EXPLORING VANADIUM BASED POLYANIONIC STRUCTURED CATHODE MATERIALS FOR HIGH VOLTAGE SODIUM-ION BATTERIES

Simranjot Kaur Sapra

DEPARTMENT OF PHYSICS

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

JULY 2025

EXPLORING VANADIUM BASED POLYANIONIC STRUCTURED CATHODE MATERIALS FOR HIGH VOLTAGE SODIUM-ION BATTERIES

by

Simranjot Kaur Sapra

DEPARTMENT OF PHYSICS

Submitted

in fulfilment of the requirements of the degree of

Doctor of Philosophy

to the

INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY DELHI

JULY 2025

Dedicated to . . .

My dear parents
Jaswant Singh *and* ***Balwant Kaur***
who love, bless and motivate me to work hard
for everything I wish to achieve in life
and have been my foundation throughout this journey.

DECLARATION BY THE CANDIDATE

I, **Simranjot Kaur Sapra**, declare that the work in this thesis entitled ***"Exploring Vanadium based Polyanionic Structured Cathode Materials for High Voltage Sodium-ion Batteries"***, is my own work conducted under the supervision of Prof. Rajendra S. Dhaka and Prof. Jeng-Kuei Chang, approved by student research committee (SRC) at Department of Physics, Indian Institute of Technology Delhi, New Delhi, India and National Yang Ming Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan.

I further declare that this work is not submitted and will not be submitted to any other institute/university for any degree or diploma. I confirm the norms and guidelines provided in the ethical code of conduct by the institute. In lieu of this, I have given appropriate credit to all materials, theoretical analysis, data, figures and text used from other sources, by citing them in the text of the thesis. I also confirm that I have not used any artificial intelligence (AI) based software for writing any part of the thesis.

Signature _____

Name of the Candidate: Simranjot Kaur Sapra

Entry Number: 2018TIZ8367

Department of Physics

Indian Institute of Technology Delhi

Hauz Khas, New Delhi – 110016, India.

Date: 28 July 2025

CERTIFICATE OF THE SUPERVISOR

This is to certify that the thesis entitled ***"Exploring Vanadium based Polyanionic Structured Cathode Materials for High Voltage Sodium-ion Batteries"***, being submitted by **Simranjot Kaur Sapra** (2018TIZ8367) to the Department of Physics, Indian Institute of Technology Delhi and National Yang Ming Chiao Tung University, Taiwan under the IIT Delhi-NYCU Joint Doctoral Program, for the award of the degree of **Doctor of Philosophy** is a record of bonafide work carried out by her. She has worked under my supervision and guidance and has fulfilled the requirements for the submission of this thesis, which in my opinion has reached the requisite standard.

The results contained in this thesis have not been submitted, in part or full, to any other university or institute for the award of any degree/diploma.

Signature_____

Prof. Rajendra S. Dhaka
Professor
Department of Physics
Indian Institute of Technology Delhi
Hauz Khas, New Delhi – 110016, India.
Date:

Signature_____

Prof. Jeng-Kuei Chang
Distinguished Professor
Department of Material Science and Engineering
International College of Semiconductor Technology
National Yang Ming Chiao Tung University
University Road, Hsinchu, Taiwan (Republic of China) – 30010.
Date:

ACKNOWLEDGEMENTS

Foremost, I attribute the successful completion of Ph.D. voyage to the Almighty God for bestowing me with endless blessings, unwavering strength, well-being, wisdom and resilence essential for achieving this objective and bring it to fruition.

I would like to express my sincere appreciation to my esteemed thesis advisors, Prof. Rajendra S. Dhaka and Prof. Jeng-Kuei Chang, whose invaluable guidance greatly influenced the trajectory of my doctoral studies. Their benovalent mentorship, continual encouragement, unwavering support, dedicated efforts and profound scientific expertise provide me with fertile ground where I could acquire wisdom, knowledge and intellectual freedom, ultimately leading to the successful completion of my thesis. I wish to particularly acknowledge Prof. Rajendra S. Dhaka for his cooperation, consistent support, perceptive encouragement, insightful advice and instilling me the values of commitment to research, persistance, diligence, discipline and punctuality throughout my Ph.D. journey. I also wish to sincerely thank Prof. Jeng-Kuei Chang at NYCU, whose dedicated efforts, continuous support, insightful feedback, encouragement and scientific expertise were a blessing during the ardous journey of doctoral work. I sincerely thank both of them for granting me the incredible opportunity to be part of their research groups and for providing the infrastructure necessary for my research endeavor.

I wish to convey my sincere thanks to my Student Research Committee (SRC) members at Indian Institute of Technology Delhi: Prof. Neeraj Khare, Prof. Rajendra Singh and Prof. Amit Gupta, for their valuable suggestions during the Semester Progress Presentations. I am also thankful to Dr. Mir Wasim Raja and Mononita Das at the CSIR-Central Glass & Ceramic Research Institute (Kolkata) for the fruitful collaboration.

I sincerely thank the Ministry of Human Resource Development (MHRD) and the International College of Semiconductor Technology, National Yang-Ming Chiao Tung University for the financial assistance and Senior Research Fellowship, which facilitated my undertaking of this expedition. I express my profound gratitude to Micron Technology Taiwan, Inc. for awarding me the "Micron Scholarship for Women in STEM," which enabled me to carry out this research work. I acknowledge the Department of Science and Technology, Government of India, for financial support through "DST–IIT Delhi Energy Storage Platform on Batteries" (project no. DST/TMD/MECSP/2K17/07). I deeply thank the National Science and Technology Council (NSTC), Taiwan for the funding support. I acknowledge SERB–DST for the core research grant (file no.: CRG/2020/003436). I extend thanks to Department of Physics and Central Research Facility, IIT Delhi for providing the research facilities for completion of thesis work.

I consider myself privileged to be associated with the Novel Materials and Interface Physics Laboratory (NMIPL), renowned for its rich research history and commitment to innovation. I express my appreciation to my former and current lab colleagues: Dr. Mahesh Chandra, Dr. Priyanka, Dr. Rishabh Shukla, Dr. Ajay Kumar, Dr. Pravin Dwivedi, Dr. Hari Raj, Dr. Sandeep Soundryal, Dr. P Senthilkumar, Dr. Rupesh Tiwari, Dr. Ramcharan Meena, Dr. Jayjit Mukherjee, Dr. Gurudutt Gupt, Dr. Shivangi Rajput, Jayashree Pati, Manish Kr. Singh, Sudhanshu Gupta, Madhav Sharma, Priyanka Yadav, Riya Gulati, Pooja Sindhu, Kavita and Komal, who became my second family during this journey. I am especially grateful to Dr. Rishabh Shukla, Dr. Ajay Kumar and Dr. Pravin Dwivedi, for their unwavering support and encouraging discussions during the challenging phases of my experimental work. I extend my heartful thanks to Manish Kr. Singh for his immense help during the experimental work. I am grateful to Jayashree Pati, Riya Gulati and Manish Kr. Singh for their valuable time and efforts for the XRD measurements. I wish to gratefully acknowledge my friends at IIT Delhi: Dr. Pallavi Aggarwal, Dr. Pallabi Parui, Dr. Manjari Jain, Dr. Sakshi Tanwar, Dr. Monika, Sushila Dhaka and Dr. Sumana Bandhopadhyay who motivated me to pursue my research interests. I would like to acknowledge my friends outside IIT Delhi: Sonali Khanna, Superv Jain, Rupamjeet Singh Gill and Vishal Sharma. I am extremely grateful to my colleagues at NYCU, particularly: Luke, Ryan, Jen, Dita, Rupan, Andy, Danny, Jasmine, Sandra and Ananya for their unwavering support, friendship and encouragement. I extend my sincere thanks to Dr. Bharath Umesh, Dr. Diah Augistana Puspatisiri, Dr. Purna Chandra Rath, Dr. Jagabandhu Patra and Dr. R. F. H. Hernandha for their valuable scientific discussions. I am thankful to Ms. Janet Chen and Ms. Yiting Lin for their immense assistance in the official documentation at NYCU.

I am elated to express my heartfelt gratitude to my family members for their unending love and support, motivation, understanding and blessings. I am profoundly grateful to my parents, Jaswant Singh and Balwant Kaur, brother Arshdeep Singh Sapra, sister-in-law Sandeep Kaur, sister Amanpreet Kaur Bhatti, brother-in-law Bikramjeet Singh Bhatti, nephew Manraj Singh Bhatti, and my extended family members for their tremendous support throughout my academic and personal journey. The successful completion of my doctoral thesis would have been merely an aspiration without the significant contributions and support of everyone who created an environment favorable to my academic endeavors. I am grateful to all who were instrumental in cultivating the encouraging atmosphere that enabled me to carry out my research over the years.

"The expert at anything was once a beginner."–Helen Hayes

Simranjot Kaur Sapra

ABSTRACT

Sustainable and efficient energy storage devices are crucial to meet the soaring global energy demand. In this context, Na-ion batteries (SIBs) have emerged as forerunner technologies in the energy storage sector, attributed to the abundant resources, wide availability, and cost-effectiveness of required raw materials. In recent years, a lot of research is being conducted on the development of sodium-based electrode materials and electrolytes, considering the similar intercalation chemistry and structural properties with lithium battery technology. However, the exploration of high energy density electrodes with long cycle life and excellent rate performance remains censorious, owing to the larger ionic radius (1.02 Å for Na vs. 0.76 Å for Li). Therefore, the large-scale production of SIBs seeks attention to bring them into the commercial layout for practical where the structural and electrochemical stability of cathode materials play a crucial role for high energy density. Recently, polyanionic compounds have been explored as potential candidates owing to their great thermal and chemical stability, high redox potential and rich structural diversity. The main focus of this thesis is the comprehensive investigation of the physical and electrochemical properties of the phosphate based polyanionic cathodes for SIBs.

In this line, $Na_3V_2(PO_4)_3$, also known as Na-ion SuperIonic CONductor (NASICON) based polyanionics are widely explored as the pertinent cathode materials in sodium-ion batteries due to their 3D open framework, which can accommodate a wide range of Na content and can offer high ionic conductivity with great structural stability. However, owing to the inferior electronic conductivity, these materials suffer from unappealing rate capability and cyclic stability for practical applications. Therefore, the investigation of the effect of Co substitution at V site on the electrochemical performance and diffusion kinetics of $Na_3V_{2-x}Co_x(PO_4)_3$/C (x = 0–0.15) cathodes has been conducted. All the samples are characterized through Rietveld refinement of the x-ray diffraction patterns, Raman spectroscopy, transmission electron microscopy, etc. The improved electrochemical performance for the $x = 0.05$ electrode with reversible capacity of 105 mAh g^{-1} at 0.1 C has been observed. Interestingly, the specific capacity of 80 mAh g^{-1} is achieved at 10 C with retention of about 92% after 500 cycles and 79.5% after 1500 cycles and having nearly 100% Coulombic efficiency. The extracted diffusion coefficient values through galvanostatic intermittent titration technique (GITT) and cyclic voltammetry (CV) are found to be in the range of 10^{-9}–10^{-11} cm^2 s^{-1}. The postmortem studies show the excellent structural and morphological stability after testing for 500 cycles at 10 C.

Furthermore, one $PO_4{}^{3-}$ group has been replaced by three F^- ions in $Na_3V_2(PO_4)_3$ to raise the operating potential, originating from the inductive effect. The storage mechanism and diffusion kinetics of $Na_3V_{2-x}Ni_x(PO_4)_2F_3$/C ($x$ = 0–0.07) cathodes

are investigated through electrochemical impedance spectroscopy (EIS), GITT and CV measurements. All the samples are prepared through the facile pH-assisted sol-gel route and crystallize in the $P4_2/mnm$ symmetry. The optimal doping of Ni ($x = 0.05$) exhibits superior specific capacities of 119 and 100 mAh g^{-1} at 0.1 C and 10 C rates, respectively, along the excellent capacity retention of 78% after 2000 cycles at 10 C rate with nearly 100% Coulombic efficiency. The apparent diffusion coefficient values are found to be in the range of 10^{-9}–10^{-10} cm^2 s^{-1} through detailed analysis of CV and GITT. Moreover, we report the reversible structural evolution and morphological changes during charging and discharging under non-equilibrium conditions through the *operando* X-ray diffraction and the *in-situ* synchrotron-based transmission X-ray microscopy, respectively. Further, to understand the stability mechanism and obtain precise polarization values, we performed the distribution of relaxation times (DRT) analysis using the EIS data. The structure and morphology are found to be stable after long cycling.

Furthermore, cellulose-based paper separators are employed in SIBs as a viable and economical substitute for conventional separators, owing to their sustainability, scalability, safety and cost-effectiveness. These paper-based multilayer separators provide desirable characteristics such as excellent electrolyte wettability, thermal stability, and ionic conductivity, which are essential for the efficient operation of SIBs. In this investigation, the cellulose separator is coated by a layer of polyvinylidene fluoride polymer, followed by a second layer of $BaTiO_3$ particles impregnated in styrene butadiene rubber polymer. The final lamination is performed by the styrene butadiene rubber in varying concentrations (0.05, 0.75, and 1.0 w/v%). The incorporated polymer matrices improve the flexibility, adhesion and dispersion of the nanoparticles and affinity of the electrolyte to the electrode. The $BaTiO_3$ is a ferroelectric filler improves the conduction mechanism of Na^+ ions, which is also confirmed by the bulk ionic conductivity measurements. Herein, x-ray diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy are employed to verify the structure of the paper separators. The morphology of the paper separators is observed through a field emission scanning electron microscope, which shows the uniform interconnected fibers with the porous structure. The galvanostatic charge-discharge profiles show improved electrochemical performance with the $Na_3V_2(PO_4)_3$ and hard carbon electrodes for 0.75 w/v% SBR content, during full cell cycling. The designed separators with 0.75 w/v% content of styrene butadiene rubber exhibit good capacity retentions of 62 % with nearly 100 % coulombic efficiency when cycled for 200 cycles at 0.5 C rate, compared to the other two separators. Furthermore, these separators demonstrate enhanced ionic conductivity as temperatures increase, providing additional evidence of their excellent thermal stability. Pre- and post-electrochemical impedance spectroscopy measurements show decreased interfacial resistances at 0.75 w/v% styrene butadiene rubber compared to other concentrations.

Further, the electrolyte leakage and flammability poses serious safety concerns in battery industry. Interestingly, Solid-state sodium-ion batteries are promising alternatives for safe, high voltage and high-density batteries. In this direction, the liquid electrolytes are replaced by the composite polymer solid electrolytes, also known as quasi-solid electrolytes. Here, the polymer matrix comprises of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) and polypropylene carbonate (PPC) bipolymers (8:2), which possess high dielectric constant, prominent mechanical strength, high thermal stability and the great flexibility. The Na-ions move across the polymer matrices, while ceramic particles ($Na_{1+x}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$ (x=2 for NZSP)) are impregnated to improve the polymer–ceramic interactions and electrode/electrolyte interface to withstand the volume changes upon cycling. The high-temperature sintering at 1100°C prepares NZSP inorganic material to have sufficient conductivity for ion transport. Furthermore, to provide additional Na^+ ion pathways and enhance ionic conductivity, ionic liquids (N-propyl-N-methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide, N-propyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl), 1-Ethyl-1-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide) and organic solvent (Succininotrile) are employed as plasticizers in above polymer-ceramic complex. The effect of the plasticizers on the NVPF cathode in half-cell configurations is studied using X-ray diffraction, infrared spectroscopy, cross section field emission scanning electron microscopy and electrochemical measurements. Interestingly, these composite polymer electrolytes are stable up to 4.5 V, as confirmed from the linear sweep voltammetry measurements. It was found that 1-Ethyl-1-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide ionic liquid showed the best performance in comparison to other plasticizers, owing to its high ionic conductivity and excellent stability and capacity retention after 100 cycles at 0.5 C.

Overall, a systematic investigation of the polyanionic cathodes, paper separators and composite solid electrolytes has been conducted in the present thesis. The design and optimization of the structural properties of the proposed materials in combination with the physical and electrochemical property correlation in sodium-ion cells has led to the identification of novel high voltage cathode materials with superior electrochemical performance. The development of solid state electrolytes with the polyanionic cathodes is expected to provide a pathway for the safe, low cost, long cycle life and high energy density batteries for large-scale stationary applications. Notably, the comprehensive study of cathodes, separators and electrolytes can be employed to further engineer and grab a better understanding of the physical and electrochemical properties for efficient battery performance.

सारांश

सतत् और कुशल ऊर्जा भंडारण उपकरण बढ़ती वैश्विक ऊर्जा मांग को पूरा करने के लिए अत्यंत आवश्यक हैं। इस संदर्भ में, सोडियम आयन बैटरियाँ (SIBs) ऊर्जा भंडारण क्षेत्र में एक प्रमुख तकनीक के रूप में उभरी हैं, जिसका श्रेय आवश्यक कच्चे माल की प्रचुरता, व्यापक उपलब्धता और किफायती लागत को जाता है। हाल के वर्षों में, लिथियम बैटरी तकनीक के समान अंतनिवेश रसायन और संरचनात्मक गुणों को ध्यान में रखते हुए, सोडियम-आधारित इलेक्ट्रोड सामग्री और इलेक्ट्रोलाइट्स के विकास पर काफी शोध किया जा रहा है। हालाँकि, उच्च ऊर्जा घनत्व वाले इलेक्ट्रोड्स की खोज, जो लंबी चक्र जीवन और उत्कृष्ट दर क्षमता प्रदान करें, चुनौतीपूर्ण बनी हुई है, क्योंकि सोडियम आयन का आयनिक त्रिज्या (1.02 Å) लिथियम (0.76 Å) की तुलना में बड़ा होता है। अतः SIBs का बड़े पैमाने पर उत्पादन उन्हें व्यावसायिक उपयोग में लाने के लिए आवश्यक है, जिसमें उच्च ऊर्जा घनत्व प्राप्त करने हेतु कैथोड सामग्रियों की संरचनात्मक और विद्युत-रासायनिक स्थिरता प्रमुख भूमिका निभाती है। हाल ही में, बहु ऋणायनिक यौगिकों को संभावित विकल्पों के रूप में परीक्षण किया गया है क्योंकि इनमें उच्च तापीय एवं रासायनिक स्थिरता, उच्च रिडॉक्स विभव और समृद्ध संरचनात्मक विविधता विद्यमान है। प्रस्तुत शोधकार्य का मुख्य उद्देश्य SIBs के लिए फॉस्फेट आधारित , बहु ऋणायनिक कैथोड्स के भौतिक और विद्युत रासायनिक प्रदर्शन की विस्तृत जाँच करना है।

इस संदर्भ में, $Na_3V_2(PO_4)_3$, जिसे सोडियम आयन सुपरआयोनिक कंडक्टर (NASICON) के रूप में भी जाना जाता है, आधारित पॉलीऐनायोनिक यौगिकों को सोडियम-आयन बैटरियों में उपयुक्त कैथोड सामग्री के रूप में व्यापक रूप से खोजा गया है। इसका कारण इसका त्रि-आयामी उद्घाटित संरचना है, जो सोडियम आयनों की एक विस्तृत सीमा को समाहित कर सकता है और उच्च आयनिक चालकता के साथ-साथ उत्कृष्ट संरचनात्मक स्थिरता प्रदान करता है। हालांकि, कमज़ोर विद्युतकणीय चालकता के कारण, ये दर क्षमता और चक्र स्थिरता के दृष्टिकोण से व्यावहारिक अनुप्रयोगों में कमजोर प्रमाणित होती हैं। इसलिए, $Na_3V_{2-x}Co_x(PO_4)3/C$ (जहाँ x =0-0.15) कैथोड सामग्री में V स्थान पर Co प्रतिस्थापन का विद्युत-रासायनिक प्रदर्शन और आपेक्षिकीय गतिकी पर क्या प्रभाव पड़ता है, इसका अध्ययन किया गया है। सभी नमूनों की एक्स-रे विवर्तन प्रतिरूप की रीटवेल्ड परिष्करण, रमन विवर्तन वर्णक्रमिकी, ट्रांसमिशन इलेक्ट्रॉन माइक्रोस्कोपी आदि तकनीकों से संरचनात्मक जांच की गई। दिलचस्प रूप से, 10 C दर पर 80 mAh g^{-1} की विशिष्ट क्षमता दर्ज की गई, जिसमें 500 चक्रों के बाद लगभग 92% क्षमता प्रतिधारण और 1500 चक्रों के बाद 79.5% क्षमता प्रतिधारण रहा, और यह लगभग 100% कुलॉम्बिक दक्षता के साथ प्राप्त हुआ। गैल्वेनोस्टैटिक इंटरमिटेंट टाइट्रेशन तकनीक (GITT) और साइक्लिक वोल्टामेट्री (CV) के माध्यम से निकाले गए विसरण गुणांक के मान 10^{-9}–10^{-11} सेमी²/सेकंड की सीमा में पाए गए। पश्च-परीक्षण अध्ययन से यह पता चला कि 10 C धारा घनत्व पर 500 चक्रों के बाद भी सामग्री की संरचना और आकार में उत्कृष्ट स्थिरता बनी रहती है।

इसके अतिरिक्त, $Na_3V_2(PO_4)_3$ में एक PO_4^{3-} समूह को तीन F आयनों से प्रतिस्थापित किया गया है ताकि प्रचालन वोल्टेज को इंडक्टिव प्रभाव के कारण बढ़ाया जा सके। $Na_3V_{2-x}Ni_x(PO_4)_2F_3/C$ (x = 0-0.07) कैथोड्स

की भंडारण प्रक्रिया और विसरण गतिकी को विद्युत रासायनिक इम्पीडेंस स्पेक्ट्रोस्कोपी (EIS), GITT, और CV मापन के माध्यम से जांचा गया है। सभी नमूनों को सरल pH-असिस्टेड सॉल-जेल विधि से तैयार किया गया और ये $P4_2/mnm$ क्रिस्टल संरचना में स्फटिकीकृत हुए। $x = 0.05$ के निकेल (Ni) का अनुकूल सम्मिश्रण के साथ 0.1 C और 10 C दरों पर क्रमशः 119 और 100 mAh g^{-1} की उच्च विशिष्ट क्षमताएँ प्राप्त हुईं। इसके अतिरिक्त, 10 C दर पर 2000 चक्रों के बाद 78% क्षमता प्रतिधारण और लगभग 100% कुलॉम्बिक दक्षता प्राप्त हुई। CV और GITT के विस्तृत विश्लेषण से स्पष्ट विसरण गुणांक के मान 10^{-9}-10^{-10} सेमी²/सेकंड की सीमा में पाए गए। साथ ही, हमने ऑपेरैंडो एक्स-रे विवर्तन और इन-सिटू सिन्क्रोट्रॉन-आधारित ट्रांसमिशन एक्स-रे माइक्रोस्कोपी के माध्यम से चार्जिंग और डिस्चार्जिंग के दौरान की संरचनात्मक एवं रूपात्मक परिवर्तनों का अध्ययन किया। इसके अतिरिक्त, स्थिरता की कार्यविधि को समझने तथा ध्रुवण के सटीक मान प्राप्त करने हेतु, EIS डेटा के आधार पर विश्रांति समय वितरण (DRT) का विश्लेषण किया गया। इन सभी अध्ययनों से यह ज्ञात हुआ कि लंबे चक्रों के बाद भी सामग्री की संरचना और आकार में स्थिरता बनी रहती है।

इसके अतिरिक्त, सेलुलोज़-आधारित पेपर सेपरेटरों का उपयोग SIBs में पारंपरिक सेपरेटरों के एक व्यावहारिक और किफायती विकल्प के रूप में किया जा रहा है। इन सेपरेटरों में सततता, मापनीयता, सुरक्षा और कम लागत जैसे गुण विद्यमान होते हैं, जो इन्हें ऊर्जा भंडारण के लिए उपयुक्त बनाते हैं। ये पेपर-आधारित बहुपरत सेपरेटर उत्कृष्ट इलेक्ट्रोलाइट अवशोषण क्षमता, उच्च तापीय स्थिरता और बेहतर आयनिक चालकता प्रदान करते हैं, जो SIBs के कुशल संचालन हेतु आवश्यक हैं। अध्ययन के अंतर्गत, सेलुलोज़ सेपरेटर की सतह पर सबसे पहले पॉलीविनिलिडीन फ्लोराइड (PVDF) की परत चढ़ाई गई, जिसके पश्चात स्टाइरीन-ब्यूटाडीन रबर (SBR) पॉलीमर में मिश्रित $BaTiO_3$ कणों की दूसरी परत लगाई गई। अंतिम लेमिनेशन स्टाइरीन-ब्यूटाडीन रबर की विभिन्न सांद्रताओं (0.05%, 0.75%, और 1.0% w/v) से किया गया। इस बहुपरत संरचना के परिणामस्वरूप सेपरेटर में बेहतर लचीलापन, चिपकाव क्षमता, नैनोकणों का सम्यक् वितरण तथा इलेक्ट्रोलाइट के प्रति इलेक्ट्रोड का आकर्षण बढ़ा। $BaTiO_3$, एक फेरोइलेक्ट्रिक भराव के रूप में, Na^+ आयनों के प्रवाह तंत्र को सशक्त करता है, जिसकी पुष्टि थोक आयनिक चालकता मापनों द्वारा की गई। X-ray विवर्तन (XRD) और फूरियर ट्रांसफॉर्म इन्फ्रारेड स्पेक्ट्रोस्कोपी (FTIR) के माध्यम से सेपरेटर की संरचना की पुष्टि की गई, जबकि फील्ड एमिशन स्कैनिंग इलेक्ट्रॉन माइक्रोस्कोपी (FESEM) से यह ज्ञात हुआ कि इन सेपरेटरों में एकसमान तंतुजाल और छिद्रयुक्त संरचना विद्यमान है। गैल्वेनोस्टैटिक चार्ज-डिस्चार्ज परीक्षणों में 0.75% SBR सामग्री वाले सेपरेटर ने $Na_3V_2(PO_4)_3$ और हार्ड कार्बन इलेक्ट्रोड्स के साथ पूर्ण-सेल साइक्लिंग के दौरान अत्युत्तम इलेक्ट्रोकेमिकल प्रदर्शन दिखाया। इस संयोजन ने 0.5 C दर पर 200 चक्रों के पश्चात् 62% क्षमता प्रतिधारण और लगभग 100% कुलॉम्बिक दक्षता प्रदर्शित की, जो अन्य दोनों सेपरेटरों की तुलना में श्रेष्ठ रही। साथ ही, तापमान में वृद्धि के साथ इन सेपरेटरों की आयनिक चालकता में भी सुधार देखा गया, जो इनकी उच्च तापीय स्थिरता को सिद्ध करता है। EIS के पूर्व व पश्च परीक्षणों से यह ज्ञात हुआ कि 0.75% SBR सामग्री पर अंतरापृष्ठीय प्रतिरोध न्यूनतम होता है।

ठोस द्रवावस्था वाली SIBs उच्च वोल्टेज और घनत्व के साथ एक सुरक्षित विकल्प प्रदान करती हैं। इस दिशा में, तरल इलेक्ट्रोलाइट्स के स्थान पर क्वासी-सॉलिड या कॉम्पोज़िट पॉलीमर ठोस इलेक्ट्रोलाइट्स का उपयोग किया गया है। इस पॉलीमर मैट्रिक्स में पॉली(विनाइलिडीन फ्लोराइड-को-हेक्साफ्लोरोप्रोपिलीन (PVDF-HFP) और पॉलीप्रोपिलीन कार्बोनेट (PPC) (8:2 अनुपात में) सम्मिलित हैं, जो उच्च डायलेक्ट्रिक स्थिरांक, यांत्रिक दृढ़ता, तापीय स्थिरता और लचीलापन प्रदान करते हैं। Na^+ आयनों का संचरण इस पॉलीमर संरचना के मध्य से होता है, जबकि $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ (x = 2, NZSP) जैसे सिरेमिक कणों को सम्मिलित कर पॉलीमर-सिरेमिक की पारस्परिक क्रिया और इलेक्ट्रोड/इलेक्ट्रोलाइट अंतरापृष्ठ को सुदृढ़ किया गया है, जिससे चक्रों के दौरान उत्पन्न आयतन परिवर्तन को सहन किया जा सके। 1100°C पर सिन्टरिंग प्रक्रिया द्वारा NZSP का निर्माण कर उसमें आयनिक संचरण के लिए पर्याप्त चालकता प्राप्त की गई। Na^+ आयनों के वैकल्पिक मार्गों की उपलब्धता तथा चालकता में वृद्धि हेतु आयनिक तरल पदार्थों का प्लास्टिसाइज़र के रूप में उपयोग किया गया, जिनमें N-प्रोपाइल-N-मेथाइलपाइरोलिडिनियम बिस(फ्लोरोसल्फोनिल)इमाइड), N-प्रोपाइल-N-मेथाइलपाइरोलिडिनियम बिस(ट्राइफ्लोरोमीथेनसल्फोनिल), 1-एथाइल-1-मेथाइलइमिडाजोलियम बिस(फ्लोरोसल्फोनिल)इमाइड), तथा एक कार्बनिक विलायक-सक्सिनिट्राइल सम्मिलित हैं। इन प्लास्टिसाइज़रों के NVPF कैथोड पर प्रभाव का मूल्यांकन XRD, FTIR, FESEM तथा विद्युत-रासायनिक परीक्षणों के माध्यम से किया गया। रेखीय स्वीप वोल्टमेट्री द्वारा यह प्रमाणित हुआ कि ये संयोजित पॉलीमर इलेक्ट्रोलाइट्स 4.5 वोल्ट तक विद्युत रूप से स्थिर रहते हैं। विशेष रूप से, 1-एथाइल-1-मेथाइलइमिडाजोलियम बिस(फ्लोरोसल्फोनिल) इमाइड ने सर्वश्रेष्ठ प्रदर्शन किया, क्योंकि इस तरल में उच्च आयनिक चालकता, उत्कृष्ट संरचनात्मक स्थिरता, तथा 100 चक्रों के उपरांत 0.5 C की दर पर विशिष्ट क्षमता का प्रभावी प्रतिधारण दर्ज किया गया।

समग्र रूप से, इस शोधकार्य में बहु-ऋणायनिक कैथोड, सेलुलोज़ आधारित पेपर सेपरेटर तथा संयोजित ठोस इलेक्ट्रोलाइट्स का गहन एवं व्यवस्थित परीक्षण किया गया। प्रस्तुत सामग्रियों की संरचनात्मक रूपरेखा के डिज़ाइन व अनुकूलन और उनके भौतिक व वैद्युत-रासायनिक गुणों के अंतर्संबंधों का विश्लेषण करते हुए उच्च विभव वाले नवीन कैथोड्स की पहचान की गई, जिनमें उत्कृष्ट इलेक्ट्रोकेमिकल प्रदर्शन क्षमता है। ठोस द्रवावस्था वाले इलेक्ट्रोलाइट्स के साथ इन कैथोड्स का संयोजन, विशेष रूप से स्थिर ऊर्जा आवश्यकताओं हेतु, सुरक्षित, सस्ती, दीर्घकालिक और उच्च ऊर्जा घनत्व वाली बैटरियों के विकास हेतु एक संभावनाशील मार्ग प्रशस्त करता है। यह समग्र अध्ययन बैटरी प्रणालियों की अभिकल्पना, अनुकूलन तथा गुणात्मक सुधार के लिए अत्यंत उपयोगी सिद्ध हो सकता है।

Contents

List of Figures

List of Tables