

СПРАВКА ЗА ОРИГИНАЛНИТЕ НАУЧНИ ПРИНОСИ

/ХАБИЛИТАЦИОННА СПРАВКА/

НА ГЛ. АС. Д-Р ДЕЛЯНА МАНАСИЕВА,

за приносния характер на научни публикации 15, 21, 24 и 25, представени за участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „ДОЦЕНТ”

Сулфатни соли като нов клас електродни материали

Непрекъснатият технологичен прогрес налага взаимодействие на науката, техниката и технологията с цел подобряване на качеството на живот и своевременна екологична насоченост на създаваните продукти. Заместването на литий от литиево-йонните батерии с натрий е амбициозна цел на учените през последните години като основна роля играят ресурсния, екологосъобразен и не на последно място икономически фактор. В тази област попадат приносите на кандидата, а именно разработване на двойни сулфатни соли на натрия и някои 3d преходните метали като нов клас електродни материали за алтернативни на литиево-йонните батерии.

Основните научни приноси на кандидата могат да се обобщят в няколко групи:

- I. Разработване на специфични методи на синтез на двойни сулфатни соли.***
- II. Извеждане на нови корелации между структурата и спектроскопските характеристики на сулфатни соли.***
- III. Изучаване на електрохимичното поведение на сулфатни соли като електродни материали.***

Научните приноси са групирани така, че да следват логическите връзки на изследователския процес и в този ред ще бъдат представени.

I. РАЗРАБОТВАНЕ НА СПЕЦИФИЧНИ МЕТОДИ НА СИНТЕЗ НА ДВОЙНИ СУЛФАТНИ СОЛИ

Изследването на полианионни съединения като катодни материали през последните години представлява голям интерес. Тяхното предимство пред оксидните електродни материали е разнообразието от структури, които предлагат подходящи по размер канали за бърза и обратима интеркалация на алкални йони. До започване на нашите изследвания фокусът в световната литература бе върху фосфатни соли на някои 3d-преходни метали, получавани предимно по механохимични методи. Ние се насочихме към синтеза на нови електродни материали на основата на сулфатни соли с обща формула $\text{Na}_2\text{M}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{SO}_4)_y$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}; y = 2, 3$). За целта бе предложен оригинален подход за тяхното образуване чрез дехидратиране на кристалохидратните им соли.

Разработен е нов лесен и възпроизводим метод на синтез за получаване на манган-базирани сулфатни соли, подходящи за материали за съхранение на енергия. Методът на синтез се състои в получаването на натриево-преходно метални сулфати по метода на изотермично снемане на пресищането и последваща термична дехидратация. От електрохимична гледна точка най-интересни са съединенията, съдържащи катиони на 3d-преходните метали Mn, Co и Ni. Затова се насочихме към синтез на соли кристалохидрати и

техни твърди разтвори с обща формула $\text{Na}_2\text{M}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}; 0 \leq x \leq 1; y = 2, 4$) с бьодитов и кръонкитов тип структури [15, 21, 25].

Получено е ново съединение натриево манганов сулфат, $\text{Na}_{2+\delta}\text{Mn}_{2-\delta/2}(\text{SO}_4)_3$ с алуаудитен тип структура чрез термична дехидратация на съответната кристалохидратна сол, $\text{Na}_2\text{Mn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, с кръонкитна структура. Изучено е термичното поведение на кръонкитната сол и е установено, че тя е стабилна до 130 °C, след което се получава безводната алуаудитна фаза с двустепенно отделяне на двете водни молекули [15].

По същата схема бяха получени и никел- и кобалт-заместени сулфатни кристалохидрати. Чрез прилагане на метода на разтворимостта се образуват твърди разтвори $\text{Na}_2\text{M}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}; 0 \leq x \leq 1; y = 2, 4$) с бьодитов и кръонкитов тип структура. Установено е, че бьодитната структура на $\text{Na}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ допуска включване до 49 молни % Mn^{2+} йони, докато мангановия кръонкит почти не допуска включения на Ni^{2+} йони - ≤ 3 молни %. След термична дехидратация на бьодитните кристалохидрати са получени твърди разтвори с обща формула $\text{Na}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{SO}_4)_2$ в по-тесен концентрационен интервал ($0 \leq x \leq 0.44$). Интересен факт е, че в реда никел-заместени твърди разтвори след дехидратацията се получават безводни соли с голяма елементарна клетка и много плътна структура, която е характерна за $\text{Na}_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2$ [21]. Когато мангановите йони са заместени с кобалтови след процеса на отделяне на водните молекули се получават соли $\text{Na}_{2+2\delta}(\text{Co}_{0.63}\text{Mn}_{0.37})_{2-\delta}(\text{SO}_4)_3$ с алуаудитна структура, която е характерна за безводния натриево-манганов сулфат [25].

II. ИЗВЕЖДАНЕ НА НОВИ КОРЕЛАЦИИ МЕЖДУ СТРУКТУРАТА И СПЕКТРОСКОПСКИТЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА СУЛФАТНИ СОЛИ.

Изследваната група съединения са охарактеризирани чрез спектроскопски и структурни методи и е направена оценка на структурните характеристики на двойните сулфати и влиянието на природата на 3d-металните йони върху вибрационното поведение на полиедрите. Установено е влиянието на катиона върху стабилизиране на алуаудитната структура. Показано е, че Ni^{2+} и Mn^{2+} йони, както и Co^{2+} и Mn^{2+} йони са статистически разпределени в съответните структури [15, 21, 25].

По метода на Ритвелд са определени кристалните структура на алуаудитите $\text{Na}_{2+\delta}\text{Mn}_{2-\delta/2}(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Na}_{2+2\delta}(\text{Co}_{0.63}\text{Mn}_{0.37})_{2-\delta}(\text{SO}_4)_3$. Установено е, че при преминаването от кръонкитна, съответно бьодитна, в алуаудитна фази MnO_6 октаедрите се преобразуват в Mn_2O_{10} димери, които са върхово свързани със сулфатни тетраедри и $\text{Na}(1)\text{O}$ -полиедри в безкрайни вериги. Всички структурни елементи образуват 3D рамка с кухини и канали като размера на тези канали е с подходящ диаметър за движение на алкални йони в хода на топотактичната реакция на заряд/разряд на батерията (диагонално за двата канала $d_{\text{Na}2} = 4.17 \text{ \AA}$ и $d_{\text{Na}3} = 4.17 \div 5.78 \text{ \AA}$ съответно за атоми $\text{Na}2$ и $\text{Na}3$) [15, 25].

Показано е, че при отделянето на четирите водни молекули в серията никел-съдържащи сулфати Ni/MnO_6 октаедрите се преразпределят и се свързват върхово и ръбово чрез сулфатни тетраедри в една по-плътна структура с голяма моноклинна клетка. Изчислени са параметрите на елементарните клетки на кристалохидратите и е направен Ритвелд анализ на безводните соли [21]. От структурните данни са пресметнати деформационните индекси (DI) на металните октаедри (DI (Ni/Mn-O)) и сулфатните тетраедри (DI (S-O)) в структурите и е показана тенденция за увеличаване на деформацията на Ni/MnO_6 октаедрите при заместване на по-малките Ni^{2+}

йони с по-големите Mn^{2+} йони. Наличието на шест кристалографски различни S атома в безводните твърди разтвори усложнява корелацията между геометричната и енергетичната деформация на SO_4 тетраедри. Наблюдавано е, че енергетичната деформация оценена по стойностите на $\Delta\nu_3$ (разлика в честотите на трептенията на асиметричните валентни вибрации) и $\Delta\nu_{max}$ (разлика в честотите на най-високочестотния и най-нискочестотен компонент на валентните вибрации) намалява при заместването на никелови с манганови йони. Причина за това може да бъде различната енергия на стабилизация в кристално поле - когато металните йони имат нулева ЕСКП (Mn^{2+} (d^5), високо спиново състояние) те допускат значителна ъглова деформация на метал-кислородните октаедри и това води до по-слаба деформация на свързаните с тях SO_4 тетраедри. Обратно, когато металните йони имат ЕСКП $\neq 0$ (Co^{2+} (d^7), Ni^{2+} (d^8)), то тогава се наблюдава по-висока степен на деформация на тетраедричните сулфатни йони, тъй като металните полиедри оказват съпротива и нямат буфериращ ефект [21].

Друга особеност е наличието на катионен дефицит в 8f позиция на алуаудитната структура. Показано бе, че катионният дефицит зависи от вида на преходно металния йон. Най-ниска стойност е установена при замествените с кобалт манганови алуаудити $Na_{2+2\delta}(Co_{0.63}Mn_{0.37})_{2-\delta}(SO_4)_3$: $\delta = 0.24$ ($\delta = 0.28$, $\delta = 0.32$ и $\delta = 0.26$ за железен, манганов и кобалтов алуаудит, съответно) [25].

III. ИЗУЧАВАНЕ НА ЕЛЕКТРОХИМИЧНОТО ПОВЕДЕНИЕ НА СУЛФАТНИ СОЛИ КАТО ЕЛЕКТРОДНИ МАТЕРИАЛИ.

Показано е, че натриево-мангановия алуаудит е електрохимически активен. Той е стабилен в електролитен разтвор на 1M $LiPF_6$ в EC:DMC: $Na_{2+\delta}Mn_{2-\delta/2}(SO_4)_3$ запазва структурата си след престой от 14 дни в него преди електрохимичната реакция. Алуаудитният електроден материал се характеризира с обратим капацитет от 135 mAh/g, което съответства на обратима интеркалация на 2.2 мола алкални йони. Реакцията протича за сметка на редокси двойката $Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn^{3+}$. Мрежата от SO_4^{2-} йони остава непроменена преди и след протичане на електрохимичната реакция. Доколкото ни е известно това са първите експериментални данни за електрохимични свойства на синтетичен алуаудит $Na_{2+\delta}Mn_{2-\delta/2}(SO_4)_3$. Също така е добре да се изтъкне, че електрохимичните свойства са много по-добри в сравнение с добре известния фосфо-оливин $LiMnPO_4$ [15].

Заместването на манганови с никелови йони води до изменение на електрохимичните свойства на сулфатната сол. Показано е, че $Na_2Ni_{1/2}Mn_{1/2}(SO_4)_2$ проявява селективна интеркалация на Na^+ йони. На основата на *ex-situ* анализи на електродния материал бе установен механизма на електрохимична интеркалация:

- ↪ интеркалацията на Na^+ йони в $Na_2Ni_{1/2}Mn_{1/2}(SO_4)_2$ протича с разслояване до богата на никел и на манган фази;
- ↪ доказано е, че интеркалацията на Na^+ йони се извършва за сметка на редокси двойката $Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn^{3+}$, докато $Ni^{2+} \rightleftharpoons Ni^{3+}$ е електрохимично неактивна в изследвания волтов прозорец;
- ↪ сулфатния електрод проявява повърхностна реактивоспособност към литиев и натриев електролитни разтвори (1M $LiPF_6$ в EC:DMC и 1M $NaPF_6$ в EC:DEC), в резултат на което върху повърхността на електрода се отлагат Mn^{2+} йони под формата на флуоридни комплекси [24].

Комбинирането на $Na_2Ni_{1/2}Mn_{1/2}(SO_4)_2$, който има селективна интеркалация на Na^+ йони, с $Li_4Ti_5O_{12}$, характеризиращ се с неселективна интеркалация на Li^+ и Na^+ йони, като електродни

материали ни даде възможност да конструираме хибридна йонна клетка, където електрохимичната реакция се контролира само от вида на електролита. В литиевия електролит процеса на заряд протича с натриева деинтеркалация от сулфатния катод, $\text{Na}_2\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}(\text{SO}_4)_2$, и литиева интеркалация в оксидния анод, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. В натриевия електролит деинтеркалираните Na^+ йони от катода се интеркалират в $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Придобитите нови знания за механизма на интеркалация на натрий и литий могат да допринесат за моделиране на по-ефективни електродни материали за хибридни йонни батерии, които се считат за следващо поколение презареждаеми батерии [24].

За разлика от никелово-мангановите сулфатни соли, ние демонстрирахме, че твърдите разтвори между двойните сулфатни соли на кобалта и мангана представляват изключителен интерес като високо-волтови електродни материали: електрохимичната реакция протича при потенциали над 4.0 V. Това се дължи на едновременното участие на редокси двойките на мангана и кобалта: $\text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+}$ и $\text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+}$. Добрите електрохимични свойства на $\text{Na}_{2+2\delta}(\text{Co}_{0.63}\text{Mn}_{0.37})_{2-\delta}(\text{SO}_4)_3$ се дължат още на редуцирания катионен дефицит и на стабилността на алуаудитната структура по време на интеркалацията на алкалните йони. С подходящо оптимизиране на съотношението между кобалтовите и манганови йони в безводните твърди разтвори е възможно да се модифицира потенциала на интеркалация на алкалните йони.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработен е оригинален метод на синтез на нови съединения от групата на натриевите преходно-метални сулфати с различни структури, контролиран състав и катионно разпределение. Показано е, че получените соли с алуаудитен тип структура са перспективни като катодни материали за натриево- и хибридно-йонни батерии, които представляват конкурентна алтернатива на сега използваните литиево-йонни батерии. Резултатите имат важен принос както за препаративната химия и кристалохимия на сулфатни соли, така и за дизайна на електроди с желани свойства. Тези резултати са добра основа за по-нататъшно развитие в областта на полианионните съединения като електродни материали от интеркалационен тип.