УДК 541.13

ПРОЦЕССЫ ИНТЕРКАЛЯЦИИ-ДЕИНТЕРКАЛЯЦИИ В КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СТРУКТУРЫ ЭЛЬДФЕЛЛИТА ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

А.П. Курбатов*, С.Т. Кохметова, Ф.И. Мальчик, А.К. Галеева

НАО «Казахский национальный университет им. аль-Фараби»,
Алматы, Республика Казахстан
*e-mail: kurbatovap@gmail.com

Повышение спроса на переносные источники энергии привело к бурному развитию металл-ионных аккумуляторов, что в свою очередь способствовало появлению большого количества новых перспективных катодных и анодных материалов. Обладая высоким значением потенциала, полиоксианионные катодные материалы привлекают к себе внимание. Однако зачастую они обладают низкой электронной/ионной проводимостью, что значительно ухудшает кинетику интеркаляции/деинтеркаляции ионов натрия. К примеру, электропроводность катодного материала для НИА $NaFe(SO_4)_2$ составляет $2{,}37 \cdot 10^{-14}$ S/cm[1]. Такая низкая проводимость материала, по сути диэлектрика, делает его непригодным для электрохимического превращения в классическом понимании, запрещая перенос заряда внутри и делая возможными только превращения на его поверхности.

Существует различные стратегии устранения данной проблемы. Для изменения внутренних свойств материалов применяют допирование различными катионами и анионами[2]. Данная стратегия используется на стадии синтеза катодного материала.

Другой стратегией обхода этойпроблемы является создание условий для обеспечения доставки электронов ко всей поверхности частиц для обеспечения протекания поверхностной реакции превращения. Это обеспечивается разными способами внешнего окружения частицы катодного материала электронопроводящей фазой. В простейшем случае это достигается путем создания композитов (смесей) катодного материала с электронопроводящим высокодисперсным компонентом, что обеспечивает быстрый перенос электронов ко всей поверхности катодного материала. Распространенной практикой при этом является добавление CarbonBlack в катодную пасту. Ввиду замедленности продвижения поверхностного превращения вглубь частицы, ее размер должен быть как можно малым для обеспечения полнотыпревращения и достаточной мощности. Однако, данный подход не всегда позволяет обеспечить полную выработку катодного материала ввиду недостаточности точечных контактов между частицами катодного материала и углерода. В связи с этим достаточно широко распространен способ полного покрытия каждой частицы активной массы тонким проводящим

слоем [3], чаще всего углерода, путем термического разложения на их поверхности органических веществ, таких как глюкоза, стеариновая [4], аскорбиновая кислоты [5, 6], и др. Показано, что создание такого покрытия дает больший эффект в достижении удельной емкости по сравнению с механически создаваемыми смесями [2–7].

Отмечается также значительное влияние проводимости самой углеродной подсистемы в электродном композите на улучшение емкостных и кинетических характеристик катодов, что показано на примере композитов с углеродными нанотрубками и графеном[8, 9]. Предполагается, что применение 1D и 2D структур позволяет значительно уменьшить путь движения электрона, а также создать cross-linkedconductivenetwork [10].

Наиболее критичной является проблема использования активных материалов с очень низкой проводимостью из-за их низкой термической стабильности. Таковыми являются большинство полиоксианионных материалов, таких как $NaFe(SO_4)_2$ со структурой эльдфеллита. В то же время эта структура является потенциально привлекательной, поскольку характеризуется компенсирующим эффектом сжатия при интеркаляции натрия, что дает в итоге очень низкое увеличение объёма [11].

Тщательное перемешивание компонентов катодной массы при предельно равномерном распределении компонентов в смеси создает максимальное количество контактов между частицами проводника и плохопроводящего катодного материала. В то же время катодный материал подвергается электрохимическому превращению только в области этих контактов, поскольку туда переносятся электроны по электронопроводяшей углеродной компоненте. Чем мельче будут частицы углеродного материала, тем больше будет этих контактов. Для реализации электрохимической реакции интеркаляции необходима также и доставка к месту превращения катиона, поступающего из электролита. Из ранее проведенного моделированияизвестно, что эта реакция может идти только в области контакта трех фаз (углерода, катодного материала и электролита, вызывая образование вблизи контакта на поверхности катодного материала восстановленной формы – интеркалята. При этом наличие анизотропии электронной проводимости будет играть определяющую роль для расширения зоны интеркаляции. Расчитанные в [11] параметры переноса электрона в интеркалятах при разном содержании натрия в исходном $NaFe(SO_4)_2$ позволяют предполагать значительное увеличение электронной проводимости по мере интеркаляции. Это позволяет обеспечивать интеркаляцию с точечными контактами между катодным материалом и СВ, когда процесс идет только в узком пространстве вокруг контакта. По мере увеличения электронной проводимости при интеркаляции расширяется и область (площадь) интеркаляции вокруг контакта. Такой механизм не позволяет получать

существенные мощности в начале разряда. Наличие же на поверхности частиц активной массы другого соединения с более высокими характеристиками подвижности электрона на начальной стадии интеркаляции сразу же приводит к увеличению области (площади) электрохимического превращения в фазе катодного материала. С другой стороны находящийся на поверхности материала модифицирующий слой вызывает экранирование его от электролита и процесс интеркаляции идет через покрывающий частицуслой. В этом случае будет существовать оптимальное значение толщины слоя покрытия, обеспечивающее минимальную поляризацию, определяющуюся сопротивлениями переноса зарядов через фазу покрытия при интеркаляции.

Причиной этого является то, что при увеличении толщины слоя растет площадь реализации электрохимического процесса из за уменьшения сопротивления переноса электрона, но происходит и увеличение сопротивления переноса катиона натрия из электролита к поверхности катодного материала. Все это в конечном итоге приводит к тому, что процесс переноса катиона становится лимитирующим, приводя к падению общей скорости процесса с ростом толщины покрытия, как это видно на кривых ЦВА при разном содержании MoS_2. То же самое мы видим и на значениях коэффициента диффузии реагента в зоне электрохимической реакции и потенциала полуволны на ЦВА, проходящих через соответствующий максимум при концентрации MoS_2 в смеси 0,2%. Зависимость потенциала полуволны от толщины слоя MoS_2 и смещение потенциала пиков ЦВА связаны с омическим вкладом переноса зарядов в фазе покрытия в общее перенапряжение процесса.

По поводу диффузионного режима, описываемого уравнением Рэндлса-Шевчика следует сказать особо, поскольку в этой схеме он представлен необычным образом. Скорее всего эта закономерность есть отражение диффузии образующегося на поверхности эльдфеллита интеркалята вглубь фазы под действием градиента химического потенциала. Только перемещающимися частицами здесь будут катион натрия и электрон, то есть атом натрия, диффундирующий в диссоциированном виде. В целом этот процесс диффузии является процессом отвода под действием градиента химического потенциала образовавшегося на поверхности продукта электрохимической реакции, только отводится он в другую сторону по сравнению с привычной схемой Рэлндса Шевчека. То, что определяемый нами коэффициент диффузии зависит от толщины слоя дисульфида молибдена, обусловлено зависимостью скорости образования диффундирущего интеркалята от толщины этого слоя, что проявляется также в зависимости тока пика от толщины слоя при постоянной скорости развертки потенциала.

Список литературы

1. *Trussov I.A., Kokhmetova S.T., Driscoll L.L., Smith R., Berry F.J., Marco J.F., Galeyeva A.K., Kurbatov A.P., Slater P.R.* // Journal of Solid State Chemistry. Elsevier Inc., 2020. V. 289. P. 121395.
2. *Fu L., Tang K., Song K., Van Aken P.A., Yu Y., Maier J.* // Nanoscale. 2014. V. 6. P. 1384–1389.
3. *Wang J., Sun X.* // Energy and Environmental Science. 2012. V. 5. P. 5163–5185.
4. *Zhong Y., Wu Z., Li J., Xiang W., Guo X., Zhong B., Sun S.* // ChemElectroChem. 2015. V. 2. P. 896–902.
5. *Wang Z., Chen D., Ge Q., Bai L., Qin L., Tang G., Huang Y.* // International Journal of Electrochemical Science. 2019. V. 14. P. 4611–4619.
6. *Zhang Z.* // International Journal of Electrochemical Science. 2019. V. 14. P. 10622–10632.
7. *Kim J.K., Cheruvally G., Ahn J.H., Ahn H.J.* // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2008. V. 69. P. 1257–1260.
8. *Zhang S., Wang G., Wang B., Wang J., Bai J., Wang H.* // Advanced Functional Materials. 2020. V. 30. P. 1–14.
9. *Lu G., Wang H., Zheng Y., Zhang H., Yang Y., Shi J., Huang M., Liu W.* // ElectrochimicaActa. - Elsevier Ltd. 2019. V. 319. P. 541–551.
10. *Sun X., Wang T., Zhang W., Li H., Lai Y., Zhang Z.* // Ionics. 2020. V. 26. P. 3919–3927.
11. *Yu C.-J., Choe S.-H., Ri G.-C., Kim S.-C., Ryo H.-S., Kim Y.-J.* // Physical Review Applied. 2017. V. 8. P. 024029.