  $\text{Na}_3\text{PO}_4$

Щодо термограми  $\text{NaFePO}_4$  (рис 3.15.) за свої характером вона узгоджується із наведеною із літературною [52]. У [52] наведено зміна маса в процесі

термограмування, що засвідчує приріст маси в температурному інтервалі від 600 до 900 К. Температура плавлення – 1061 К цілком узгоджується із літературним.

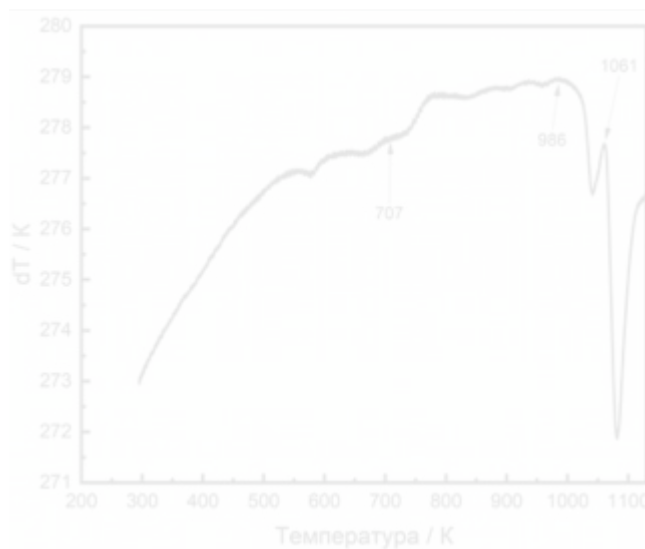


Рис. 3.15. Термограма  $\text{NaFePO}_4$  синтезованого з  $\text{NaN}_2\text{PO}_4$

У [52] наведено зміна маса в процесі термограмування, що засвідчує приріст маси в температурному інтервалі від 600 до 900 К. Температура плавлення – 1061 К цілком узгоджується із літературним.

## ВИСНОВКИ

1. Проведено аналіз літературних джерел щодо компонентів батарей та матеріалів, використовуваних в них. З'ясовано, що сполука зі структурним типом NaSICON ( $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ) та сполука зі структурним типом олівіну ( $\text{NaFePO}_4$ ) можуть бути використані як твердий електроліт та катодний матеріал, відповідно.
2. Розроблено умови синтезу для  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  за двома методами: твердофазним спіканням ферум (III) фосфату та натрій фосфату, шляхом відпалу прекурсор отриманого шляхом осадження з водних розчинів ферум (III) хлориду, амоній дигідрофосфату та натрій гідрофосфату.
3. Вперше отримано  $\text{NaFePO}_4/\text{C}$  та оптимізовано умови одержання  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  композиту карботермальним методом в закритій системі в атмосфері аргону.
4. Розроблено методику одержання  $\text{NaFePO}_4$  твердофазним спіканням ферум (II) оксалату та натрій дигідрогенфосфату в атмосфері аргону.

Ключові слова: NaSICON, карботермальний метод синтезу, твердофазний синтез, іонний провідник.

## Схожість

Джерела з Інтернету

345

1	<a href="https://opus.lib.uts.edu.au/bitstream/10453/127908/2/02whole.pdf">https://opus.lib.uts.edu.au/bitstream/10453/127908/2/02whole.pdf</a>	28 джерел	0.49%
2	<a href="http://www.igic.org.ua/ssc/2019/Galaguz_thesis.pdf">http://www.igic.org.ua/ssc/2019/Galaguz_thesis.pdf</a>	8 джерел	0.47%
3	<a href="https://fsm.rnu.tn/useruploads/files/old/ur_ben_amara1-03-12-01.pdf">https://fsm.rnu.tn/useruploads/files/old/ur_ben_amara1-03-12-01.pdf</a>	13 джерел	0.45%
4	<a href="https://mdpi-res.com/d_attachment/catalysts/catalysts-12-01234/article_deploy/catalysts-12-01234.epub">https://mdpi-res.com/d_attachment/catalysts/catalysts-12-01234/article_deploy/catalysts-12-01234.epub</a>	5 джерел	0.43%
5	<a href="https://ro.uow.edu.au/theses1/99">https://ro.uow.edu.au/theses1/99</a>	3 джерела	0.39%
6	<a href="https://uzhnu.edu.ua/en/infocentre/get/41129">https://uzhnu.edu.ua/en/infocentre/get/41129</a>	30 джерел	0.36%
7	<a href="https://pseccommunity.org/wp-content/plugins/wpor/includes/file/2303/LAPSE-2023.20689-1v1.pdf">https://pseccommunity.org/wp-content/plugins/wpor/includes/file/2303/LAPSE-2023.20689-1v1.pdf</a>	27 джерел	0.34%
8	<a href="https://www.mdpi.com/2075-163X/11/2/113">https://www.mdpi.com/2075-163X/11/2/113</a>	4 джерела	0.32%
9	<a href="https://www.researchgate.net/publication/312308349_Monoclinic_Phase_Na_3_Fe_2_PO_4_3_Synthesis_Structure_and">https://www.researchgate.net/publication/312308349_Monoclinic_Phase_Na_3_Fe_2_PO_4_3_Synthesis_Structure_and</a>	9 джерел	0.31%
10	<a href="http://library.dnu.dp.ua/Metodichki/analit_chimija.pdf">http://library.dnu.dp.ua/Metodichki/analit_chimija.pdf</a>	22 джерела	0.25%
11	<a href="http://www.tsatu.edu.ua/nauka/wp-content/uploads/sites/49/dysertacija-nikitchenko.pdf">http://www.tsatu.edu.ua/nauka/wp-content/uploads/sites/49/dysertacija-nikitchenko.pdf</a>	49 джерел	0.22%
12	<a href="http://dspace.pdpu.edu.ua/bitstream/123456789/1105/1/%D0%9C%D0%BE%D1%80%D0%BE%D0%B7%20%D0%9B%D">http://dspace.pdpu.edu.ua/bitstream/123456789/1105/1/%D0%9C%D0%BE%D1%80%D0%BE%D0%B7%20%D0%9B%D</a>	27 джерел	0.22%
13	<a href="https://www.coursehero.com/file/55942324/Experiment-7-Synthesis-of-Potassium-Trisoxalotoferrate-III-Trihydratedo">https://www.coursehero.com/file/55942324/Experiment-7-Synthesis-of-Potassium-Trisoxalotoferrate-III-Trihydratedo</a>	2 джерела	0.22%
14	<a href="http://twinteam.igic.bas.bg/wp-content/uploads/2022/01/SizeMat-3_Book-of-abstracts.pdf">http://twinteam.igic.bas.bg/wp-content/uploads/2022/01/SizeMat-3_Book-of-abstracts.pdf</a>	2 джерела	0.22%
15	<a href="https://ja.webqc.org/balancedchemical-equations-220903-51.html">https://ja.webqc.org/balancedchemical-equations-220903-51.html</a>	3 джерела	0.21%
16	<a href="http://referatu.com.ua/referats/7569/157459">http://referatu.com.ua/referats/7569/157459</a>	17 джерел	0.14%
17	<a href="https://WWW.MDPI.COM/1099-4300/24/2/245">https://WWW.MDPI.COM/1099-4300/24/2/245</a>		0.14%
18	<a href="https://biblio.ugent.be/publication/8102691/file/8102694">https://biblio.ugent.be/publication/8102691/file/8102694</a>	14 джерел	0.14%
19	<a href="http://rep.bsmu.by/bitstream/handle/BSMU/18650/978-985-567-831-2.Image.Marked.pdf?isAllowed=y&amp;sequence=1">http://rep.bsmu.by/bitstream/handle/BSMU/18650/978-985-567-831-2.Image.Marked.pdf?isAllowed=y&amp;sequence=1</a>	10 джерел	0.13%
20	<a href="http://ir.nmu.org.ua/handle/123456789/157304">http://ir.nmu.org.ua/handle/123456789/157304</a>	30 джерел	0.13%

21	<a href="https://ru.webqc.org/balancedchemicalequations-220815-65.html">https://ru.webqc.org/balancedchemicalequations-220815-65.html</a>	6 джерел	0.12%
22	<a href="http://3w.ldufk.edu.ua/files/avtoreferaty/2000/koziy_yu_s.PDF">http://3w.ldufk.edu.ua/files/avtoreferaty/2000/koziy_yu_s.PDF</a>		0.12%
23	<a href="https://www.uzhnu.edu.ua/uk/infocentre/get/33895">https://www.uzhnu.edu.ua/uk/infocentre/get/33895</a>	2 джерела	0.12%
24	<a href="https://www.coursehero.com/file/91670762/9-REAKSI-KIMIA-ORGANIK-TAMBAHANpptx">https://www.coursehero.com/file/91670762/9-REAKSI-KIMIA-ORGANIK-TAMBAHANpptx</a>	7 джерел	0.12%
25	<a href="https://kc.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/11/2020/09/%D0%9B%D0%B5%D0%BA%D1%86%D1%96%D1%8F-9%">https://kc.pnu.edu.ua/wp-content/uploads/sites/11/2020/09/%D0%9B%D0%B5%D0%BA%D1%86%D1%96%D1%8F-9%</a>	3 джерела	0.12%
26	<a href="http://sioc-journal.cn/EN/abstract/abstract348318.shtml">http://sioc-journal.cn/EN/abstract/abstract348318.shtml</a>		0.1%
27	<a href="https://official.satbayev.university/download/document/25399/2022%20%D0%91%D0%90%D0%9A%20%D0%90%D1%85%D0...">https://official.satbayev.university/download/document/25399/2022%20%D0%91%D0%90%D0%9A%20%D0%90%D1%85%D0...</a>		0.1%
28	<a href="https://sci-conf.com.ua/wp-content/uploads/2020/02/priority-directions-of-science-development_3-4.02.2020.pdf">https://sci-conf.com.ua/wp-content/uploads/2020/02/priority-directions-of-science-development_3-4.02.2020.pdf</a>	3 джерела	0.1%
29	<a href="http://dspace.lgnau.edu.ua/xmlui/bitstream/handle/123456789/316/19_073_%d0%a2%d0%ba%d0%b0%d1%87%d0%b5%d0%...">http://dspace.lgnau.edu.ua/xmlui/bitstream/handle/123456789/316/19_073_%d0%a2%d0%ba%d0%b0%d1%87%d0%b5%d0%...</a>		0.1%
30	<a href="http://ti.ivgpu.com/images/stories/Academy/jurnal/2014/350.pdf">http://ti.ivgpu.com/images/stories/Academy/jurnal/2014/350.pdf</a>		0.1%
31	<a href="https://es.scribd.com/doc/157152677/TTHC">https://es.scribd.com/doc/157152677/TTHC</a>		0.1%
32	<a href="http://www.koreascience.or.kr/article/JAKO201913649331037.pdf">http://www.koreascience.or.kr/article/JAKO201913649331037.pdf</a>	9 джерел	0.1%
33	<a href="http://www.ispnpp.kiev.ua/wp-content/uploads/2017/mono/30-rokiv-avarii.pdf">http://www.ispnpp.kiev.ua/wp-content/uploads/2017/mono/30-rokiv-avarii.pdf</a>	4 джерела	0.1%
34	<a href="http://referatu.net.ua/referats/7569/160980">http://referatu.net.ua/referats/7569/160980</a>		0.1%