

«6D072000 – Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы»  
мамандығы бойынша философия докторы PhD дәрежесін алу үшін  
**Кохметова Сауле Талғатқызының**  
«Натрий-иондық аккумуляторлар үшін жаңа катодтық материалдар»  
тақырыбындағы диссертациясына  
**АҢДАТПА**

**Жұмыстың жалпы сипаттамасы**

Диссертация жаңа заттардың синтезіне, олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеуге және олардың негізінде натрий-иондық аккумуляторға арналған катодтарды жасауға арналған. Жұмыс барысында  $K_{2-x}Na_xMn_2(SO_4)_3$  ( $x=0; 0,5; 1,0; 1,3; 1,4$ ) және  $NaFe(SO_4)_{1,5}A_{0,5}$  ( $A= SO_4, SeO_4, PO_3F, HPO_4$ ) құрамды жаңа материалдар, олардың физика-химиялық қасиеттері зерттелді, сондай-ақ оларды натрий-иондық аккумулятор үшін катодтық материалдар ретінде пайдалану мүмкіндігі де бағаланды. Сонымен қатар, белсенді материал, диэлектрик негізіндегі катодты қоспаның өткізгіштігін арттырудың жаңа әдісі оның құрылымдық қасиеттерін және натрийдің интеркаляция процесінің механизмін ескере отырып ұсынылды.

**Зерттеу тақырыбының өзектілігі**

Өмір сүру деңгейінің күн сайынғы өсуі электр энергиясын тұтынудың ұлғаюын білдіреді, бұл ауқымды жаңартылатын энергияны өңдеу станциялары, электр көліктері мен портативті электрондық құрылғылар және т.б. үшін әртүрлі әмбебап энергия сақтау құрылғыларын қажет етеді. АҚШ-тың энергетикалық ақпарат басқармасы ұсынған соңғы бағалауларға сүйенсек, 2050 жылға қарай әлемде энергия тұтыну шамамен 50 %-ға артады деп күтілуде. Осыған байланысты тұрмыстық электроника мен электр көліктері үшін пайдаланылатын шағын өлшемді (аккумуляторлар / батареялар), сондай-ақ жаңартылатын ресурстарды өңдеу станцияларымен (күн, жел энергиясы, геотермалдық энергия, толқындық энергия) қолданылатын ірі көлемдегі энергия сақтау жүйелеріне қажеттілік артып келеді. Сонымен қатар, болжамдар 2050 жылға қарай жаңартылатын ресурстардан электр энергиясын өндіру екі есеге жуық өседі деп болжайды. Осы мақсаттарға жарамды литий-ионды аккумуляторлар өздерінің артықшылықтарымен қатар бірқатар кемшіліктерге (жанғыштық, уыттылық, жоғары баға және шектеулі литий ресурстары) ие және ішінара басқа металл-ионды батареялармен ауыстырылуы мүмкін. Сонымен қатар, ауқымды энергия сақтау жүйелерін пайдалану литий ресурстарының үлкен көлемін пайдалануды талап етеді, сондықтан жалпы элементтерді ғана қарастырған жөн. Бүкіл әлемде натрий тұздарының ресурстарының кең таралуына байланысты қымбат болмайтын литийге балама нұсқалардың бірі натрий болуы мүмкін.

Литий-ионды аккумуляторлардағыдай иондарды интеркаляциялау / деинтеркаляциялау механизмі ұқсас натрий-ионды аккумуляторлар кең таралған натрий ресурстарын пайдалану мүмкіндігінің арқасында болашағы бар балама энергия сақтау жүйелері ретінде ұсынылды, бұл материалдардың

құнына жоғары талаптар қоятын үлкен көлемді энергия сақтау жүйелері үшін маңызды критерий болып табылады. Натрий-ионды аккумулятор электродтары үшін интеркаляция материалдары өте шектеулі. Сонымен қатар, олар әдетте натрийдің жоғары атомдық массасына байланысты литий-иондық батареялармен салыстырғанда энергияның төмен тығыздығын көрсетеді.

Қазіргі уақытта натрий-иондық батареялардың электрохимиялық көрсеткіштері катодты материалдың өнімділігімен шектеледі. Анодтық материалдардың меншікті көлемі мен массалық индекстері металдық натрийді пайдалануды айтпағанда, екі/үш есе жоғары. Сондықтан қолайлы электрохимиялық параметрлері бар ең тиімді катодты материалдарды іздеу әлі де өзекті болып табылады.

Сонымен қатар, әзірленген катодты материалдардың көпшілігінің төмен өткізгіштік қасиеттері бар екенін атап өткен жөн, бұл олардың электрохимиялық және кинетикалық параметрлеріне айтарлықтай әсер етеді. Бұл мәселені шешудің әртүрлі әмбебап әдістері бар, мысалы: электр өткізгіш қоспаларды енгізу, бөлшектердің мөлшерін азайту және поливалентті металдармен легирлеу - бұл катодты материалдардың электрохимиялық көрсеткіштерін айтарлықтай арттырады. Дегенмен, катодты материалдардың өздерінің жеке сипаттамалары бар, бұл мәселені шешу кезінде ескеру қажет. Осылайша, максималды, теорияға жақын, сыйымдылыққа жету мәселесі заряд/разряд процесі кезінде белгілі бір материалда болатын реакциялардың механизмін егжей-тегжейлі талдау арқылы ғана мүмкін болады.

### **Зерттеу мақсаты**

Лангбейнит пен эльдфеллит құрылымының жаңа катодты материалдарын синтездеу және олардың негізінде натрий-ионды аккумуляторлар үшін электрод жасаудың тиімді әдісін әзірлеу.

### **Зерттеу міндеттері**

1) лангбейнит  $K_{2-x}Na_xMn_2(SO_4)_3$  ( $x=0; 0,5; 1,0; 1,3; 1,4$ ) және эльдфеллит  $NaFe(SO_4)_{1,5}A_{0,5}$  ( $A= SO_4, SeO_4, PO_3F, HPO_4$ ) құрылымдағы жаңа материалдарды синтездеу.

2) синтезделген материалдардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу.

3) синтезделген материалдарға егжей-тегжейлі электрохимиялық зерттеулер жүргізу, оның ішінде натрийдің интеркаляция-деинтеркаляциясының кинетикалық параметрлерін зерделеу.

4) нашар өткізгіш қасиеттері бар катодты материал негізінде электрод жасаудың тиімді әдісін әзірлеу.

### **Зерттеу нысандары**

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

Лангбейнит пен эльдфеллит құрылымының синтезделген жаңа материалдарының электрохимиялық көрсеткіштері. Электрохимиялық заряд/разряд кезінде өткізгіштігі нашар катодты материалда жүретін интеркаляция және деинтеркаляция процестерінің заңдылықтары.

## Зерттеу әдістері

Зерттеудің негізгі әдістері электрохимиялық зерттеумен біріктірілген аспаптық талдау әдістері болып табылады: рентгендік фазалық талдау, нейтрондық дифракция әдісі, Раман спектроскопиясы, ИҚ-Фурье спектроскопиясы, лазерлік дифракция әдісі, сканерлеуші электронды микроскопия, цикловольтамперометрия, гальваностатикалық талдау.

## Қорғауға шығарылатын негізгі ережелер:

1)  $K_{(2-x)}Na_xMn_2(SO_4)_3$  ( $x = 0; 0,5; 1,0; 1,3$ ) лангбейнит құрылымдарының этилен карбонаты/диметилкарбонат (1:1) еріткіштерінің қоспасында 1M NaClO<sub>4</sub> электролитінде электрохимиялық белсенділігі жоқ.

2) NaFe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> материалын SeO<sub>4</sub>, HPO<sub>4</sub>, PO<sub>3</sub>F аниондарымен 0,5 моль мөлшерінде легирлеу эльдфеллиттің бастапқы құрылымын бұзбайды.

3) NaFe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> материалындағы SO<sub>4</sub> аниондары эльдфеллит құрылымын 0,5 моль мөлшеріндегі SeO<sub>4</sub>, PO<sub>3</sub>F және HPO<sub>4</sub> аниондарымен алмастыру алмастырылмаған материалмен салыстырғанда 0,1 С ток кезінде бірінші цикл кезінде меншікті сыйымдылықтың 29% - дан астам төмендеуіне әкеледі.

4) NaFe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> эльдфеллит құрылымының катодты материалдың интеркаляциясының кинетикалық параметрлерінің MoS<sub>2</sub> негізіндегі өткізгіш жабынның қалыңдығына тәуелділігі экстремалды болып табылады.

## Зерттеудің негізгі нәтижелері

1) лангбейнит құрылымдары  $K_{(2-x)}Na_xMn_2(SO_4)_3$  ( $x = 0; 0,5; 1,0; 1,3; 1,4$ ) құрамды катионды алмастыратын материалдар синтезделді. Лангбейниттің құрылымы  $x \leq 1,0$ -де сақталатыны анықталды, калий катионын натриймен одан әрі алмастыру кезінде стехиометрияның бұзылуына және нәтижесінде қоспа фазаларының пайда болуына әкелетін құрылымдық өзгерістер орын алады. Бұл материалдардың электрохимиялық белсенділігі анықталған жоқ.

2) NaFe(SO<sub>4</sub>)<sub>1,5</sub>(A)<sub>0,5</sub> анионды алмастыратын жаңа материалдар синтезделді, мұнда А – SO<sub>4</sub>, SeO<sub>4</sub>, HPO<sub>4</sub>, PO<sub>3</sub>F алмастыратын анионға қарамастан барлық төрт үлгі түрінің кристалдық құрылымының сәйкестігі көрсетілген. Талдауларға сәйкес, PO<sub>3</sub>F<sup>2-</sup> тобы синтез кезінде гидролизденіп, нәтижесінде HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> анион пайда болады деп болжануда. NaFe(SO<sub>4</sub>)<sub>1,5</sub>(A)<sub>0,5</sub> материалдарының разрядты сыйымдылығы, мұндағы А – SO<sub>4</sub>, SeO<sub>4</sub>, HPO<sub>4</sub>, сәйкесінше 0,1 С ток кезінде бірінші циклде 63, 45, 39, 39 мАсағ/г құрады. NaFe(SO<sub>4</sub>)<sub>1,5</sub>(A)<sub>0,5</sub> үшін цикловольтампериметриямен анықталған диффузия коэффициенттері, мұндағы – SO<sub>4</sub>, SeO<sub>4</sub>, HPO<sub>4</sub>, сәйкесінше  $1,27 \times 10^{-13}$ ,  $4,43 \times 10^{-14}$ ,  $2,81 \times 10^{-14}$ ,  $3,50 \times 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с құрады.

3) Жаңа NaFe(SO<sub>4</sub>)<sub>2-x</sub>(PO<sub>3</sub>F)<sub>x</sub> ( $x = 0-0,5$ ) материалдары қатты фазалы синтез әдісімен анионды допант концентрациясының өзгеруімен синтезделді.

4) синтезделген катодты материалдың бетіне электр өткізгіш қабатты жағудың оңтайлы әдісі анықталды. Электр өткізгіш қоспалардың табиғатының NaFe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> катодты материалының кинетикалық және сыйымдылық көрсеткіштеріне әсері зерттелді. Қабаттың қалыңдығы ұлғайған сайын электрохимиялық процестің іске асырылу аймағы өсетіні анықталды, бірақ натрий катионының электролиттен катодты материалдың бетіне өтуі

кезінде төзімділіктің жоғарылауы байқалады, нәтижесінде бұл процесс шектеліп, процестің жалпы жылдамдығының төмендеуіне әкеледі.

#### **Алынған нәтижелердің жаңалығы мен маңыздылығын негіздеу**

$\text{NaFe}(\text{SO}_4)_{1,5}(\text{A})_{0,5}$  ( $\text{A} = \text{SO}_4, \text{SeO}_4, \text{HPO}_4, \text{PO}_3\text{F}$ ) и  $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_{2-x}(\text{PO}_3\text{F})_x$  ( $x=0-0,5$ ) құрамының жаңа материалдары синтезделді, олардың физика-химиялық қасиеттері зерттелді және оларды катодты материалдар ретінде натрий-ионды аккумуляторлар үшін қолдану мүмкіндігі бағаланды..

$\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$  негізіндегі катод қоспасының электр өткізгіштігін арттыру әдісі әзірленген аралас өткізгіш бөлшектермен тегіс байланыс жасау арқылы натрийдің интеркаляциясы мен интеркаляциясының диффузия коэффициентін 1,5 есе арттыруға мүмкіндік берді.

Натрийдің  $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$  катодты материал бөлшектеріне интеркаляциялау механизмі  $\text{MoS}_2$  және жоғары өткізгіш күйенің жұқа қабатымен қапталған.

#### **Алынған деректердің негізділігі мен дұрыстығы**

Нәтижелердің негізділігі мен дұрыстығы стандартталған және дұрыс қолданылатын әдістерге негізделумен, сондай-ақ эксперименттік зерттеулердің нәтижелерін метрологиялық өңдеумен қамтамасыз етіледі. Барлық нәтижелерді өңдеу арнайы лицензияланған компьютерлік бағдарламалардың көмегімен жүргізілді.

#### **Нәтижелердің теориялық маңыздылығы**

Лангбейнит пен эльДФеллит құрылымының сульфат материалдарының катиондық және аниондық легирлеу нәтижелері қажетті қасиеттері бар жаңа заттарды жасауда пайдалы болады.

Электрөткізгіш қоспалардың тікелей қатысуымен эльДФеллит құрылымының катодты материалына натрийді интеркаляциялаудың ұсынылған механизмі осы процестің табиғатын тереңірек ашуға, сондай-ақ катодты материалдардың максималды электрохимиялық көрсеткіштері жүзеге асырылатын жағдайларды жасауға мүмкіндік береді.

#### **Нәтижелердің тәжірибелік маңыздылығы**

Фторфосфатты легирлеу бойынша зерттеу нәтижелері заряд-разряд кезінде жылдамдықты жақсартатын катодты материал жасауға мүмкіндік береді. Ал катодты материалды дайындау шарттарын оңтайландыру және эльДФеллит негізіндегі катод қоспасының өткізгіштігін арттыру мақсатында тегіс байланыс жасаудың әзірленген тәсілі болашақта жаңартылатын энергия көздерінен алынатын энергияның ірі габаритті жинақтау саласында натрий-ионды батареяларды өндіру үшін жоғары қуатты көрсеткіштері бар тиімді катодты құруға мүмкіндік береді.

#### **Ғылымды дамыту бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға (жобаларға) сәйкестігі**

Жұмыс 2018-2020 жылдардағы АР05131849 "Натрий-ионды аккумуляторларға арналған жаңа интеркаляциялық материалдар" жобасын мемлекеттік гранттық қаржыландыру аясында жүргізілді.

#### **Басылымдар**

Орындалған жұмыстың нәтижелері жеті ғылыми жұмыста көрсетілген, соның ішінде:

- диссертацияның ғылыми бағыты бойынша рецензияланатын, Web of Science (екінші квартиль) базасының Science Citation Index Expanded индекстелетін және Scopus базасында citescore бойынша кемінде елу проценти бар екі мақалада;

- Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған журналдарда жарияланған екі мақалада;

- халықаралық ғылыми симпозиумдар мен конференциялардың үш материалдары мен тезистерінде;

### **Докторанттың әрбір басылымды дайындауға қосқан үлесінің сипаттамасы**

«Synthesis, structure and electrochemical performance of Eldfellite,  $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ , doped with  $\text{SeO}_4$ ,  $\text{HPO}_4$  and  $\text{PO}_3\text{F}$ » (doi: 10.1016/j.jssc.2020.121395) мақаласында диссертация авторы 3.7 Электрохимиялық зерттеу бөлімі бойынша жұмыс жасады. Бүкіл эксперименттік бөлімді, бастапқы талдауды, нәтижелерді талқылауды және мақала мәтінінің бірінші нұсқасын жазуды диссертация авторы тікелей орындады.

«Effect of the  $\text{MoS}_2$  surface layer on the kinetics of intercalation processes in the  $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2/\text{C}$  composite» (doi: 10.1016/j.mtcomm.2021.102723) мақаласында Кохметова С.Т. бірінші автор. Докторант барлық эксперименттерді жүргізуге және нәтижелерді түсіндіруге қатысып, кіріспе, әдістеме, нәтижелер, қорытынды және кестелерді рәсімдеу сипатталған мақалалардың алғашқы нұсқаларын дайындады. Сонымен қатар, докторант журналдың талаптарына сәйкес және рецензиялаудың әр кезеңінен кейін мақаланы жақсартуда мақала ресімдеді.

"ПК/ДМЭ қоспасындағы  $\text{LiClO}_4$  ерітінділерінде түзілген литий коррозиялық пленкалардағы зарядтың тасымалдануын зерттеу" және "Натрий-ионды аккумуляторларға арналған лангбейнит құрылымы бар катодты материалды әзірлеу" мақалаларында диссертация авторы эксперименттік жұмысты орындауға, нәтижелерді талқылауға, сондай-ақ журнал талаптарына сәйкес мақалаларды ресімдеуге қатысты.

Халықаралық конференциялардың «Efficient way to create conductive coatings based on various carbon materials», «Comparison of various dehydrating agents for organic battery electrolytes», «The problem of the determining of kinetic parameters of the deintercalation-intercalation process» тезистері диссертация авторы жүргізген эксперименттердің нәтижелері негізінде дайындалды. Ұсынылған алғашқы екеуін диссертация авторы өзі жеке жазған.

### **Диссертацияның құрылымы мен көлемі**

Диссертация 117 бетте баяндалған (қосымшаларды қоспағанда) және кіріспеден, 7 негізгі бөлімнен, қорытындыдан, 205 атаудан тұратын пайдаланылған көздер тізімінен, екі қосымша, 12 кесте және 54 суреттен тұрады.