

УДК 541.136+546.33+544.463+541.138

DOI: 10.15372/ChUR2021311

Перспективные катодные материалы для натрий-ионных аккумуляторов

Н. В. КОСОВА, Д. О. СЕМЫКИНА

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Новосибирск (Россия)*

E-mail: kosova@solid.nsc.ru

(Поступила 16.02.21; после доработки 23.03.21)

Аннотация

Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) – ближайшая альтернатива литий-ионным аккумуляторам (ЛИА) для стационарных устройств хранения энергии. Однако в настоящий момент они уступают ЛИА по плотности энергии из-за более низкой эффективности натрийсодержащих электродных материалов, что стимулирует появление новых разработок в этой области. В обзоре приведены примеры некоторых перспективных натрийсодержащих катодных материалов, полученных механохимически стимулированным твердофазным синтезом. Показано, что данный подход является энерго- и экоэффективным методом синтеза однофазных, наноструктурированных натрийсодержащих катодных материалов. Повышение их электронной проводимости достигается путем модифицирования поверхности электропроводящим углеродом на стадии синтеза. Комплексом современных физико-химических методов изучены их кристаллическая и локальная структура, морфология и электрохимические свойства при циклировании как в Na-, так и в Li-электрохимических ячейках. Проведено сравнение удельной энергии с известными литийсодержащими катодными материалами.

Ключевые слова: натрий-ионные аккумуляторы, натрийсодержащие катодные материалы, механическая активация

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы остро встает вопрос о замене литий-ионных электрохимических систем, которые сегодня находят широкое применение, на натрий-ионные. Это позволит снять проблемы нехватки лития на Земле и высокой стоимости материалов на его основе. Наиболее перспективное применение натрий-ионных аккумуляторов (НИА) – крупногабаритные стационарные накопители энергии, где решающее значение приобретают доступность сырья и его невысокая стоимость, высокий ресурс и пожаробезопасность [1–4]. Натрий имеет схожие с литием физико-химические характеристики, однако он более распространен в природе, а его стоимость значительно ниже. В то же время НИА отличаются более низкими эффективностью

электродных материалов и плотностью энергии, чем литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), поскольку окислительно-восстановительный потенциал пары Na^+/Na (–2.71 В относительно стандартного водородного электрода) на 0.3 В выше потенциала пары Li^+/Li , а молярная масса больше.

Одним из основных элементов аккумулятора, определяющих его характеристики, является материал положительных электродов (катодов). Перспективным классом катодных материалов для НИА считаются полианионные соединения. Соединения данного класса обладают преимущественно каркасной структурой, благодаря которой в ходе обратимой (де)интеркаляции ионов натрия наблюдается небольшое изменение объема элементарной ячейки. Это увеличивает их структурную устойчивость при циклировании и,

как следствие, срок службы, а прочная ковалентная связь кислорода с неметаллом в составе аниона гарантирует отсутствие выделения O_2 , тем самым повышая их эксплуатационную безопасность.

Изначально поиск электродных материалов для НИА велся по принципу аналогии с известными литиевыми катодными материалами. Однако вскоре стало понятно, что они отличаются по составу, структуре и электрохимическим характеристикам. В табл. 1 приведены сравнительные характеристики схожих по составу литиевых и натриевых катодных материалов. Видно, что для одних и тех же соединений лития и натрия наблюдаются различия в структуре и рабочем напряжении [5–19]. Так, например, $NaFePO_4$ – аналог $LiFePO_4$ со структурой оливина, широко распространенного катодного материала для ЛИА, – напрямую может быть получен только в форме марицита, в котором отсутствуют каналы для диффузии ионов натрия и, как следствие, не наблюдается электрохимической активности [12]. $NaFePO_4$ со структурой оливина получают из $LiFePO_4$ путем химического Li/Na-ионного обмена [13]. Таворитоподобный фторид-фосфат ванадия(III)-лития $LiVPO_4F$ – перспективный катодный материал для ЛИА [10], при этом его натриевое производное – фторид-фосфат ванадия(III)-натрия $NaVPO_4F$ – является метастабильным (может быть получено только в неравновесных условиях) и не проявляет электрохимической активности [17]. С другой стороны, отличный по составу и структуре фторид-фосфат $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ получают прямым твердофазным синтезом; на данный момент он считается одним из наиболее близких к коммерциализации катодных материалов для НИА [18].

Натрийсодержащие катодные материалы, синтез которых, как правило, более простой, чем литийсодержащих, можно рассматривать как матрицы для обратимой интеркаляции ионов Li^+ . Кроме того, смешанные Li/Na-материалы в ряде случаев могут обладать другой, более устойчивой кристаллической структурой с увеличенными по размеру диффузионными каналами за счет присутствия более крупных ионов Na^+ , что способствует ускорению процессов (де)интеркаляции и, как результат, улучшению мощностных характеристик. Получение таких материалов проводят двумя путями: либо натрийсодержащие катодные материалы подвергаются предварительному электрохимическому десодиированию (извлечению натрия), а их последующее циклирование осуществляется в Li-

ТАБЛИЦА 1

Характеристики литиевых полианионных катодных материалов в сравнении с натриевыми производными

Li-производное	ППС	$U_{ср}$, В	Q , (мА·ч)/г	Метод синтеза	Ссылка	Na-производное	ППС	U , В	Q , мАч/г	Метод синтеза	Ссылка
$LiFePO_4$ (оливин)	$Pnma$	3.4	169	ТФ	[5]	$NaFePO_4$ (марицит)	$Pnmb$	–	–	ТФ	[12]
$Li_2FeP_2O_7$	$P2_1$	3.5	110	ТФ	[6]	* $NaFePO_4$ (оливин)	$Pnma$	2.9	154	Li/Na обмен	[13]
$LiFePO_4F$	$P-1$	3.0	152	ТФ	[7]	$Na_2FeP_2O_7$	$P-1$	3.0	90	ТФ	[14]
* Li_2FePO_4F	$P-1$	3.0	152	Э/х		Na_3FePO_4F	$Pnmb$	3.0	124	ТФ	[12]
$Li_9Fe_3(PO_4)_2(P_2O_7)_3$	$P-3c$	2.75	85	Золь-гель	[8]	$Na_4Fe_3(PO_4)_2P_2O_7$	$Pn2_1a$	2.9/3.2	127	ТФ	[15]
$Li_9V_3(PO_4)_2(P_2O_7)_3$	$P-3c$	3.8/4.5	174	ТФ	[9]	$Na_7V_4PO_4(P_2O_7)_4$	$P-42_1c$	3.9	93	ТФ	[16]
$LiVPO_4F$	$P-1$	4.1	156	ТФ	[10]	$NaVPO_4F$	$C2/c P4_2/mmm$	–	–	Закалка	[17]
						$Na_3V_2(PO_4)_2F_3$		3.9	128	ТФ	[18]
$Li_3V_2(PO_4)_3$	$P2_1/n$	3.6/3.7/4.1/4.4	133	ТФ	[11]	$Na_3V_2(PO_4)_3$	$R-3$	3.4	118	ТФ	[19]

Примечания. ТФ – твердофазный, ГТ – гидротермальный, Э/х – электрохимическая интеркаляция.

* Соединение не может быть получено прямым синтезом.

ячейке; либо изначально осуществляют синтез смешанных Li/Na-соединений, например, твердофазным путем.

В данном обзоре приведены примеры некоторых перспективных натрийсодержащих катодных материалов, полученных механохимически стимулированным твердофазным синтезом. Комплексом современных физико-химических методов изучены их кристаллическая и локальная структура, морфология и электрохимические свойства при циклировании как в Na-, так и в Li-электрохимических ячейках.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катодных материалов осуществляли механохимически стимулированным твердофазным способом. Предварительную механическую активацию (МА) проводили в высокоэнергетической планетарной мельнице АГО-2 (900 мин⁻¹) в стальных барабанах со стальными шарами. Массовое соотношение порошка к шарам составляло 1 : 40. Отжиг механоактивированных смесей осуществляли в токе аргона.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов проводили с помощью дифрактометра D8 Advance (Bruker, Германия) при CuK_α-излучении ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.5445 \text{ \AA}$). Для уточнения структур по данным РФА использовали пакеты программного обеспечения GSAS и TOPAS. Размер и морфологию частиц исследовали методом сканирующей электронной (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа S3400N (Hitachi, Япония) и просвечивающего электронного микроскопа JEM-220FS (JEOL, Япония) с разрешением 0.1 нм. Мессбауэровские спектры снимали с помощью спектрометра NP 255/610 (Венгрия) с Co⁵⁷ γ -излучением при комнатной температуре, а инфракрасные спектры (ИК) – с помощью спектрометра Tensor 27 (Bruker, Германия) в интервале 200–4000 см⁻¹. Термический анализ (ДТА) проводили с использованием термоанализатора STA 449 F/1/1JUPITER (Netzsch, Германия), химический анализ – посредством энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), используя приставку UltraDry EDS.

Для электрохимического тестирования готовили катодные массы, состоящие из 75 мас. % активной составляющей, 20 мас. % проводящего углерода Super P и 5 мас. % связующего PVDF/NMP. Рабочие электроды получали путем нанесения суспензии на алюминиевую фольгу и

высушивания при 100 °С в вакууме. Плотность приготовленных образцов составляла 2–3 мг/см², диаметр электрода 10 мм. В качестве анода использовали натриевую или литиевую фольгу, в качестве электролита – раствор 1 М NaPF₆ (LiPF₆) в смеси этиленкарбоната и пропиленкарбоната (диметилкарбоната) (1 : 1), а в качестве сепаратора – стекловолоконный фильтр Grade GF/C, Whatman. Электрохимические ячейки собирали в аргоновом боксе. Циклирование образцов проводили на установке Biologic BCS 805 в гальваностатическом режиме как в Na-, так и в Li-электрохимических ячейках.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Фторид-фосфат железа(II)-натрия Na₂FePO₄F

В 2007 г. в качестве нового класса соединений для НИА были предложены фторид-фосфаты *d*-металлов и натрия Na₂MPO₄F (M = Fe, Mn, Co, Ni). Теоретически данные материалы могут извлекать до двух ионов натрия с участием двух электронов *d*-металла на формульную единицу (например, при повышенных температурах [20]), что должно обеспечить высокую теоретическую удельную разрядную емкость (>240 (мА · ч)/г). Кроме того, структура Na₂MPO₄F характеризуется небольшим изменением объема элементарной ячейки при заряде-разряде, что положительно сказывается на устойчивости катода при циклировании вследствие отсутствия механических напряжений. Данные материалы обладают двумерными – 2D (Na₂FePO₄F, Na₂CoPO₄F), и трехмерными – 3D (Na₂MnPO₄F), каналами для транспорта ионов щелочных металлов, что способствует интеркаляции-деинтеркаляции при высоких скоростях. Недостатком данных материалов является низкая электронная проводимость и ионная диффузия [20]. Электропроводность Na₂MPO₄F можно повысить, если получать их в наноразмерном состоянии, а также путем создания высокопроводящего углеродного покрытия и/или допирования.

Наиболее перспективным из семейства Na₂MPO₄F считается фторид-фосфат железа(II)-натрия Na₂FePO₄F [12]. Он характеризуется орторомбической структурой с пространственной группой (пр. гр.) *Pbcn*, высокими рабочим напряжением (3.0 В) и теоретической удельной емкостью (124 (мА · ч)/г на 1 электрон). Материал способен циклировать как в

ячейке с натриевым анодом и натриевым электролитом, так и в ячейке с литиевым анодом и литиевым электролитом.

В данной работе проводили двухступенчатый синтез $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ по реакциям

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{C} + 2\text{NaHCO}_3 + 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \rightarrow 2\text{NaFePO}_4 + 4\text{NH}_3 + 2\text{CO}_2 + \text{CO} + 4\text{H}_2\text{O} \quad (1)$$

$$\text{NaFePO}_4 + \text{NaF} \rightarrow \text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F} \quad (2)$$

Реакционные смеси (1) и (2) подвергали предварительной МА в течение 10 мин и последующему отжигу в течение 1 ч при температурах 650 и 600 °С соответственно. Столь непродолжительная МА способствует диспергированию и тонкому смешению реагентов, резко отличающихся размерами частиц (рис. 1). Кроме того, присутствие углерода в реакционной смеси предотвращает рост частиц продукта в процессе последующего отжига. Согласно СЭМ, конечный продукт $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ представляет собой наноструктурированный материал со средним размером частиц 200–300 нм (см. рис. 1).

По данным РФА, продуктом реакции (1) является однофазный NaFePO_4 со структурой марицита (пр. гр. *Pmnb*). Методом высокотемпературного РФА нами исследованы процессы фазообразования при нагревании смеси (2) от 25 до 700 °С [12]. Установлено, что с увеличением температуры до 500 °С интенсивность рефлексов конечного продукта $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ постепенно возрастает, а с дальнейшим ростом температуры обработки начинает уменьшаться. При 700 °С наблюдается исчезновение рефлексов фазы $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ и появление дополнительных рефлексов, что свидетельствует о разложении $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ на Na_3PO_4 , Fe_3O_4 , $\text{Na}_{0.11}\text{FeF}_3$, $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Во избежание разложения продукта последующий синтез проводили при температуре 600 °С.

По данным РФА, после отжига в аргоне при 600 °С конечный продукт является однофазным $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (рис. 2, а). В структуре $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ существуют две кристаллографические позиции натрия: Na1 и Na2. Позиция Na1 окружена четырьмя ионами кислорода (расстояния Na–O составляют от 2.30 до 2.47 Å) и двумя ионами фтора (расстояния Na–F составляют от 2.29 до 2.48 Å). Позиция Na2 имеет четыре кислородных лиганда со связями Na–O, варьирующимися от 2.19 до 2.59 Å, и два фторидных лиганда с расстояниями 2.34 и 2.36 Å от иона Na. Спектры ядерного гамма-резонанса (ЯГР) $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ хорошо описываются одним дублетом, что указывает на присутствие ионов Fe^{2+} в одной октаэдрической позиции. Значения изомерного сдви-

га (IS) и квадрупольного расщепления (QS) равны 1.23 и 2.19 мм/с соответственно [12].

При циклировании $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ в Na-ячейке наблюдается двухступенчатый зарядно-разрядный профиль при напряжении 3.1 и 2.9 В; разрядная емкость составляет ~120 (мА·ч)/г (рис. 3). При циклировании $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ в Li-ячейке в диапазоне 2.0–4.2 В зарядно-разрядный профиль постепенно изменяется в течение первых четырех циклов, что свидетельствует о протекании ионного обмена Na^+/Li^+ . На первом заряде ионы Na^+ экстрагируются в две стадии при напряжении ~3.2 и ~3.5–3.6 В (рис. 4). Разрядная емкость образца без углеродного покрытия составляет 55 (мА·ч)/г и увеличивается до 103 (мА·ч)/г на четвертом цикле, а для образца с углеродным покрытием емкость равна 81 и 116 (мА·ч)/г соответственно (см. рис. 4). Начиная с пятого цикла, емкость стабилизируется, что косвенно указывает на завершение образования новой фазы в ходе электрохимической реакции. Действительно, по данным РФА и ЭДС, состав образующейся при этом фазы близок к $\text{NaLiFePO}_4\text{F}$ с пр. гр. *Pbcn*.

Проведено исследование возможности синтеза смешанных композиций $\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x\text{FePO}_4\text{F}$ ($0 \leq x \leq 1$) путем механохимически стимулированного твердофазного синтеза с использованием NaFePO_4 , LiFePO_4 , NaF и LiF в качестве исходных реагентов. Установлено, что в системе $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ – $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ образуются три индивидуальных соединения: $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4\text{F}$ и $\text{NaLiFePO}_4\text{F}$, структура которых описывается пр. гр. *Pnma* с 1D-каналами для диффузии ионов щелочных металлов. Все полученные твердофазным синтезом смешанные Na/Li-содержащие соединения электрохимически активны при циклировании в Li-ячейке. Удельная разрядная емкость $\text{NaLiFePO}_4\text{F}$ составляет 115 (мА·ч)/г со средним напряжением 3.3 В.

Пирофосфаты железа-натрия $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$

Пирофосфаты d-металлов и натрия $\text{Na}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ (M = Co, Mn, Ni, Mg) были широко исследованы кристаллографами в течение последних двух десятилетий [6]. Установлено, что они кристаллизуются преимущественно в триклинной симметрии с пространственной группой P1 или P-1. Только в 2012 г. Ямада с соавторами [14] сообщил о перспективных электрохимических свойствах пирофосфата железа-натрия $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$, полученного обычным твердофазным синтезом при 600 °С, и возможности его использования в качестве катодного материала для НИА. Сред-

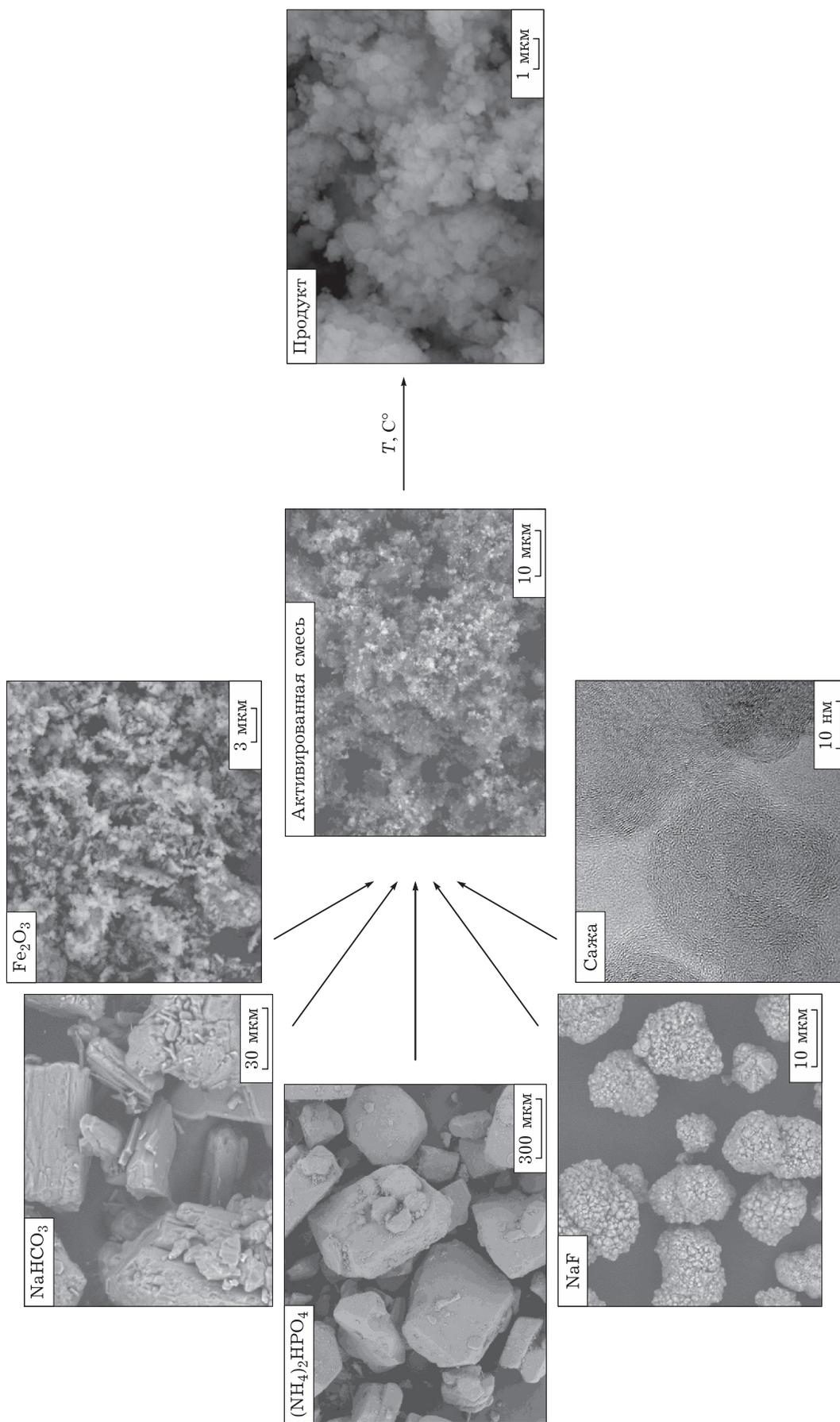


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ исходных реагентов, активированной смеси и конечного продукта Na₂FePO₄F, полученного в результате последующего отжига.

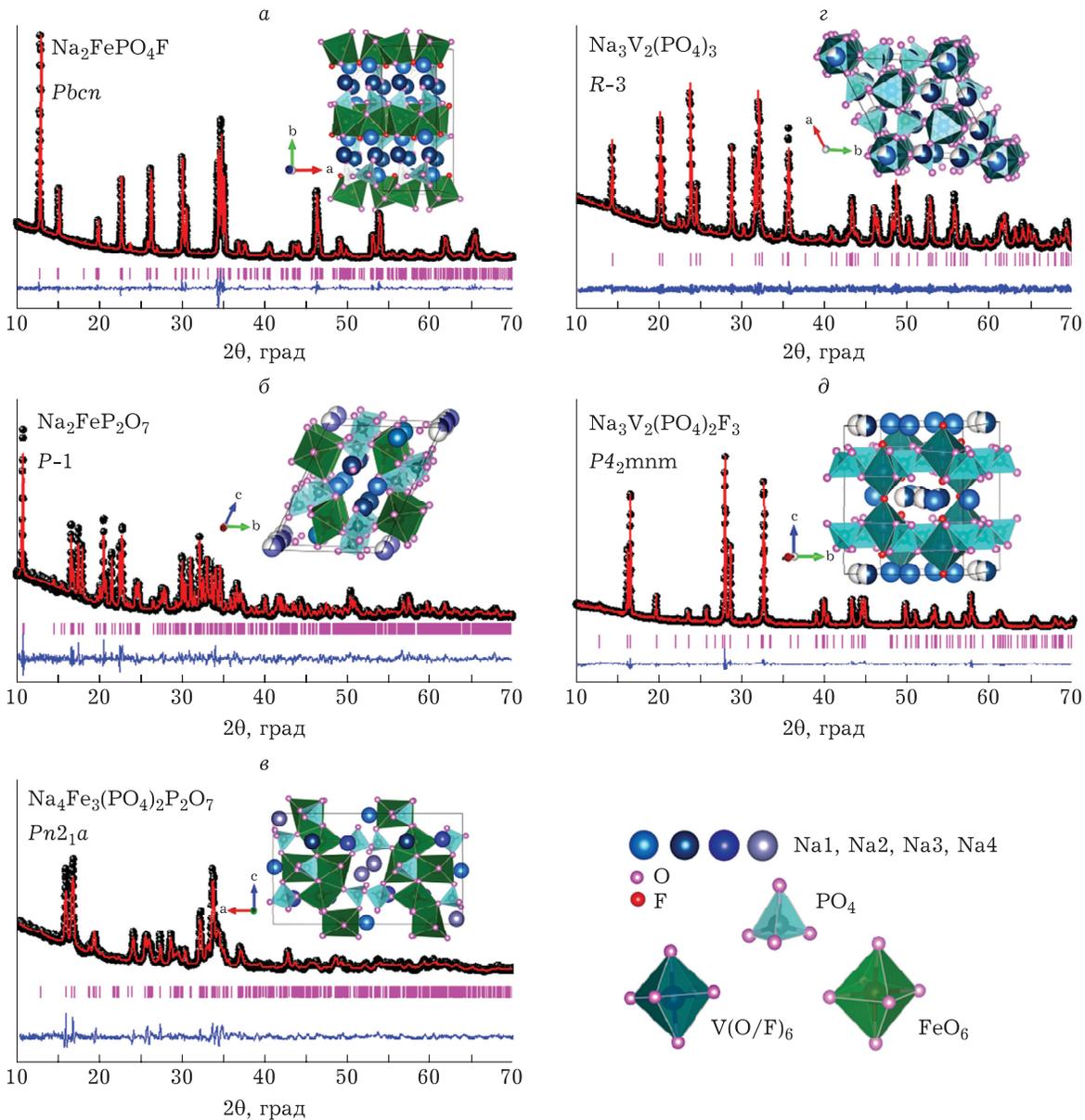


Рис. 2. Дифрактограммы $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (а), $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ (б), $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (в), $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (г) и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (д) после уточнения структур по методу Ритвельда. Условные обозначения: черные точки – экспериментальные дифрактограммы; красные и синие линии – расчетные и разностные кривые соответственно; розовые штрихи – положения рефлексов кристаллических фаз. Во вставках показаны структуры, представленные с использованием координационных полиэдров, обозначенных на легенде внизу справа.

нее рабочее напряжение $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ составляет 3 В относительно Na/Na^+ , а теоретическая емкость – 97 (мА · ч)/г.

При варьировании соотношения Na/Fe в системе $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}_{1+x/2}\text{P}_2\text{O}_7$ может быть синтезировано два разных по составу соединения с $x = 0$ и $x = 0.44$ [21, 22]. Оба соединения имеют триклинную структуру (пр. гр. $P-1$), однако отличаются числом позиций Na . В $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ можно выделить шесть неэквивалентных позиций Na , а в $\text{Na}_{1.56}\text{Fe}_{1.22}\text{P}_2\text{O}_7$ – только четыре. Структура

$\text{Na}_{1.56}\text{Fe}_{1.22}\text{P}_2\text{O}_7$ является более разупорядоченной. Октаэдры FeO_6 и P_2O_7 -группы образуют туннели в направлениях $[100]$, $[-110]$ и $[01-1]$, способствующие легкой и быстрой миграции ионов Na^+ (см. рис. 2, б). Для $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ характерно образование антиструктурных дефектов, в которых ионы Na^+ и Fe^{2+} обмениваются своими позициями. Однако, поскольку ион Na^+ ($r = 1.02 \text{ \AA}$) значительно больше ионов Li^+ ($r = 0.76 \text{ \AA}$) и Fe^{2+} ($r = 0.78 \text{ \AA}$), то антиструктурные дефекты менее выражены для $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$

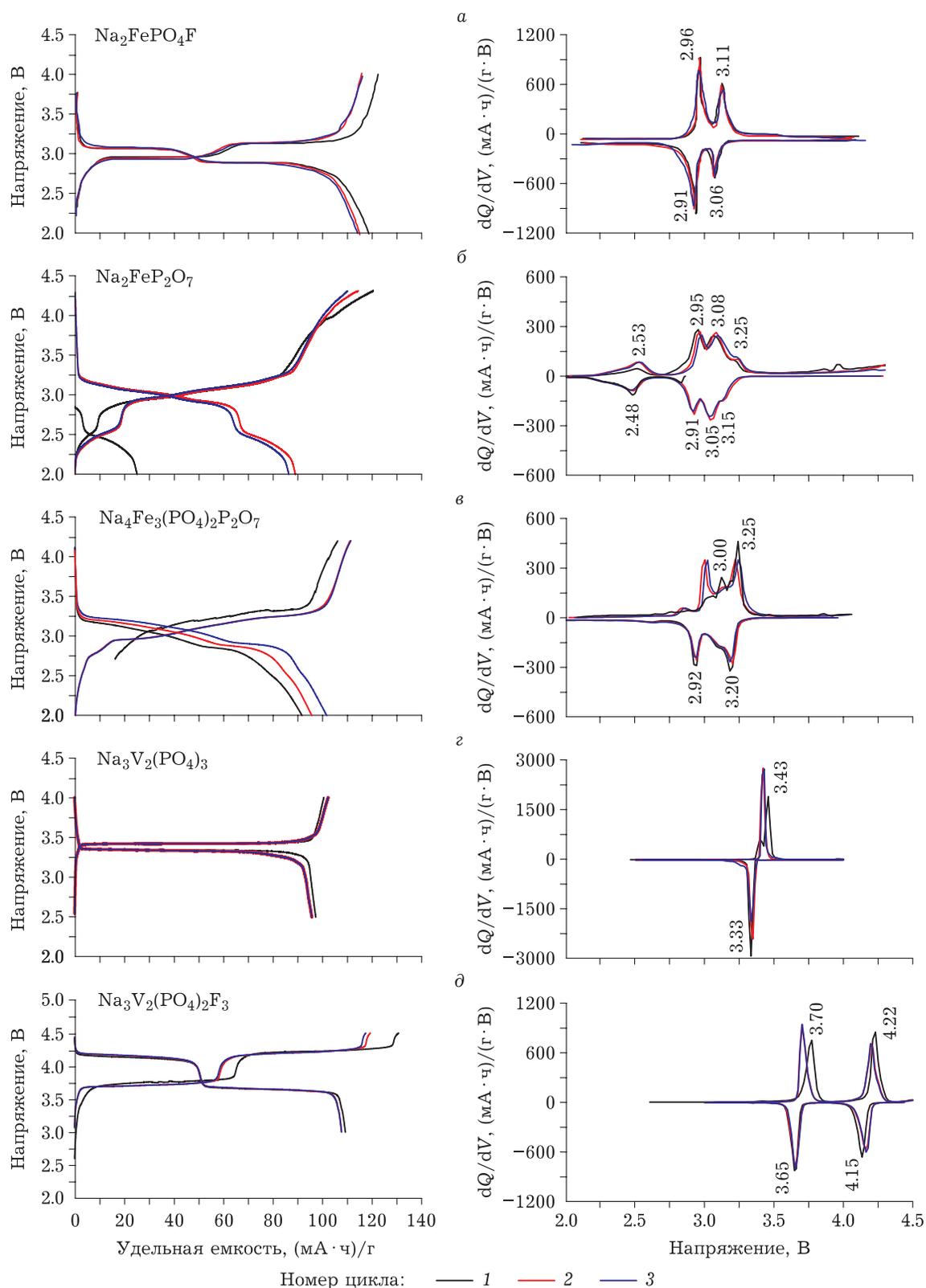


Рис. 3. Зарядно-разрядные кривые $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (а), $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ (б), $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (в), $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (г) и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (д) в Na-ячейках (относительно Na-анода) и соответствующие им зависимости dQ/dU от напряжения.

по сравнению с его литиевым аналогом $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$. Степень беспорядка должна быть температур-

но-зависимой и, следовательно, чувствительной к экспериментальным условиям синтеза. Трех-

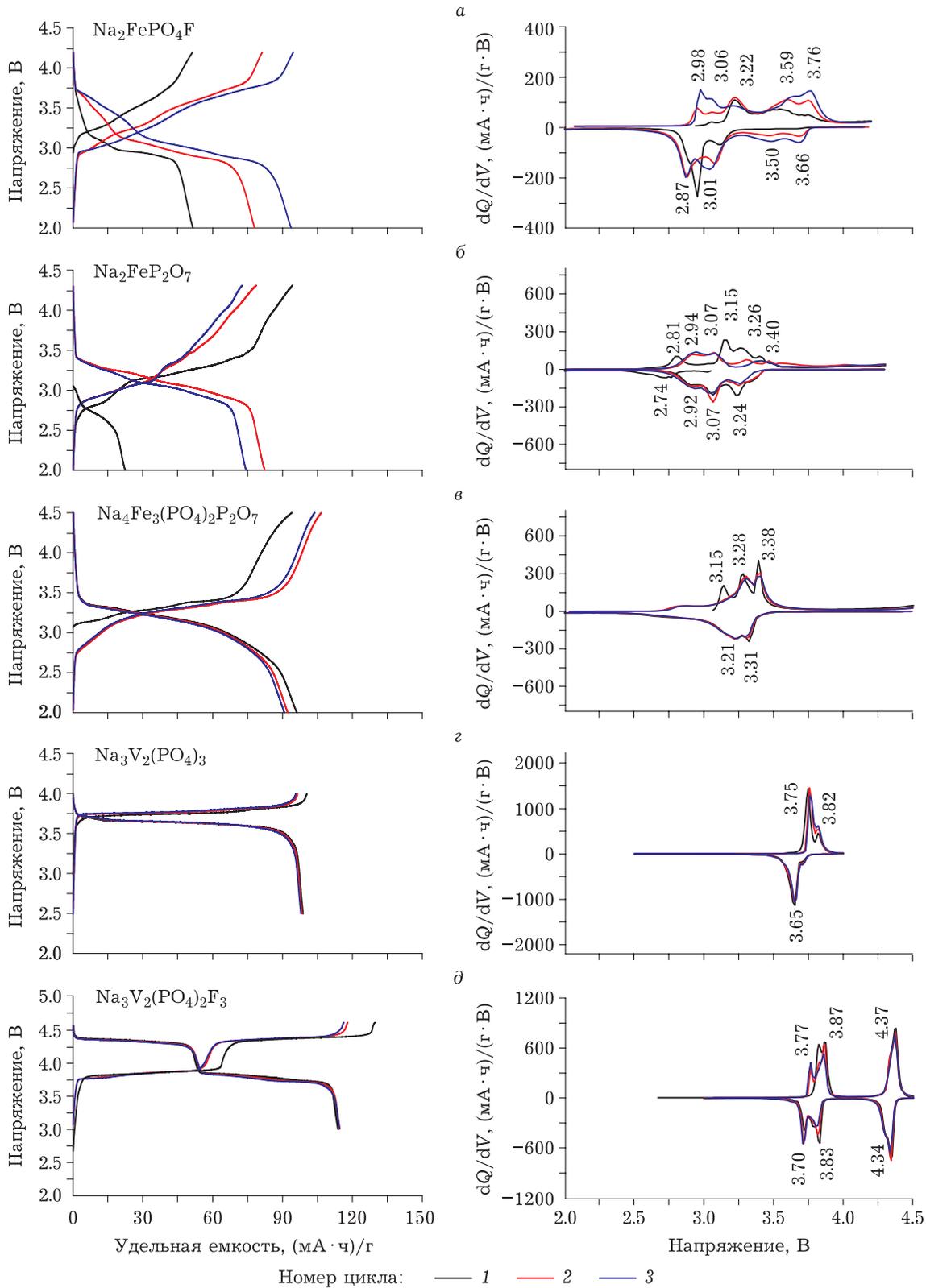


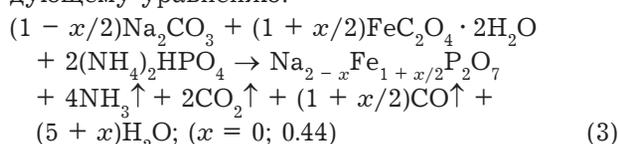
Рис. 4. Зарядно-разрядные кривые $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (а), $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ (б), $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (в), $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (г) и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (д) в Li-ячейках (относительно Li-анода) и соответствующие им зависимости dQ/dU от напряжения.

мерная природа путей миграции щелочных ионов в $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ означает, что антиструктурные де-

фекты в значительно меньшей степени препятствуют его транспортным свойствам, и этот ма-

териал должен обладать хорошими мощностными характеристиками. Хотя пирофосфаты железа-натрия характеризуются высокой чувствительностью к компонентам воздуха, поверхностное окисление материалов может варьироваться в зависимости от морфологии частиц и толщины углеродного слоя.

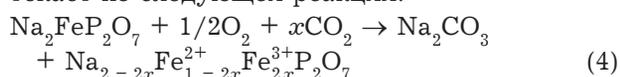
В данной работе пирофосфаты железа-натрия $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_{1.56}\text{Fe}_{1.22}\text{P}_2\text{O}_7$ были получены механохимически стимулированным твердофазным синтезом с использованием стехиометрических смесей Na_2CO_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ в качестве реагентов согласно следующему уравнению:



Для создания углеродного проводящего покрытия в смесь реагентов добавляли 3 мас. % сажи к конечному продукту. Исходную смесь подвергали предварительной МА в течение 5 мин и отжигали при 600 °С в течение 2 ч в токе Ar [21].

По данным РФА, полученные образцы $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_{1.56}\text{Fe}_{1.22}\text{P}_2\text{O}_7$ являются практически однофазными и обладают триклинной структурой (см. рис. 2, б). Согласно СЭМ, образцы состоят из смеси мелких (первичных) частиц со средним размером 300–500 нм и более крупных вторичных частиц микронных размеров, возникающих в результате агломерации первичных частиц [21].

На ИК-спектрах образцов, помимо колебаний пирофосфатных групп, присутствует дополнительная полоса при 1450 см^{-1} , отнесенная к колебаниям группы CO_3^{2-} , что свидетельствует о поверхностной неустойчивости данных материалов к воздушной атмосфере [21]. Полоса имеет более высокую интенсивность в случае $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ по сравнению с $\text{Na}_{1.56}\text{Fe}_{1.22}\text{P}_2\text{O}_7$. Наличие взаимодействия образцов с компонентами воздуха подтверждают и данные мессбауэровской спектроскопии [21]. Помимо основных двух дублетов, относящихся к двум структурным позициям Fe^{2+} , на спектрах ЯГР присутствует дублет, отнесенный к ионам Fe^{3+} . При этом $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ содержит около 23 % Fe^{3+} , а $\text{Na}_{1.56}\text{Fe}_{1.22}\text{P}_2\text{O}_7$ – 7 %, что свидетельствует о большей устойчивости последнего к воздушной атмосфере. Процесс окисления ионов Fe^{2+} протекает по следующей реакции:



Циклирование $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_{1.56}\text{Fe}_{1.22}\text{P}_2\text{O}_7$ проводили в Na-ячейках с Na-анодом и Na-электролитом и в Li-ячейках с Li-анодом и Li-электролитом. На рис. 3, б приведены зарядно-разрядные профили первого и третьего циклов $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ в Na-ячейке со скоростью C/20 (где C/n – плотность тока, при которой материал должен достигнуть теоретической емкости C за n часов) в диапазоне напряжения 2.0–4.3 В. Поскольку образец содержал значительное количество ионов Fe^{3+} , циклирование начинали со стадии разряда (“предразряд”), чтобы восстановить имеющиеся ионы Fe^{3+} до Fe^{2+} . Удельная разрядная емкость составила 25 (мА·ч)/г, что соответствует интеркаляции 26 % дополнительных ионов Na^+ на формульную единицу и хорошо согласуется с количеством ионов Fe^{3+} , установленным методом ЯГР. На последующих циклах наблюдается две области: небольшое плато при 2.5 В и плато при 3.0 В. Напротив, $\text{Na}_{1.56}\text{Fe}_{1.22}\text{P}_2\text{O}_7$ демонстрирует наклонный профиль заряда-разряда, указывающий на протекание однофазной реакции [21]. Удельная разрядная емкость на предразряде составляет 13 (мА·ч)/г. Хотя начальная разрядная емкость $\text{Na}_{1.56}\text{Fe}_{1.22}\text{P}_2\text{O}_7$ (84 (мА·ч)/г, что составляет 72 % его теоретической емкости) меньше, чем у $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ (89 (мА·ч)/г, что составляет 92 % теоретической емкости), он демонстрирует более устойчивое циклирование в дальнейшем [21].

Впервые показано, что данные пирофосфаты проявляют высокую электрохимическую активность и при циклировании в Li-ячейках со средним рабочим напряжением 3.2 В и удельной разрядной емкостью 90 (мА·ч)/г (см. рис. 4). Методами *ex situ* РФА и ЭДС установлено наличие частичного Na/Li-ионного обмена, который завершается на 4–5 циклах и приводит к образованию смешанных Na/Li-пирофосфатов составов $\text{NaLiFeP}_2\text{O}_7$ для $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ и $\text{Na}_{1.2}\text{Li}_{0.36}\text{Fe}_{1.22}\text{P}_2\text{O}_7$ для $\text{Na}_{1.56}\text{Fe}_{1.22}\text{P}_2\text{O}_7$, обладающих триклинной структурой [22].

Ортопирофосфаты железа-натрия

Еще одним примером перспективных натриевых катодных материалов являются смешанные ортопирофосфаты $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (M = Fe, Mn, Co, Ni) [23]. Потенциал окислительно-восстановительной пары $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ в этом семействе возрастает в ряду Fe (3.0 В) < Mn (3.5 В) < Co (4.3 В) < Ni (4.9 В). Данные материалы демонстрируют небольшое изменение объема при циклировании (2–7 %), что предполагает длитель-

ный срок их службы [23]. Наибольший интерес представляют Fe- и Mn-содержащие ортопирофосфаты из-за доступности Fe- и Mn-сырья в окружающей среде. Хотя $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ имеет более высокое среднее рабочее напряжение, чем $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$, он демонстрирует большую деградацию емкости при циклировании. Смешанный ортопирофосфат железа-натрия $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (NFPP) характеризуется самым высоким рабочим напряжением (3.1 В относительно Na/Na^+) среди железо-натрийсодержащих катодных материалов [24]: катодов со структурой оливина NaFePO_4 (2.7 В), аморфного фосфата железа FePO_4 (2.4 В), фторид-фосфата $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ и пирофосфата $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$. Большие тоннели в орторомбической структуре NFPP обеспечивают пути для диффузии ионов Na^+ с низкими активационными барьерами. Три из четырех ионов Na^+ на формульную единицу участвуют в процессах заряда/разряда; теоретическая емкость NFPP равна 127 (мА · ч)/г.

NFPP кристаллизуется в орторомбической структуре с пр. гр. $Pn2_1a$ [24]. Кристаллический каркас NFPP состоит из трехмерной сети бесконечных слоев $[\text{Fe}_3\text{P}_2\text{O}_{13}]_\infty$, параллельных плоскости b -с. Слои $[\text{Fe}_3\text{P}_2\text{O}_{13}]_\infty$ соединены вдоль оси a группами P_2O_7 , за счет чего создаются большие тоннели, обеспечивающие диффузию ионов Na^+ .

NFPP получали механохимически стимулированным твердофазным синтезом. В качестве реагентов использовали стехиометрические количества $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Fe}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ [15]. В смесь реагентов добавляли 3 мас. % сажи к конечному продукту для создания углеродного покрытия. Смесь подвергали кратковременной (5 мин) МА и отжигали при различных температурах от 400 до 600 °С в течение 4 ч в токе Ar. Отожженные смеси затем охлаждали до комнатной температуры с различной скоростью (естественное охлаждение в печи или закалка).

Методами РФА, ИК и мессбауэровской спектроскопии установлено, что NFPP, приготовленный отжигом активированной смеси при 450 °С (NFPP-450), является наиболее однофазным (см. рис. 2, в). При температурах выше 500 °С NFPP в результате термической нестабильности разлагается на NaFePO_4 (марицит) и $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ [15]. Для закаленного образца выход продукта достигает 94 мас. %. Таким образом, NFPP с высокой фазовой однородностью можно получать только в узком диапазоне температур (400–500 °С). Согласно СЭМ, NFPP-450 состоит из частиц субмикронных размеров, а по данным

ПЭМ, средний размер частиц составляет около 100 нм [15].

Образец NFPP-450 проявляет наилучшие электрохимические свойства при циклировании как в Na-, так и в Li-ячейках среди образцов, полученных при других температурах. Рабочее напряжение в Li-ячейке возрастает на 0.2 В по сравнению с Na-ячейкой. Установлено, что при циклировании NFPP в Li-ячейке происходит частичный Na^+/Li^+ -ионный обмен, который приводит к образованию смешанных Na/Li ортопирофосфатов (см. рис. 4). Установлено, что ионы Li^+ являются нестабильными в структуре $\text{Na}_{4-x}\text{Li}_x\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (NLFPP), а оставшиеся ионы Na^+ , напротив, стабилизируют структуру NLFPP в процессе циклирования, в том числе при высоких скоростях. При циклировании в Li-ячейке на стороне катода реализуется совместная (де)интеркаляция ионов Na^+ и Li^+ . Смешанные композиции NLFPP можно рассматривать как перспективные катодные материалы для аккумуляторов с высокими энергетическими и мощностными характеристиками, а также в качестве ионных сит для разделения ионов Na^+ и Li^+ .

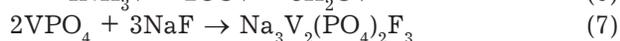
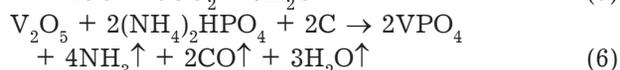
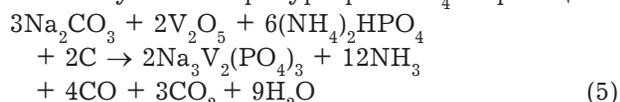
Фосфаты и фторид-фосфаты ванадия(III)-натрия

Фосфат ванадия-натрия $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ относится к насиконоподобным соединениям и обладает высокой ионной проводимостью. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ кристаллизуется в тригональной сингонии с пр. гр. $R\bar{3}$ и имеет устойчивый трехмерный каркас. Последний образован структурными единицами $\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, которые составлены из тетраэдров PO_4 , соединенных вершинами с октаэдрами VO_6 . Среднее рабочее напряжение $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ составляет 3.4 В относительно Na/Na^+ , а теоретическая удельная емкость – 118 (мА · ч)/г. Обратимая интеркаляция ионов Na^+ сопровождается минимальными структурными изменениями [19].

При замене одного фосфат-иона PO_4^{3-} в $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ на ион F^- образуется фторид-фосфат ванадия-натрия $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, благодаря чему среднее рабочее напряжение катодного материала повышается до 3.9 В [25–27]. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ является конечным представителем семейства смешанно-валентных фторид-фосфатов ванадия-натрия $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$, в которых степень окисления ионов ванадия варьируется от 3+ ($x = 0$) до 4+ ($x = 1$). $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF) кристаллизуется в тригональной сингонии с пр. гр. $P4_2/mnt$ и имеет устойчивый трехмерный каркас, образованный

структурными единицами $V_2F_3(PO_4)_2$, составленными из тетраэдров PO_4 , соединенных вершинами с биоктаэдрами $V_2F_3O_8$ [25]. NVPF характеризуется наличием 2D-диффузионных каналов в направлениях [110] и [1-10]. Среднее рабочее напряжение составляет 3.9 В. Теоретическая удельная емкость равна 128 (мА · ч)/г.

В данной работе $Na_3V_2(PO_4)_3$ и $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ синтезировали твердофазным способом с применением предварительной МА [18]. $Na_3V_2(PO_4)_3$ был получен в одну стадию из стехиометрической смеси Na_2CO_3 , $(NH_4)_2HPO_4$, $(V_2O_5 + C)$, а $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ – двухстадийно с предварительным получением прекурсора VPO_4 по реакциям



Дифрактограммы образцов с уточнением структуры по методу Ритвельда указывают на получение однофазных продуктов с соответствующей структурой (см. рис. 2, з, д). Установлено, что при синтезе $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ с пониженным соотношением NaF/VPO_4 , в составе продуктов помимо основной фазы присутствуют примесные фазы [18]. Соединение состава $NaVPO_4F$ образуется при твердофазном синтезе только с использованием закалки [17].

При гальваностатическом циклировании $Na_3V_2(PO_4)_3$ в Na- и Li-ячейках на зарядно-разрядных кривых наблюдается одно плато при 3.4 и 3.7 В соответственно, которому соответствует один интенсивный окислительно-восстановительный пик (см. рис. 3, з и 4, з). Удельная разрядная емкость в Na-ячейке равна 100 (мА · ч)/г, а в Li ~98 (мА · ч)/г. По результатам ЭДС и *ex situ* РФА, степень электрохимического Na/Li-ионного обмена при циклировании $Na_3V_2(PO_4)_3$ в Li-ячейке составляет 66 %, что соответствует образованию соединения состава $Li_2NaV_2(PO_4)_3$.

Среднее рабочее напряжение при циклировании $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ в Na-ячейке составляет 3.9 В, а начальная удельная разрядная емкость равна 115 (мА · ч)/г (см. рис. 3, д). На зарядно-разрядных кривых наблюдается два плато при 3.7 и 4.2 В, а на дифференциальных кривых – три окислительно-восстановительных пика. Два слабо разделенных низковольтных пика соответствуют (де)интеркаляции ионов Na^+ из частично занятых позиций Na2 в структуре $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, а третий пик – (де)интеркаляции ионов Na^+ из полностью занятых позиций Na1.

При циклировании в Li-ячейках среднее рабочее напряжение равно 4.05 В, а удельная разрядная емкость – 116 (мА · ч)/г. При этом происходит частичный Na/Li-ионный обмен, который завершается на 4–5 циклах. Степень электрохимического Na/Li-ионного обмена составляет ~20 %, что соответствует образованию соединения состава $Na_{2.4}Li_{0.6}V_2(PO_4)_2F_3$. Структура образующихся смешанных фторид-фосфатов Na/Li остается неизменной [22]. В последующем на катоде реализуется смешанная (де)интеркаляция ионов Na^+ и Li^+ . Образцы хорошо циклируют также и при повышенных скоростях.

Исследован фазовый состав смешанных фторид-фосфатов Na/Li в зависимости от условий твердофазного синтеза. Показано, что область образования твердых растворов в этом случае существенно уже, чем в ходе электрохимического ионного обмена, что, по-видимому, связано с отсутствием изоструктурности конечных соединений $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ и $LiVPO_4F$: $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ имеет тетрагональную структуру с пр. гр. $P4_2/mnm$ [18], а $LiVPO_4F$ кристаллизуется в триклинной сингонии с пр. гр. $P-1$ [10]. Установлено, что твердофазный синтез может сопровождаться образованием примеси V_2O_3 с высокой электронной проводимостью, которая способствует повышению электропроводности образцов на четыре порядка по сравнению с исходным $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ и улучшенной циклируемости при повышенных скоростях как в Na-, так и в Li-ячейках [28]. Причина повышенной емкости при высоких скоростях циклирования частично отнесена к эффекту псевдоемкости, инициированному рациональным дизайном материала, включая субмикронный размер частиц и *in situ* образованное смешанное покрытие из электропроводящих углерода и V_2O_3 .

Проведено исследование катионного замещения ионов V^{3+} ($r = 0.640 \text{ \AA}$) в $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ ионами трехвалентных металлов: Al^{3+} ($r = 0.535 \text{ \AA}$), Fe^{3+} ($r = 0.645 \text{ \AA}$) и La^{3+} ($r = 1.032 \text{ \AA}$). Установлено, что в области исследованных концентраций (2–7 ат. %) Al^{3+} и Fe^{3+} в системе образуются твердые растворы, а в случае La^{3+} замещения ванадия на лантан не происходит из-за значительной разницы ионных радиусов La^{3+} и V^{3+} . Вместо этого образуется примесная фаза $LaPO_4$, частицы которой статистически распределены между частицами $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$. Образование $LaPO_4$ приводит к увеличению соотношения NaF/VPO_4 в реакционной смеси и формированию натрийсодержащей поверхностной примесной фазы Na_3VF_6 с высокой электронной прово-

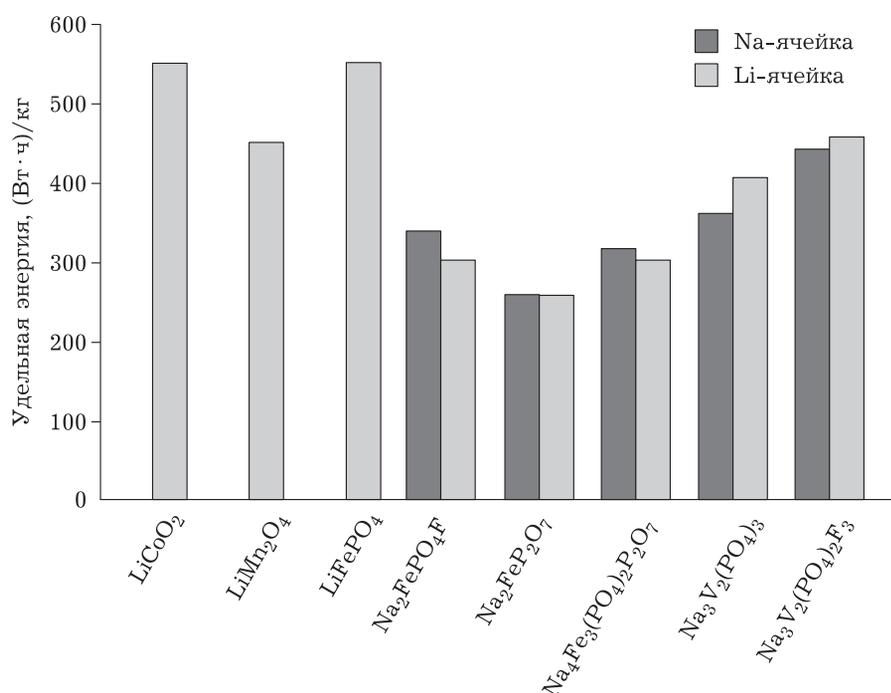


Рис. 5. Сравнение удельной энергии натрий- и литийсодержащих катодных материалов.

димостью, что в итоге и обуславливает высокие мощностные характеристики полученного материала [29].

На рис. 5 представлены значения удельной энергии изученных натрийсодержащих катодных материалов при циклировании в Na- и Li-ячейках в сравнении с известными литийсодержащими катодными материалами. Видно, что из рассмотренных материалов наиболее эффективен $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные в статье натрийсодержащие катодные материалы $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ с высокими значениями рабочего напряжения относительно Na/Na^+ и удельной разрядной емкости перспективны для использования в НИА. Показано, что метод механохимически стимулированного твердофазного синтеза может быть успешно использован для их получения в наноструктурированном состоянии с поверхностным модифицированием проводящим углеродом и с приемлемыми электрохимическими характеристиками. Данные соединения можно также рассматривать как матрицы для обратимой интеркаляции ионов Li^+ и, следовательно, в качестве катодных материалов для ЛИА.

Для создания НИА требуются те же производственные линии, что и для ЛИА. Это позволяет минимизировать первоначальные инвестиции, обеспечить высокую технологичность и тем самым определяет коммерческую привлекательность НИА.

Работа выполнена в рамках проекта № FWUS-2021-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Yabuuchi N., Kubota K., Dahbi M., Komaba S. Research development on sodium-ion batteries // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. P. 11636–11683.
- 2 Dai Z., Mani U., Tan H. T., Yan Q. Advanced cathode materials for sodium-ion batteries: what determines our choices? // *Small Methods.* 2017. No. 1700098.
- 3 Wang T., Su D., Shanmukaraj D., Rojo T., Armand M., Wang G. Electrode materials for sodium-ion batteries: considerations on crystal structures and sodium storage mechanisms // *Electrochem. Energy Reviews.* 2018. Vol. 1. P. 200–237.
- 4 Hwang J.-Y., Myung S.-T., Sun Y.-K. Sodium-ion batteries: Present and future // *Chem. Soc. Rev.* 2017. Vol. 46, No. 12. P. 3529–3614.
- 5 Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Masquelier C., Okada S., Goodenough J. B. Effect of structure on the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ redox couple in iron phosphates // *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144. P. 1609–1613.
- 6 Nishimura S., Nakamura M., Natsui R., Yamada A. New lithium iron pyrophosphate as 3.5 V class cathode material for lithium ion battery // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132, No. 39. P. 13596–13597.

- 7 Ramesh T. N., Lee K. T., Ellis B. L., Nazar L. F. Favorite lithium iron fluorophosphate cathode materials: Phase transition and electrochemistry of $\text{LiFePO}_4\text{F-Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2010. Vol. 13. P. A43–A47.
- 8 Gao H., Zhang S., Deng C. The first investigation of the synthetic mechanism and lithium intercalation chemistry of $\text{Li}_9\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2/\text{C}$ as cathode material for lithium ion batteries // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44. P. 138–145.
- 9 Kuang Q., Xu J., Zhao Y., Chen X., Chen L. Layered monodiphosphate $\text{Li}_9\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$: A novel cathode material for lithium-ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2011. Vol. 56, No. 5. P. 2201–2205.
- 10 Gover R. K. B., Burns P., Bryan A., Saidi M. Y., Swoyer J. L., Barker J. LiVPO_4F : A new active material for safe lithium-ion batteries // *Solid State Ionics.* 2006. Vol. 177. P. 2635–2638.
- 11 Morcrette M., Leriche J.-B., Patoux S., Wurm C., Masquelier C. In situ X-Ray diffraction during lithium extraction from rhombohedral and monoclinic $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2003. Vol. 6, No. 5. P. A80–A84.
- 12 Kosova N. V., Podugolnikov V. R., Devyatkina E. T., Slobodyuk A. B. Structure and electrochemistry of NaFePO_4 and $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ cathode materials prepared *via* mechanochemical route // *Mater. Research Bull.* 2014. Vol. 60. P. 849–857.
- 13 Oh S. M., Myung S. T., Hassoun J., Scrosati B., Sun Y.-K. Reversible NaFePO_4 electrode for sodium secondary batteries // *Electrochem. Commun.* 2012. Vol. 22, No. 1. P. 149–152.
- 14 Barpanda P., Liu G., Ling C. D., Tamaru M., Avdeev M., Chung S. C., Yamada Y., Yamada A. $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$: A safe cathode for rechargeable sodium-ion batteries // *Chem. Mater.* 2013. Vol. 25, No. 17. P. 3480–3487.
- 15 Kosova N. V., Belotserkovsky V. A. Sodium and mixed sodium/lithium iron ortho-pyrophosphates: Synthesis, structure and electrochemical properties // *Electrochim. Acta.* 2018. Vol. 278. P. 182–195.
- 16 Lim S. Y., Kim H., Chung J., Lee J. H., Kim B. G., Choi J.-J., Chung K. Y., Cho W., Kim S.-J., Goddard W. A. III, Jung Y., Choi J. W. Role of intermediate phase for stable cycling of $\text{Na}_7\text{V}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_4\text{PO}_4$ in sodium ion battery // *PNAS.* 2014. Vol. 111, No. 2. P. 599–604.
- 17 Semykina D. O., Yakovlev I. V., Lapina O. B., Kabanov A. A., Kosova N. V. Crystal structure and migration paths of alkaline ions in NaVPO_4F // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. Vol. 22. P. 15876–15884.
- 18 Kosova N. V., Semykina D. O. Mechanochemically assisted solid-state synthesis of sodium vanadium fluorophosphates // *Solid State Ionics.* 2019. Vol. 343, No. 115119.
- 19 Jian Z., Zhao L., Pan H., Hu Y.-S., Li H., Chen W., Chen L. Carbon coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as novel electrode material for sodium ion batteries // *Electrochem. Comm.* 2012. Vol. 14, No. 1. P. 86–89.
- 20 Ellis B. L., Makahnouk W. R. M., Makimura Y., Toghil K., Nazar L. F. A multifunctional 3.5 V iron-based phosphate cathode for rechargeable batteries // *Nat. Mater.* 2007. Vol. 6. P. 749–753.
- 21 Kosova N. V., Rezepova D. O., Podgornova O. A., Slobodyuk A. B., Petrov S. A., Avdeev M. A comparative study of structure, air sensitivity and electrochemistry of sodium iron pyrophosphates $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}_{1+x/2}\text{P}_2\text{O}_7$ ($x = 0; 0.44$) // *Electrochim. Acta.* 2017. Vol. 235. P. 42–55.
- 22 Kosova N. V., Rezepova D. O., Petrov S. A., Slobodyuk A. B. Electrochemical and chemical Na^+/Li^+ ion exchange in Na-based cathode materials: $\text{Na}_{1.56}\text{Fe}_{1.22}\text{P}_2\text{O}_7$ and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ // *J. Electrochem. Soc.* 2016. Vol. 164. P. A6192–A6200.
- 23 Wood S. M., Eames C., Kendrick E., Islam M. S. Sodium ion diffusion and voltage trends in phosphates $\text{Na}_3\text{M}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Fe, Mn, Co, Ni}$) for possible high-rate cathodes // *J. Phys. Chem. C.* 2015. Vol. 119, No. 25. P. 15935–15941.
- 24 Kim H., Park I., Seo D.-H., Lee S., Kim S.-W., Kwon W. J., Park Y.-U., Kim C. S., Jeon S., Kang K. New iron-based mixed-polyanion cathodes for lithium and sodium rechargeable batteries: Combined first principles calculations and experimental study // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, No. 25. P. 10369–10372.
- 25 Barker J., Saidi M. Y., Swoyer J. L. A sodium-ion cell based on the fluorophosphate compound NaVPO_4F // *Electrochem. Solid State Lett.* 2003. Vol. 6, No. 1. P. A1–A4.
- 26 Serras P., Palomares V., Goni A., Gil de Muro I., Kubiak P., Lezama L., Rojo T. High voltage cathode materials for Na-ion batteries of general formula $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22, No. 41. P. 22301–22308.
- 27 Bianchini M., Fauth F., Brisset N., Weill F., Suard E., Masquelier C., Croguennec L. A comprehensive investigation of the $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ - $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ system by operando high resolution synchrotron X-ray diffraction // *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27, No. 8. P. 3009–3020.
- 28 Kosova N. V., Rezepova D. O. Mixed sodium-lithium vanadium fluorophosphates $\text{Na}_{3-x}\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$: The origin of the excellent high-rate performance // *J. Power Sources.* 2018. Vol. 408. P. 120–127.
- 29 Kosova N. V., Rezepova D. O. Effect of the La^{3+} modification on the electrochemical performance of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ // *Batteries.* 2018. Vol. 4, No. 32.