

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения
Российской академии наук

На правах рукописи



Семыкина Дарья Олеговна

**СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА НАТРИЙ/ЛИТИЙ ВАНАДИЙ-СОДЕРЖАЩИХ
ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НАТРИЙ/ЛИТИЙ-ИОННЫХ
АККУМУЛЯТОРОВ**

02.00.21 - химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Косова Нина Васильевна

Новосибирск – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Устройство металл-ионных аккумуляторов	11
1.1.1 Принцип работы и характеристики	11
1.1.2 Электродные материалы.....	15
1.1.3 Разновидности металл-ионных аккумуляторов	21
1.2 Катодные материалы для натрий-ионных аккумуляторов	24
1.2.1 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	25
1.2.2 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_3$	35
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	56
2.1 Реагенты и условия синтеза.....	56
2.2 Физико-химические методы исследования.....	58
2.2.1 Рентгеновская порошковая дифракция и уточнение кристаллической структуры .	58
2.2.2 Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия.....	60
2.2.3 Колебательная спектроскопия	61
2.2.4 Спектроскопия ядерного гамма-резонанса.....	62
2.2.5 Рентгеновская спектроскопия поглощения	62
2.2.6 Определение средней степени окисления ванадия	64
2.2.7 Хронопотенциометрическое циклирование	64
2.2.8 Гальваностатическое прерывистое титрование (GITT).....	65
2.2.9 Циклическая вольтамперометрия	66
2.2.10 Спектроскопия электрохимического импеданса.....	68
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	70
3.1 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	70
3.1.1 Синтез и кристаллическая структура	70
3.1.2 Морфология	72
3.1.3 Локальная структура.....	72
3.1.4 Электрохимические свойства.....	73
3.1.5 Смешанные составы $(\text{Na},\text{Li})_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	75
3.1.6 Электрохимические свойства $(\text{Na},\text{Li})_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	79

3.1.7	Циклирование $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в полных электрохимических ячейках	80
	Заключение к разделу 3.1	83
3.2	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	84
3.2.1	Синтез и кристаллическая структура	84
3.2.2	Изучение кристаллических фаз в системе $\text{Na}_{1+x}\text{VPO}_4\text{F}_{1+x}$	91
3.2.3	Морфология и элементный состав	95
3.2.4	Локальная структура	97
3.2.5	Электрохимические свойства	98
3.2.6	Циклирование $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в полных электрохимических ячейках	106
	Заключение к разделу 3.2	108
3.3	Модифицирование $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ионами Li^+	110
3.3.1	Синтез и кристаллическая структура	110
3.3.2	Морфология и элементный состав	114
3.3.3	Локальная структура	115
3.3.4	Проводящие и электрохимические свойства	116
	Заключение к разделу 3.3.	125
3.4	Модифицирование $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ионами Al^{3+} , Fe^{3+} , La^{3+}	127
3.4.1	Синтез и кристаллическая структура	127
3.4.2	Морфология и элементный состав	129
3.4.3	Локальная структура	130
3.4.4	Проводящие и электрохимические свойства	130
	Заключение к разделу 3.4.	135
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	136
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	137
	СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	138

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Среди используемых на настоящий момент химических источников тока литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются лидерами по удельной плотности энергии, что обеспечило постоянное повышение спроса на них с момента коммерциализации в 1991 году. Основная область применения ЛИА – портативная электроника, где важными характеристиками являются компактность, высокая удельная энергоёмкость и ресурс аккумулятора. С появлением электромобилей и другого автономного электротранспорта спрос на ЛИА дополнительно возрос. На настоящий момент доля лития, используемого в индустрии ЛИА, является доминирующей и составляет 46% от общего мирового потребления [1]. Дальнейшее развитие электроники и электротехники с высокими энергозатратами приведёт к ещё большему потреблению лития, и, учитывая его малую распространённость в природе (мировые запасы составляют около 14 мегатонн [1]), к значительному росту цен на его источники и связанное с этим повышение стоимости аккумуляторов. Более того, несмотря на дороговизну и токсичность кобальта, во многих ЛИА в качестве катодного материала по-прежнему используется оксид кобальта(III)-лития LiCoO_2 . Потребление кобальта для этой отрасли промышленности составляет 50% от общих мировых затрат [1].

Таким образом, перспектива значительного удорожания и рост потребления ЛИА являются основным стимулом для поиска и разработки альтернативных технологий. В последние годы внимание исследователей обращено к натрий-ионным аккумуляторам (НИА), что отражается в резком росте количества публикаций и патентов по данной тематике [1]. По принципу работы НИА являются аналогами ЛИА, при этом все литийсодержащие компоненты в них заменены на натрийсодержащие. Большая распространённость натрия как в земной коре, так и в водах мирового океана, позволит снизить стоимость катодных материалов и электролитов [1].

Однако на настоящий момент натрий-ионная технология ещё далека от широкого коммерческого применения. В первую очередь, это связано с меньшей удельной плотностью энергии и мощностью НИА, поскольку натрий тяжелее лития, а его окислительно-восстановительный потенциал выше. НИА, вероятно, найдут применение в области крупногабаритных накопителей электроэнергии для энергосетей и электротранспорта, где масса и объем батареи менее критичны, чем в портативной электронике. Недавно были успешно апробированы первые прототипы электровелосипедов, работающих на НИА [2]. Таким образом, НИА на настоящий момент рассматриваются как дополнение к литий-ионной технологии [3], но их конкурентоспособность и электрохимические характеристики могут быть

значительно улучшены путем оптимизации компонентов аккумулятора. Более того, на настоящий момент рассматривается возможность применения гибридного натрий-литий-ионного аккумулятора, в котором в качестве катода используют натрий-содержащие интеркаляционные соединения, а в качестве анода - литий-содержащие интеркаляционные соединения. Отличительная особенность данного вида аккумуляторов заключается в том, что в них работает смешанный Na^+/Li^+ электролит и реализуется смешанная Na^+/Li^+ (де)интеркаляция (из)в электродные материалы, что может способствовать улучшению процессов циклирования. Ожидается, что такие аккумуляторы будут иметь преимущества над чисто натриевыми в плане повышения плотности энергии и понижения стоимости, поскольку натрийсодержащие катодные материалы дешевле, а их синтез легче.

Основные характеристики аккумулятора: рабочее напряжение, удельная ёмкость, ресурс, мощность и т.п. - в значительной степени определяются характеристиками электродных материалов, поэтому для развития новой технологии необходимо всестороннее и комплексное изучение и усовершенствование материалов электродов. На данный момент активные исследовательские работы ведутся в области полианионных катодных материалов. Такие соединения привлекают внимание исследователей своей структурной устойчивостью, обеспечивающей пожаробезопасность и стабильность материала при многочисленных циклах заряда/разряда, а также высоким рабочим напряжением [4]. Ожидается, что соединения именно этого класса лягут в основу НИА будущего [5]. Тем не менее, полианионные соединения зачастую обладают низкой электронной проводимостью, улучшение которой является необходимым условием для успешной коммерциализации катодного материала. Таким образом, поиск новых соединений, изучение методов синтеза, поверхностных и структурных модификаций электродных материалов с целью улучшения электрохимических характеристик, исследование процессов (де)интеркаляции щелочных металлов являются актуальными направлениями исследований в области НИА.

В качестве объектов исследования в данной работе выбраны полианионные материалы $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, поскольку именно эти соединения считаются наиболее перспективными катодными материалами для НИА на настоящий момент.

Степень разработанности темы

Несмотря на то, что электрохимическая активность объектов исследования $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ известна в литературе, их изучение началось сравнительно недавно. Необходимо отметить отсутствие систематических исследований влияния условий твердофазного синтеза на фазовый состав и электрохимические свойства получаемых продуктов в системе Na-V-P-O-F. Отрывочный характер имеют данные о влиянии катионного

замещения и поверхностного модифицирования неорганическими добавками на проводимость и электрохимические свойства катодных материалов на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Недостаточным является изучение электрохимических свойств и фазовых превращений $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в гибридных натрий-литиевых электрохимических ячейках.

Целью настоящей диссертационной работы является разработка условий механически стимулированного твердофазного синтеза и комплексное физико-химическое исследование структурно-морфологических и электрохимических свойств натрий-ванадий содержащих полианионных катодных материалов и поиск путей их модифицирования для улучшения электрохимических характеристик.

Достижение цели осуществлялось посредством решения следующих **задач**:

1. Разработка условий механически стимулированного твердофазного синтеза натрий-ванадий содержащих полианионных катодных материалов в системе Na-V-P-O-F в зависимости от природы и соотношения исходных реагентов и условий отжига.
2. Изучение кристаллической и локальной структуры, морфологии синтезированных продуктов.
3. Исследование электрохимических свойств $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ при циклировании в натриевых и литиевых полуячейках, а также в полных и симметричных электрохимических ячейках.
4. Изучение состава и структуры фаз, образующихся при циклировании $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в литиевых электрохимических ячейках.
5. Исследование влияния катионного замещения $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ионами s-, p- и d-металлов путем твердофазного синтеза и «мягкой химии» на проводящие и электрохимические свойства.
6. Изучение поверхностного модифицирования $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ неорганическими соединениями с целью повышения электропроводности и мощностных характеристик катодного материала.

Научная новизна работы

1. Впервые проведено комплексное исследование фазового состава продуктов, образующихся при твердофазном синтезе в системе Na-V-P-O-F, в зависимости от соотношения исходных реагентов и условий отжига активированных смесей. Установлено, что основной фазой является $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ с тетрагональной структурой и пр. гр. $P4_2/mnm$, а фаза NaVPO_4F с пр. гр. $C2/c$ является метастабильной и образуется только при закалке.
2. Исследовано циклирование $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ как в натриевых, так и в литиевых электрохимических ячейках. Впервые установлено, что обратимый фазовый переход $(\text{Na,Li})_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (пр.гр. $P4_2/mnm$) $\rightleftharpoons$ $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (пр. гр. $I4/mmm$), наблюдаемый ранее при

циклировании в натриевой электрохимической ячейке, сохраняется и при циклировании данного соединения в литиевой ячейке.

3. Проведены сравнительные исследования электрохимического и химического Na/Li ионного обмена в $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; установлено, что в случае $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ обмен протекает на 2/3, а в $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ только в ограниченном интервале концентраций, не превышающем 16 мол. %.

4. Исследовано катионное замещение в $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ рядом ионов s-, p- и d-металлов в условиях твердофазного синтеза. Установлено, что степень замещения Na^+ на Li^+ при твердофазном синтезе значительно ниже наблюдаемой при химическом и электрохимическом ионном обмене. Показано, что ионы с ионными радиусами, близкими V^{3+} (Fe^{3+} и Al^{3+}), образуют твердые растворы, а ионы с большими ионными радиусами (например, La^{3+}) – нет. Введение ионов Li^+ и La^{3+} в реакционную смесь приводит к образованию примесных фаз, в том числе с высокой электронной проводимостью, способствующих улучшению электрохимических свойств катодных материалов.

5. Разработан метод получения композиционных катодных материалов с улучшенными мощностными характеристиками на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, внедренного в электронопроводящую матрицу углерода с V_2O_3 .

6. Показана возможность использования $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в качестве электродных материалов в полных смешанно-ионных электрохимических ячейках с противоэлектродами на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, графита.

Теоретическая и практическая значимость работы

При выполнении настоящей диссертационной работы получены результаты, которые могут быть полезны при дальнейшем изучении и создании нового поколения натрий- и литий-ионных аккумуляторов с улучшенными электрохимическими характеристиками. Разработаны условия механически стимулированного твердофазного синтеза катодных материалов на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Выявлены пути модифицирования указанных катодных материалов с целью улучшения их электрохимических свойств. Показана возможность их применения в качестве активной составляющей электродов для натрий- и литий-ионных аккумуляторов.

Методология и методы исследования

Методология исследования включала в себя этапы получения катодных материалов и комплексное изучение их кристаллической структуры, морфологии и электрохимических свойств. В настоящей работе катодные материалы были получены с применением механически стимулированного твердофазного метода синтеза, хорошо зарекомендовавшего себя как

простой, быстрый и эффективный способ получения функциональных материалов, позволяющий снизить температуру и время тепловой обработки по сравнению с обычным керамическим синтезом. Смешанные натрий-литиевые составы получали химическим ионным обменом с LiBr в органическом растворителе. Катионное замещение s-, p- и d-металлами, а также поверхностное модифицирование электропроводящими добавками изучали с целью определения возможных подходов к повышению электропроводности катодных материалов.

Характеристика полученных материалов проводилась методами качественного и количественного рентгенофазового анализа с уточнением структуры по методу Ритвелда, инфракрасной спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, Мессбауэровской и рентгеновской абсорбционной спектроскопии. Электрохимические свойства были изучены с применением методов циклической хронопотенциометрии и вольтамперометрии, гальваностатического прерывистого титрования. Электрическая проводимость материалов и ее изменение от температуры изучалась методом импедансной спектроскопии.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Методика твердофазного синтеза $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и NaVPO_4F с применением механической активации.
2. Результаты анализа структуры, морфологии и электрохимических свойств $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.
3. Влияние изовалентного допирования $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ионами Li^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} и La^{3+} на его структуру, проводящие и электрохимические свойства.
4. Влияние поверхностного модифицирования $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ на электропроводность и мощностные характеристики композиционных катодных материалов на его основе.

Степень достоверности результатов

Достоверность результатов, полученных в настоящей диссертационной работе, обеспечивается использованием целого комплекса современных физико-химических методов исследования, включающих в себя рентгеновскую дифрактометрию, инфракрасную спектроскопию, сканирующую и просвечивающую электронную микроскопию, в т.ч. высокого разрешения, спектроскопию ядерного гамма-резонанса, рентгеновскую спектроскопию поглощения, циклическую хронопотенциометрию и вольтамперометрию, гальваностатическое прерывистое титрование, импедансную спектроскопию. При проведении экспериментов использовалось современное оборудование и надежные методики, позволяющие получать воспроизводимые экспериментальные данные.

Апробация результатов

По материалам диссертации опубликовано 20 работ, в том числе 7 статей в рецензируемых изданиях, входящих в перечень ВАК и системы цитирования Web of Science и Scopus. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих всероссийских и международных конференциях:

- 1) International Battery Association (IBA) Conference (Nantes, France, 2016),
- 2) 18th International Meeting on Lithium Batteries (Chicago, USA, 2016),
- 3) XIV International Conference «Topical Problems of Energy Conversion in Lithium Electrochemical Systems» (Suzdal, Russia, 2016),
- 4) IV Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств» (Санкт-Петербург, Россия, 2016),
- 5) 10-ая Всероссийская научная конференция молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, Россия, 2016),
- 6) III Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов» (Новосибирск, Россия, 2017)
- 7) Международная научно-техническая конференция студентов и молодых ученых «Молодёжь. Наука. Технологии» (Новосибирск, Россия, 2017)
- 8) 5th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems, INESS-2017 (Astana, Kazakhstan, 2017)
- 9) International Battery Association (IBA) Conference (Jeju Island, South Korea, 2018)
- 10) V International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies», FBMT-2018 (Novosibirsk, Russia, 2018)
- 11) 69th Annual Meeting of International Society of the Electrochemistry (ISE) (Bologna, Italy, 2018)
- 12) Russia-Japan Joint Seminar “Non-equilibrium processing of materials: experiments and modelling” (Novosibirsk, Russia, 2018)
- 13) 22nd International Conference on Solid State Ionics (PyeongChang, South Korea, 2019).

За достигнутые научные достижения в 2018г. диссертанту были присуждены стипендии Президента и Правительства РФ. Результаты, представленные в настоящей диссертационной работе, были высоко оценены экспертной комиссией конкурса научных работ аспирантов, проводимого компанией Хальдор Топсе (Haldor Topsoe), и награждены специальной премией компании в номинации «за практическую значимость».

Личный вклад автора

Приведенные в диссертации результаты были получены и интерпретированы самим автором или при его непосредственном участии. Лично автором был осуществлён поиск и

анализ литературных данных, спланированы и выполнены следующие эксперименты: синтез катодных материалов, изучение электрохимических свойств материалов методами циклической хронопотенциометрии и вольтамперометрии (ЦВА), гальваностатического прерывистого титрования (GITT), измерение электрической проводимости материалов методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ). Автор проводил рентгеновский фазовый анализ (РФА) и уточнение кристаллических структур по методу Ритвельда, расшифровывал данные инфракрасной спектроскопии (ИК), обрабатывал данные сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, термического анализа. Обсуждение и анализ полученных результатов проводились автором совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Автор представлял результаты в форме устных и стендовых докладов на конференциях и осуществлял подготовку статей к публикации в научных журналах.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, заключения и списка цитируемой литературы. Материал изложен на 152 страницах и содержит 78 рисунков, 16 таблиц и список литературы, охватывающий 178 наименований.

Работа была выполнена в группе материалов для литий-ионных аккумуляторов Института твёрдого тела и механохимии СО РАН в рамках проекта «Разработка и изучение свойств новых функциональных материалов, наноструктурированных покрытий и композитов различного назначения» (номер государственной регистрации АААА-А17-117030310277-6) и грантов Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 18-43-540022, проект № 19-03-00746).

Автор выражает свою благодарность научному руководителю вед. науч. сотр., канд. хим. наук Н.В. Косовой за руководство, помощь в постановке экспериментальных работ, анализе и обсуждении результатов, рецензировании и помощи в написании научных статей и настоящей диссертации.

Автор благодарит сотрудников ИХТТМ СО РАН к.ф.-м.н. Н.В. Булину, А.К. Третьякова, к.х.н. А.А. Матвиенко, к.х.н. О.А. Подгорнову, д.ф.-м.н. И.Ю. Просанова, к.х.н. А.С. Улихина, С.А. Петрова, сотрудников МИИ ИМ ЮФУ к.ф.-м.н. А. Гуду и В. Шаповалова за помощь в постановке и проведении отдельных экспериментов.

Автор признателен своим родителям и мужу за веру и постоянную поддержку, без которых написание настоящей диссертации было бы невозможным.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Устройство металл-ионных аккумуляторов

1.1.1 Принцип работы и характеристики

Литий-ионные (литий-полимерные) аккумуляторы в настоящее время являются безальтернативным источником питания современной портативной электроники. При этом продолжают появляться всё новые исследовательские работы, посвященные дальнейшему улучшению характеристик ЛИА, которые позволяют увеличить ёмкостные и мощностные характеристики аккумулятора, диапазон рабочих температур, его безопасность и ресурс. Параллельно ведется поиск альтернативных технологий, которые смогут разнообразить рынок вторичных химических источников тока и будут соответствовать различным требованиям потребителя по стоимости и функциональности. Среди таких альтернатив можно выделить металл-ионные аккумуляторы (МИА), схожие по принципу работы с ЛИА, но отличающиеся типом иона–переносчика заряда. Одной из наиболее близких к коммерческой реализации технологий МИА на настоящий момент является натрий-ионная технология [6].

Принцип работы любого гальванического элемента заключается в протекании химических реакций на электродах, за счет чего создается разность потенциалов и происходит преобразование энергии химического процесса в электрическую энергию. В случае аккумулятора электродные реакции являются обратимыми, что позволяет использовать его многократно. В МИА в качестве электродных реакций выступает обратимое внедрение (интеркаляция) ионов металлов-переносчиков заряда в структуру матрицы хозяина, которым является активная составляющая материала электрода [7]. Принцип работы можно проиллюстрировать на примере стандартного литий-ионного аккумулятора (рис.1).

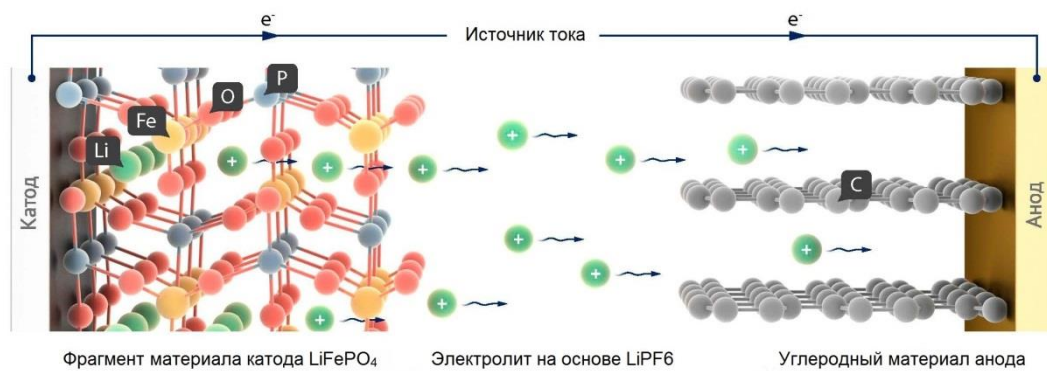


Рисунок 1.1. Схематическое представление принципа работы ЛИА.

В данном случае в качестве материала катода выступает фосфат железа(II)-лития LiFePO_4 , а противоэлектродом является графит. Оба электрода находятся в непосредственном контакте с токоотводами и разделены друг от друга пористым сепаратором. Сепаратор смочен раствором электролита, в качестве которого, в случае литий-ионного аккумулятора, выступает раствор литиевой соли, например LiPF_6 , в органическом апротонном растворителе. В случае литий-полимерного аккумулятора вместо жидкого электролита используют полимерный электролит, представляющий собой литиевую соль в матрице полимера, такого как, например, полиакрилонитрил. При подаче на аккумулятор постоянного электрического тока начинается деинтеркаляция ионов Li^+ из структуры катодного материала – LiFePO_4 , их движение через электролит и внедрение (интеркаляция) в межслоевое пространство анодного материала – графита. Электроны при этом движутся по внешней цепи. Находящиеся в катодном материале ионы d-металла окисляются ($\text{Fe}^{2+} \xrightarrow{-\bar{e}} \text{Fe}^{3+}$), при этом происходит заряд аккумулятора. При разряде происходят обратные процессы: ионы Li^+ деинтеркалируют из графита и заново встраиваются в структуру катодного материала, а ионы d-металла восстанавливаются. Описанное выше можно представить следующими уравнениями:



Потенциал интеркаляционного электрода, рассматриваемого как раствор гостя (Li^+) в кристаллической решётке соединения-хозяина (FePO_4), описывается классическим термодинамическим законом:

$$V(x) = -\frac{1}{zF} \frac{\partial(\Delta G)}{\partial x} + \text{const}, \quad 1.2$$

где ΔG обозначает изменение энергии Гиббса системы, x – состав электрода $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$, $\frac{\partial(\Delta G)}{\partial x} = \mu(\text{Li})$ – химический потенциал. Таким образом, $V(x)$ отражает зависимость потенциала электрода от x - количества (де)интеркалируемого лития ($\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$).

Известно два основных механизма (де)интеркаляции ионов-переносчиков заряда в ходе циклирования электродных материалов – двухфазный и однофазный (механизм твёрдых растворов). Двухфазный механизм подразумевает одновременное сосуществование двух фаз – начальной и конечной, при этом формируется межфазная граница, которая движется с ростом новой фазы. Однофазный механизм сопровождается образованием непрерывного ряда твердых растворов с постепенным изменением химического состава электрода. О реализации того или иного механизма можно судить по форме зарядно-разрядных кривых, т.е. по виду зависимости $V(x)$, которая задается выражением (1.2). Согласно правилу фаз Гиббса, в равновесной

замкнутой системе соотношение между числом степеней свободы f и числом независимых компонентов c описывается следующим выражением [8]:

$$f = c - p + n, \quad 1.3$$

где p - число фаз, а n - число интенсивных переменных, необходимых для описания системы за исключением мольных долей компонентов в каждой фазе. В электрохимическом эксперименте интенсивных переменных всего две – температура и давление, т.е. $n = 2$. Электрод можно рассматривать как двухкомпонентную систему, состоящую из Li^+ и матрицы хозяина, тогда $c = 2$. Принимая во внимание, что в ходе эксперимента температура и давление остаются неизменными, число степеней свободы будет выражаться следующим образом:

$$f = 2 - p + 2 - 2 = 2 - p, \quad 1.4$$

В случае, когда интеркаляция лития происходит по механизму твердых растворов и число фаз равно 1, тогда количество степеней свободы потенциала электрода $f = 1$, что отражается в его монотонном изменении в зависимости от мольной доли интеркалируемого лития x (рис. 1.2а, область $\beta < x < \alpha$). С другой стороны, при двухфазном механизме $p = 2$, тогда $f = 0$, т.е. потенциал электрода должен оставаться неизменным в ходе интеркаляции лития и $V(x) = \text{const}$. В этом случае на зарядно-разрядной кривой наблюдается плато (рис. 1.2а, область $\alpha < x < \beta$) в каждой точке которого сосуществуют начальная и конечная фазы. Иногда зависимость $V(x)$ имеет более сложный вид с появлением нескольких плато постоянного потенциала или же резких скачков напряжения (рис. 1.2б).

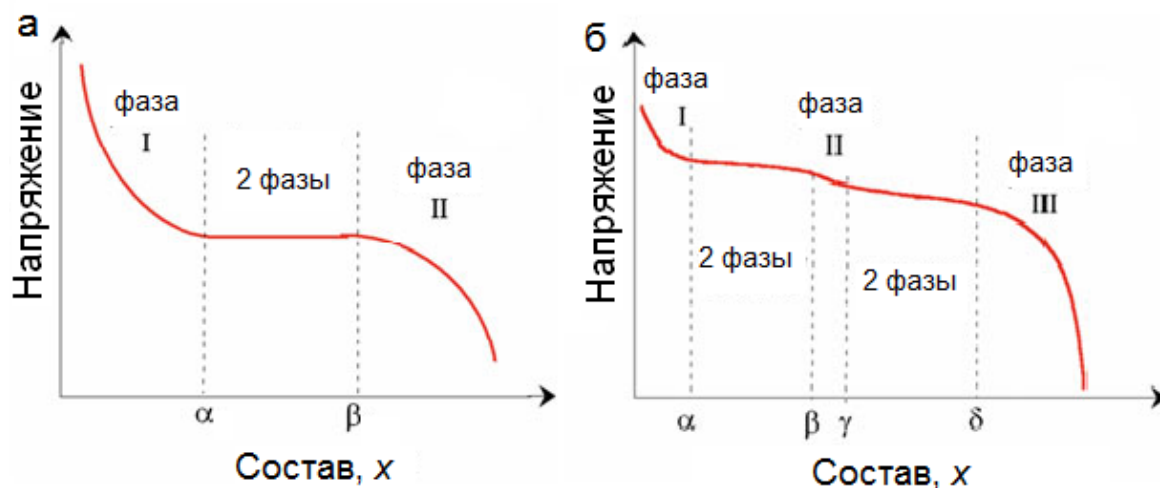


Рисунок 1.2. Схематичное изображение зависимости $V(x)$, отражающее вид кривой циклирования при различных механизмах интеркаляции: (а) – две однофазных области ($\beta < x < \alpha$), разделённых двухфазной ($\alpha < x < \beta$); (б) – чередование нескольких однофазных ($x < \alpha$, $\beta < x < \gamma$ и $x > \delta$) и двухфазных ($\alpha < x < \beta$ и $\gamma < x < \delta$) областей [8].

Существуют несколько основных рабочих характеристик, которые используют для оценки качества аккумулятора. Одной из наиболее значимых характеристик является напряжение разомкнутой цепи $V_{\text{НРЦ}}$ (В). Для рассматриваемой электрохимической системы оно определяется разностью химических потенциалов ионов Li^+ в катодном и анодном материалах [7]:

$$V_{\text{НРЦ}} = \frac{\mu_{\text{к}}(\text{Li}) - \mu_{\text{а}}(\text{Li})}{zF}, \quad 1.5$$

где $\mu_{\text{к}}$, $\mu_{\text{а}}$ – химические потенциалы ионов лития в катодном и анодном материалах соответственно, z – число участвующих в реакции электронов, F – константа Фарадея (96485 Кл/моль или мАч/моль).

Рабочее напряжение $V_{\text{раб.}}$ всей электрохимической ячейки несколько ниже, чем $V_{\text{НРЦ}}$, т.к. потенциалы электродов при протекании тока изменяются. Более того возникает падение напряжения за счет омического сопротивления токоотводов, электролита и поляризационного сопротивления электродов [9]:

$$V_{\text{раб.}} = V_{\text{НРЦ}} - I \cdot R_{\text{о}}, \quad 1.6$$

где I – ток разряда (А), R – полное сопротивление (Ом).

Удельная энергия W (Втч/кг), которую может обеспечить электрохимическая ячейка, определяется из значения рабочего напряжения ячейки и её электрохимической удельной ёмкости Q (Ач/кг или мАч/г):

$$W = V_{\text{раб.}} \cdot Q \quad 1.7$$

Теоретическая удельная ёмкость – очень важная характеристика, она отражает максимальное количество электрического заряда, которое система может запасти:

$$Q = \frac{zF}{3.6M}, \quad 1.8$$

где M – молярная масса электрода (г/моль) с наименьшей теоретической ёмкостью [8]. Для рассматриваемой ячейки лимитирующим электродом является LiFePO_4 . Его теоретическая удельная ёмкость, рассчитываемая по формуле (1.8), равна $Q = \frac{1 \cdot 96500}{3.6 \cdot 158,76} = 168.8$ мАч/г, $V_{\text{раб.}} = 3.4$ В, тогда удельная энергия электрохимической ячейки $W = 574$ Втч/кг.

Мощность P (Вт) электрохимической ячейки представляет собой произведение электрического тока I и напряжения V между электродами:

$$P = I \cdot V \quad 1.9$$

Эта величина характеризует то, насколько быстро могут протекать электрохимические процессы в ячейке, в том числе (де)интеркаляция подвижных ионов в структуру электродов. Таким образом, чем выше возможная скорость заряда/разряда, тем выше мощность единичного элемента. Скорость заряда и разряда, в свою очередь, регулируется плотностью тока,

подаваемого на ячейку в процессе циклирования. Для удобства нормировки плотность тока выражается в скорости циклирования nC : при скорости циклирования nC полный заряд или разряд аккумулятора в пересчёте на теоретическую удельную ёмкость протекает за $1/n$ часов. Например, ячейка на основе $LiFePO_4$ (теоретическая ёмкость равна 167 мАч/г) при плотности тока 16.7 мА/г будет заряжаться в течение 10 часов, и скорость циклирования будет выражаться как $C/10$.

Ресурс аккумулятора также является важной эксплуатационной характеристикой. По сути, это количество циклов заряда/разряда, которое может совершить аккумулятор, потеряв при этом не более 20% от начальной ёмкости. Вместе с ресурсом рассматривается кулоновская эффективность – отношение разрядной и зарядной ёмкостей, в идеальном случае равная 100%.

1.1.2 Электродные материалы

Аккумуляторная батарея состоит из нескольких электрохимических элементов (ячеек), соединённых параллельно и/или последовательно для обеспечения необходимого тока или напряжения. Основными компонентами электрохимической ячейки являются электроды – катод и анод, разделённые электролитом, содержащим подвижные ионы и не проводящим электроны. Электроды, в свою очередь, представляют собой нанесённую на металлический токоотвод смесь электрохимически активного вещества – электродного материала, с электропроводящей добавкой (углеродом) и связующим.

Электродный материал является переходным элементом между ионопроводящим электролитом и металлическим токоотводом, обладающим электронной проводимостью [8]. Чтобы химическое соединение могло выступать в качестве электродного материала, оно должно обладать определёнными характеристиками [7]:

- высокой электронной и ионной проводимостью (по ионам - переносчикам заряда, например, Li^+);
- способностью к обратимой интеркаляции большого количества ионов Li^+ ;
- структурной устойчивостью при обратимой интеркаляции ионов Li^+ ;
- в случае катодного материала – высоким химическим потенциалом $\mu_k(Li^+)$ для обеспечения максимального напряжения ячейки;
- потенциал окислительно-восстановительной пары электрода должен находиться в пределах окна электрохимической стабильности электролита;
- материалы электродов должны быть недорогими, легкими, экологически безопасными.

Материалы положительного электрода

Основой любого катодного материала является входящий в его состав *d*-металл, обладающий окислительно-восстановительной парой с потенциалом, находящимся в пределах окна электрохимической стабильности электролита. Зачастую, такими металлами являются переходные металлы 4го периода Периодической системы от ванадия до никеля. Катодные материалы можно разделить на две большие группы: оксидные и полианионные.

Оксидные материалы представляют собой соединения с общей формулой $A_xM_yO_z$, где А – это щелочной металл, Na или Li, М – один или несколько *d*-металлов. Среди различных двойных оксидов стоит выделить слоистый оксид кобальта(III)-лития $LiCoO_2$, оксид марганца(III, IV)-лития $LiMn_2O_4$ со структурой шпинели и их производные.

В 1980 году J. Goodenough с соавторами показали возможность обратимой электрохимической деинтеркаляции лития из $LiCoO_2$ [10], который впоследствии стал первым катодным материалом, использованным в коммерческих ЛИА компанией SONY. $LiCoO_2$ кристаллизуется в тригональной сингонии (пр. гр. $R\bar{3}m$), структурный тип α - $NaFeO_2$. Атомы кислорода образуют кубическую плотнейшую упаковку (КПУ), ионы лития и кобальта находятся в октаэдрических позициях $3a$ и $3b$ в чередующихся слоях (рис. 1.3а). Диффузия лития в материале осуществляется в слоях щелочного металла в двух направлениях, таким образом, определяя 2D размерность диффузионных каналов. Теоретическая удельная ёмкость $LiCoO_2$ составляет 274 мАч/г, что соответствует полному извлечению ионов лития и образованию CoO_2 . Однако на практике стабильное циклирование наблюдается только при ограничении ёмкости в пределах 130-150 мАч/г при верхнем напряжении заряда не выше 4.2 – 4.3 В отн. Li^+/Li (рис. 1.3б), что соответствует извлечению лишь половины подвижного лития [11]. Таким образом, рабочее напряжение $LiCoO_2$ составляет около 4 В. Дальнейшее извлечение лития приводит к необратимым структурным искажениям и, как следствие, деградации катодного материала и значительным потерям ёмкости на последующих циклах.

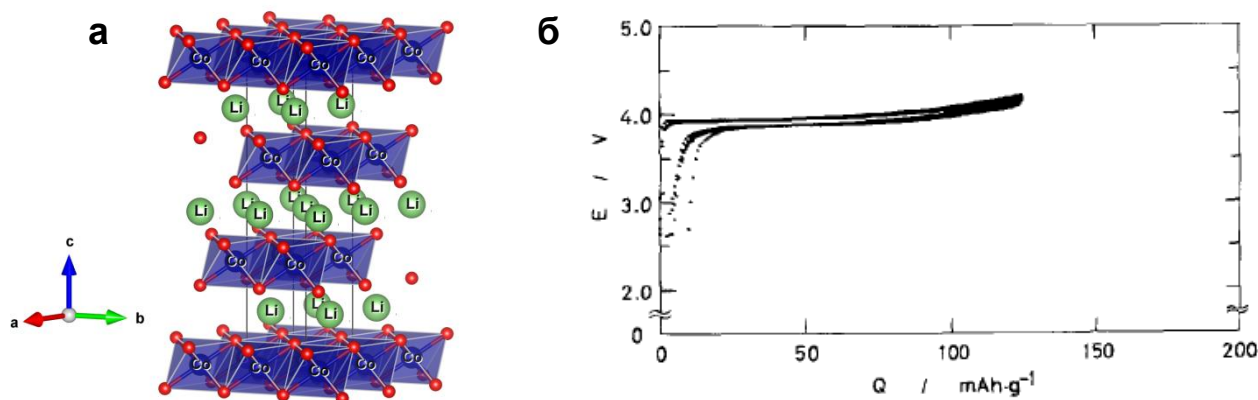


Рисунок 1.3. Структура $LiCoO_2$ (а) и характерный вид профиля циклирования (б) в электрохимической полуячейке с анодом из металлического лития [11].

Использовать LiMn_2O_4 в качестве интеркаляционного катодного материала первые предложил М. Thackeray с соавторами [12]. LiMn_2O_4 кристаллизуется в кубической сингонии (пр. гр. $Fd3m$), структурный тип шпинели MgAl_2O_4 . Атомы кислорода образуют КПУ, литий занимает тетраэдрические $8a$ позиции, а марганец – октаэдрические $16d$ (Рис. 1.4а). Соединённые рёбрами октаэдры MnO_6 образуют каркас, по каналам которого осуществляется диффузия ионов лития в трех направлениях, таким образом, образуя 3D диффузионные каналы.

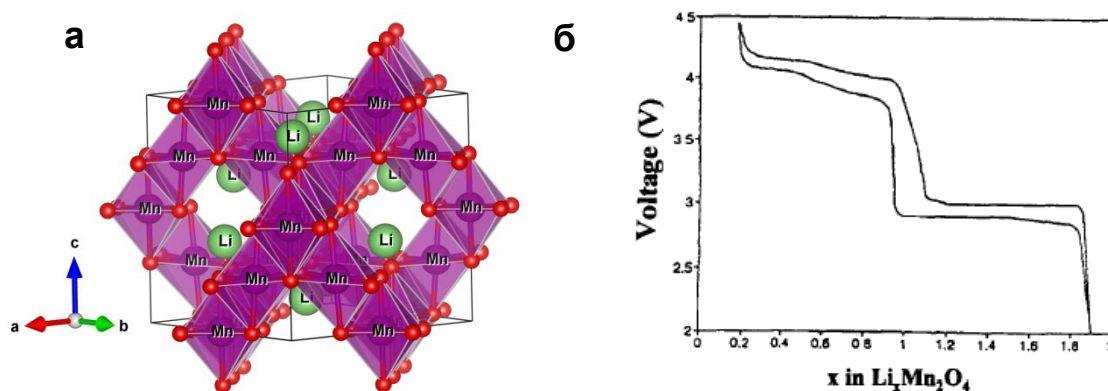


Рисунок 1.4. Структура LiMn_2O_4 (а) и характерный вид профиля циклирования (б) в электрохимической полуячейке с анодом из металлического лития [13].

Оксид марганца(III, IV)-лития способен обратимо деинтеркалировать до одного иона лития в высоковольтном диапазоне напряжений 3.5 – 4.2 В отн. Li^+/Li (Рис. 1.4); при этом теоретическая удельная ёмкость составляет 152 мАч/г. На практике же достигаются несколько меньшие значения, порядка 120 мАч/г. В низковольтном диапазоне при напряжении около 3 В возможна интеркаляция дополнительного иона лития в структуру LiMn_2O_4 , однако процесс сопровождается необратимым структурным переходом в электрохимически неактивную фазу $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ со структурой каменной соли [13].

Вторым обширным классом катодных материалов являются полианионные соединения. Отличительной чертой данного класса является наличие в составе соединений полиэдрической анионной группировки XO_4^{n-} , например, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_4^{4-} , MoO_4^{2-} (8). Введение полианиона позволяет регулировать энергию окислительно-восстановительной (ОВ) пары $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n-1)+}$ переходного металла посредством индуктивного эффекта: за счет введения X возникает сильная ковалентная связь X-O в полианионе, что в свою очередь повышает ионный характер связи M-O [14]. Потенциал ОВ пары $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n-1)+}$ понижается за счет повышения ионного характера связи M-O, что приводит к большей разности потенциалов между катодом и литиевым анодом, а значит к повышению рабочего напряжения электрохимической ячейки. На рисунке 1.5 приведена диаграмма, графически отображающая описанную зависимость на примере ОВ пары $\text{Fe}^{n+}/\text{Fe}^{(n-1)+}$. Так, в двойном оксиде LiFeO_2 (структурный тип $\alpha\text{-NaFeO}_2$)

электрохимически активной является пара $\text{Fe}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$. Низкая энергия данной окислительно-восстановительной пары приводит к очень высокому значению разности потенциалов электродов и рабочему напряжению элемента, которое находится выше окна стабильности электролита. С другой стороны, пара $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ не способна обеспечить достаточно высокое рабочее напряжение.

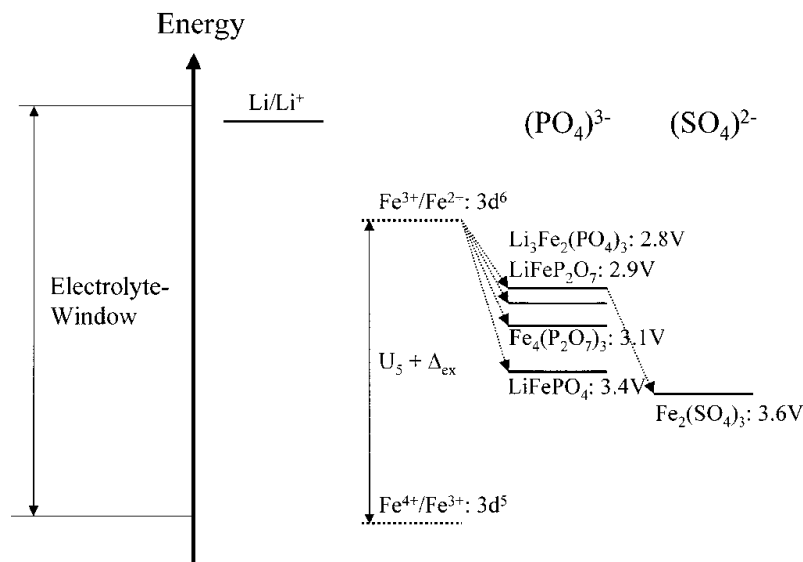


Рисунок 1.5. Схематическое изображение энергетической диаграммы ОВ пары $\text{Fe}^{n+}/\text{Fe}^{(n-1)+}$ в октаэдрическом окружении FeO_6 в структуре различных железосодержащих соединений [15].

При введении анионной группировки XO_4^{n-} удастся отрегулировать энергию окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и достигнуть приемлемого рабочего напряжения элемента. Стоит также обратить внимание на зависимость энергии окислительно-восстановительной пары $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ от электроотрицательности элемента X в анионе: чем выше электроотрицательность X, тем ниже энергия ОВ пары железа и выше рабочий потенциал элемента. Таким образом, за счёт варьирования элементов X в составе аниона, возможно регулировать рабочее напряжение получаемого электрохимического элемента, что является одним из основных преимуществ полианионных соединений.

Для кристаллической структуры данного класса катодных материалов характерно наличие устойчивого трёхмерного каркаса, образованного анионами XO_4^{n-} , сочленёнными с полиэдрами переходных металлов MO_m , что обеспечивает стабильность данных соединений при обратимой деинтеркаляции лития, и, несмотря на меньшую гравиметрическую ёмкость по сравнению с оксидными материалами (за счёт большей молярной массы), значительно повышает безопасность аккумуляторов на их основе.

Ярким примером успешного применения катодов на основе полианионных соединений является фосфат железа(II)-лития LiFePO_4 со структурой оливина $(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$, который был

впервые предложен в качестве катодного материала в 1997г. Padhi с соавторами [14]. Данное соединение кристаллизуется в орторомбической сингонии в пр. гр. $Pnma$ (рис. 1.6а). Атомы кислорода образуют искажённую гексагональную плотнейшую упаковку (ГПУ); атомы фосфора занимают тетраэдрические пустоты, атомы металлов – октаэдрические, причём железо находится в позициях $4c$, литий - в позициях $4a$. Тетраэдры PO_4 и октаэдры FeO_6 сочленяются поочередно вершинами и рёбрами, образуя тем самым устойчивый трёхмерный каркас, в котором реализуются 1D каналы для диффузии лития в направлении $[010]$.

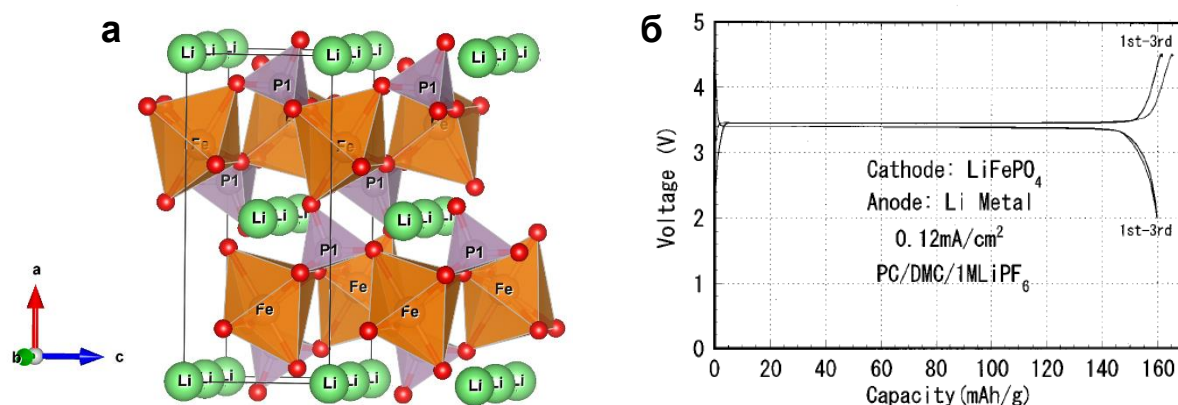


Рисунок 1.6. Структура $LiFePO_4$ (а) и характерный вид профиля циклирования (б) в электрохимической полуячейке с анодом из металлического лития [15].

Теоретическая удельная ёмкость, рассчитанная на обратимую деинтеркаляцию одного иона лития на формульную единицу, составляет 170 мАч/г. На кривой циклирования наблюдается ярко выраженное плато при напряжении 3.4 В отн. Li^+/Li , характерное для двухфазного механизма (де)интеркаляции лития (рис. 1.6б). Достигаемая на практике удельная ёмкость находится обычно в диапазоне 150-160 мАч/г.

Материалы отрицательного электрода

Хотя при изучении электрохимических свойств катодных материалов в качестве противозэлектрода обычно используется металлический литий, на настоящий момент его не применяют в коммерческих аккумуляторах. Основным препятствием к этому является способность лития образовывать дендриты, которые прорастают через сепаратор при продолжительной работе аккумулятора и могут приводить к короткому замыканию.

В качестве анодных материалов чаще всего выступают различные углеродные соединения, такие как графит и твёрдый углерод, оксидные соединения титана (TiO_2 , $Li_4Ti_5O_{12}$), а также некоторые простые вещества (Si, Sn, Sb и др.), способные образовывать бинарные сплавы с литием.

Е. Ferg с соавторами впервые использовали оксид титана(IV)-лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в качестве противозлектрода для LiCoO_2 и LiMn_2O_4 в 1994г. [16]. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ является представителем семейства твёрдых растворов $\text{Li}_{3+x}\text{Ti}_{6-x}\text{O}_{12}$ (где $0 \leq x \leq 1$) и кристаллизуется в кубической сингонии с пр. гр. $Fd-3m$ в структурном типе нормальной шпинели. В кристаллической структуре атомы кислорода образуют КПУ; литий распределён между тетраэдрическими $8a$ позициями (три четверти ионов Li^+) и октаэдрическими $16d$ (одна четверть ионов Li^+), титан занимает только октаэдрические позиции $16d$ (рис. 1.7а). Свободные тетраэдрические пустоты $8b$ и $48f$ подходят для обратимой интеркаляции добавочного лития в структуру анода, образующую 3D диффузионные каналы. Важной особенностью данного соединения является практически нулевое изменение объема элементарной ячейки при интеркаляции лития до состава $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ на первом и последующих разрядах [17], что обеспечивает стабильное циклирование на протяжении сотен циклов.

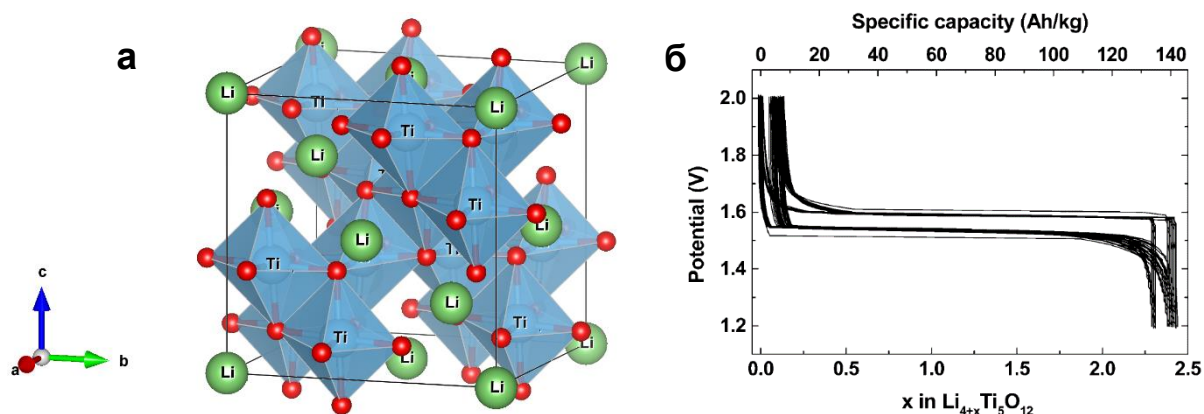


Рисунок 1.7. Структура $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (а) и характерный вид профиля циклирования (б) в электрохимической полуячейке с анодом из металлического лития [18].

Теоретическая удельная ёмкость $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ при расчёте на три иона интеркалируемого лития составляет 175 мАч/г, рабочее напряжение 1.55 В отн. Li^+/Li (рис. 1.7б). Такое высокое (для анодного материала) рабочее напряжение создаёт определённые практические трудности: для достижения приемлемых напряжений в полной электрохимической ячейке, оксид титана(IV)-лития необходимо использовать в паре с высоковольтными катодными материалами, такими как LiCoO_2 и LiMn_2O_4 . Интеркаляция лития в $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ протекает по двухфазному механизму, чему соответствует наличие характерного плато на кривой циклирования.

Наиболее широкоиспользуемым материалом анода является графит (рис. 1.8). Слоистая структура графита (пр. гр. $P6_3/mmc$, ГПУ) позволяет интеркалировать один ион лития на каждые шесть атомов углерода, образуя тем самым соединение номинального состава LiC_6 , что эквивалентно теоретической удельной ёмкости 372 мАч/г. Интеркаляция лития происходит в

несколько этапов с образованием промежуточных соединений Li_xC ($0 < x \leq 1$) при довольно низких напряжениях порядка 0.2 В отн. Li^+/Li [19]. Низкое рабочее напряжение графита наряду с его дешевизной делает данный материал крайне привлекательным для коммерческого использования.

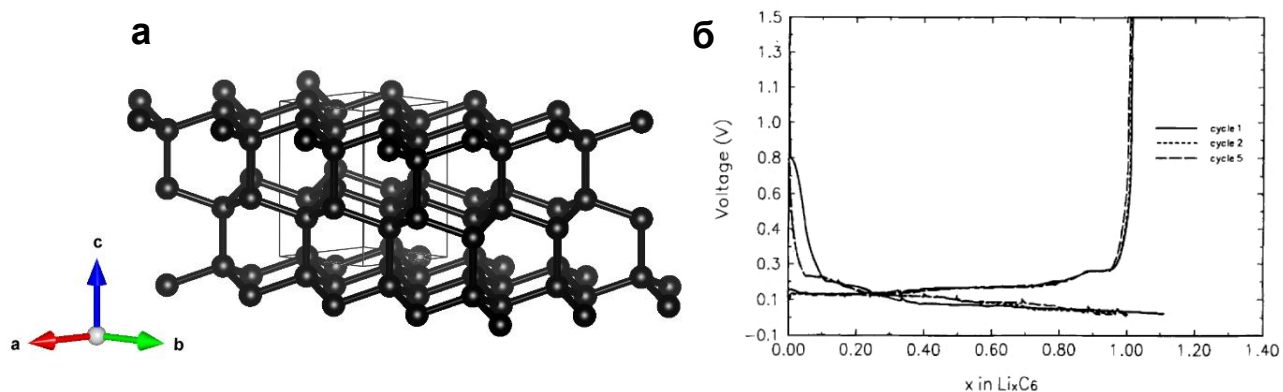


Рисунок 1.8. Структура графита (а) и характерный вид профиля циклирования (б) в электрохимической полуячейке с анодом из металлического лития [19].

Однако у графита есть и недостатки, среди которых можно выделить следующие: увеличение объёма элементарной ячейки при интеркаляции лития, медленную диффузию ионов Li^+ в межслоевом пространстве графита и др.

Приведённые выше примеры электродных материалов являются яркими представителями различных структурных классов, обладающих разной размерностью диффузионных каналов от 1D (LiFePO_4) до 3D (LiMn_2O_4 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). В настоящее время все они активно используются в коммерческих ЛИА. Тем не менее, значительное количество исследовательских работ направлено на углубленное изучение структурных и морфологических особенностей, механизмов (де)интеркаляции лития, способов повышения ионо- и электропроводящих свойств известных соединений. Активно ведётся поиск новых соединений, подходящих на роль электродных материалов, которые смогли бы удовлетворить требованиям безопасности, экологичности, высокой мощности и энергоёмкости, долговечности и низкой стоимости аккумуляторов.

1.1.3 Разновидности металл-ионных аккумуляторов

В последнее десятилетие активно ведутся исследования в области различных МИА, работающих по тем же принципам, что и литий-ионные, однако в качестве подвижных ионов в них используются ионы других металлов: натрия, калия, магния, алюминия. Движущей силой таких исследований является поиск более дешёвой и экологически безопасной альтернативы ЛИА.

В таблице 1.1 приведены некоторые физико-химические характеристики и распространённость металлов, аккумуляторы на основе которых в настоящий момент активно изучаются. Преимуществами лития являются, в первую очередь, его малая масса и небольшой ионный радиус. Это обеспечивает аккумуляторам на его основе высокую удельную энергию и большое количество рабочих циклов заряда/разряда, поскольку небольшой по размеру ион Li^+ не вызывает значительных структурных искажений материалов электродов при (де)интеркаляции. Более того, чем ниже ОВ потенциал пары M^+/M , тем больше разность потенциалов между катодом и анодом, а значит выше рабочее напряжение аккумулятора. Поскольку потенциал пары Li^+/Li наименьший среди всех металлов, аккумуляторы с анодом на основе металлического лития будут обладать наибольшим рабочим напряжением. Однако, как уже говорилось выше, в настоящее время металлический литий не используется в коммерческих аккумуляторах. В качестве материала анода для ЛИА используется графит, хотя сейчас активно ведутся исследования в области модифицирования поверхности металлического лития для его стабилизации [20].

Таблица 1.1. Сравнение некоторых характеристик металлов, используемых в МИА [21, 22].

Характеристика	Li^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Al^{3+}
Катионный радиус (Å)	0.76	1.02	1.38	0.72	0.54
M (г/моль)	6.94	22.99	39.10	24.31	26.98
E° (В, M^+/M отн. СВЭ)	-3.04	-2.71	-2.93	-2.37	-1.66
Заряд / моль	1F*	1F	1F	2F	3F
Распространённость в Земной коре, (ppm по массе)	20	23000	21000	23000	82000
Удельная ёмкость металлического электрода (мАч/г)	3862	1166	686	2205	2980

*F – постоянная Фарадея

Другой проблемой ЛИА считается низкая распространённость лития в природе и, как следствие, высокая стоимость его источников, необходимых для синтеза катодных материалов. Более того, до сих пор во многих аккумуляторах в основе катодного материала используется LiCoO_2 , содержащий токсичный кобальт.

В отношении распространённости и стоимости ресурсов остальные металлы значительно выигрывают у лития. Использование многовалентных ионов магния и алюминия увеличивает число электронов, участвующих в электрохимическом процессе, что приводит к высоким значениям удельной ёмкости. Более того, Mg не образует дендритов при циклировании, а Al устойчив к коррозии, таким образом, появляется возможность их использования в металлическом виде в качестве анодных материалов [23, 24]. Однако существует множество препятствий на пути к коммерческой реализации таких аккумуляторов: низкая кинетика

процессов диффузии, пассивация поверхности металлов при использовании неводных электролитов, меньшее рабочее напряжение, весьма ограниченное количество материалов, способных обратимо интеркалировать ионы Mg^{2+} и Al^{3+} [23, 24].

Химия натрия и калия значительно более схожа с химией лития. Так, многие соединения, способные к обратимой интеркаляции ионов Na^+ и K^+ и рассматриваемые в качестве катодных материалов, аналогичны по структуре и составу литий-содержащим соединениям. В качестве интеркаляционного анодного материала для ионов калия, как и для ионов лития, возможно использование графита [25]. К сожалению, интеркаляция ионов натрия в межслоевое пространство графита незначительна и не обеспечивает необходимых значений удельной ёмкости. Однако в данном случае существует достойная альтернатива графиту – так называемый неграфитизируемый разупорядоченный твёрдый углерод (hard carbon), получаемый пиролизом различных органических веществ. При циклировании твёрдого углерода в натриевой полужайке удаётся достичь обратимой удельной ёмкости свыше 220 мАч/г на протяжении более 100 циклов, а полная ячейка с катодом на основе $NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ достигает обратимой удельной ёмкости более 200 мАч/г при рабочем напряжении в 3 В, что сопоставимо с аналогичными показателями для ЛИА [26]. Более того, твёрдый углерод также подходит для интеркаляции ионов калия и лития. Таким образом, возможна замена типа подвижного иона без значительных изменений архитектуры аккумулятора, что должно облегчить начало серийного производства МИА. Однако натрий и калий значительно тяжелее лития, это отражается на низкой плотности энергии электрохимических систем на их основе. Исследования в области калий-ионных аккумуляторов только начали активно развиваться [25].

Хотя, по-видимому, ни одна из рассматриваемых альтернатив не будет способна полностью заменить ЛИА, каждая технология займёт свою нишу на рынке химических источников тока. Наиболее близкими к коммерческой реализации на настоящий момент являются НИА [24]. Они уже находятся на стадии прототипирования и рассматриваются в первую очередь как источники тока для крупногабаритных устройств.

1.2 Катодные материалы для натрий-ионных аккумуляторов

Поиск электродных материалов для натрий-ионных аккумуляторов ведётся по принципу структурной аналогии с литий-ионными. Так, были исследованы катодные материалы на основе ряда оксидов, в т.ч. NaCoO_2 , $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, полианионных соединений, в т.ч. NaFePO_4 , и другие. Однако, несмотря на структурное подобие, электрохимический отклик и рабочие характеристики полученных соединений значительно отличаются от их литиевых аналогов. В частности, их среднее рабочее напряжение значительно ниже, достигаемая обратимая удельная ёмкость меньше, наблюдается отличие в механизме (де)интеркаляции щелочного металла [27].

Авторами работы [28] были проведены теоретические расчёты, на основании которых сравнивались рабочее напряжение, структурная стабильность и энергетические барьеры диффузии щелочных металлов некоторых интеркаляционных натрий- и литий-содержащих электродных материалов. Для исследования были выбраны соединения нескольких классов, хорошо изученных в качестве катодных материалов для ЛИА: слоистые оксиды AMO_2 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ti}$), фосфаты со структурой оливина AMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$), NASICON-подобные фосфаты $\text{A}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, где $\text{A} = \text{Na}, \text{Li}$. Показано, что напряжение (де)интеркаляции ионов натрия для выбранного структурного типа ниже напряжения (де)интеркаляции ионов лития, однако, не всегда согласуется с разницей потенциалов окислительно-восстановительных пар Na^+/Na и Li^+/Li ($\Delta V = 0.33 \text{ V}$); различие находится в диапазоне 0.18–0.57 В (рис. 1.9).

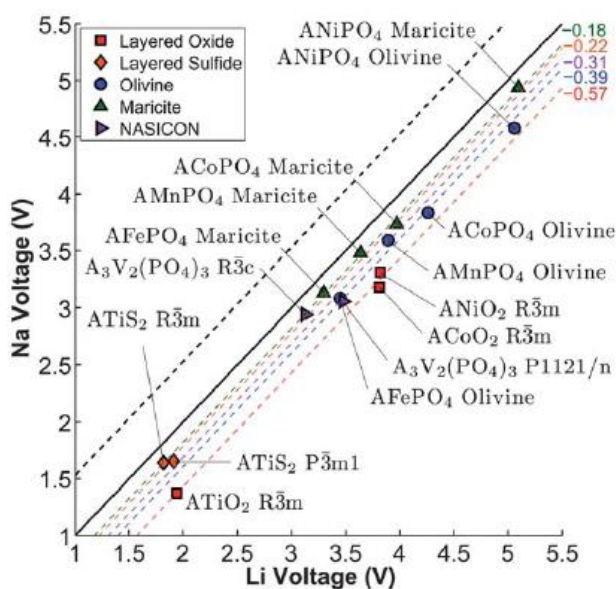


Рисунок 1.9. Напряжение (де)интеркаляции Na^+ в зависимости от напряжения (де)интеркаляции Li^+ . Цветные пунктирные линии указывают разницу напряжений $\Delta V_{\text{Na-Li}}$ для соединения одинакового состава и структуры [28].

Таким образом, прослеживается зависимость напряжения (де)интеркаляции щелочного металла от структуры катодного материала. Считается также, что более низкие напряжения для натриевых соединений связаны с гораздо меньшим выигрышем энергии при внедрении ионов Na^+ в структуру хозяина по сравнению с ионами Li^+ .

Натриевые и литиевые соединения одного класса зачастую обладают структурными различиями. Так, например, слоистые соединения AMO_2 чаще имеют как натриевые, так и литиевые производные одного и того же структурного типа. С другой стороны, для плотноупакованных структур AMPO_4 и NASICON-подобных $\text{A}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ натриевые и литиевые производные кристаллизуются в разных сингониях. Более того, в некоторых структурных типах барьеры миграции Na^+ могут быть ниже, чем барьеры миграции Li^+ . Таким образом, на основании одного лишь принципа аналогии нельзя предсказать будет ли выбранное натриевое соединение обладать необходимыми для электродного материала электрохимическими и структурными свойствами.

Среди натрий-содержащих соединений, претендующих на роль катодных материалов, можно выделить несколько наиболее перспективных представителей, чьи рабочие характеристики сопоставимы с литиевыми катодными материалами. Речь идёт о фосфате и фторид-фосфате ванадия-натрия.

1.2.1 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

Результаты литературного поиска по базе данных Web of Science по запросу « $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ » охватывают 189 статей. Первое указание на электрохимическую активность фосфата ванадия(III)-натрия появилось в 2003 году в книге [7], но резкий рост числа публикаций по данной тематике наблюдается только после 2014 года, в 2018 году было опубликовано 50 статей, посвящённых $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Наблюдаемая тенденция совпадает с ростом интереса к НИА в целом, однако количество публикаций отражает высокую перспективность данного соединения.

Кристаллическая структура

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ кристаллизуется в тригональной сингонии, пространственная группа $R\text{-}\bar{3}c$. Кристаллическую структуру ромбоэдрического $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ принято описывать как трехмерный каркас, включающий тетраэдры PO_4 и октаэдры VO_6 , соединённые между собой вершинами через общий атом кислорода. В частности, два октаэдра VO_6 связаны с тремя тетраэдрами PO_4 , образуя, таким образом, основной структурный мотив $[\text{V}_2(\text{PO}_4)_3]_3$, так называемые «фонарики», объединённые в цепи вдоль оси c . Ионы Na^+ занимают позиции M1 (6b), шестикоординированные атомами кислорода, и восьмикоординированные позиции M2

(18e) в междоузлиях. Позиции M1 расположены между двумя смежными блоками $[V_2(PO_4)_3]$ в одной и той же цепи «фонариков», в то время как позиции M2 расположены между соседними цепями $[V_2(PO_4)_3]$, причём заселённость позиций M1 и M2 ионами натрия различна (рис. 1.10). Такая топология структурных полиэдров характерна для структурно-изоморфных каркасных соединений типа NASICON (Na Super Ion CONductor) с общей формулой $AMM'P_3O_{12}$ [29]. При сохранении топологии, к NASICON могут относиться соединения, обладающие ромбоэдрической (для большинства систем), моноклинной, триклинной и орторомбической симметрией кристаллической решётки, независимо от величины их проводимости и наличия Na в составе [29].

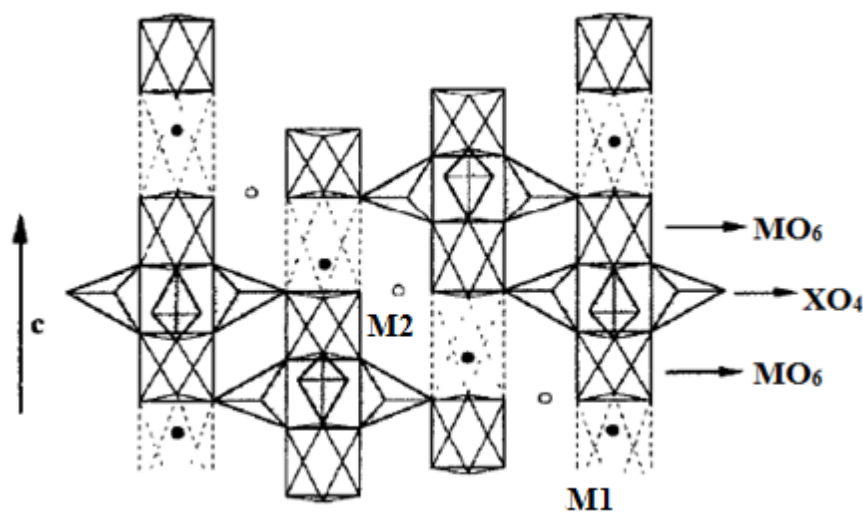


Рисунок 1.10. Ориентация основных структурных мотивов в структуре NASICON с ромбоэдрической симметрией кристаллической решётки [30]. Позиции M1 обозначены закрашенными кругами, позиции M2 – пустыми.

Пути миграции натрия в структуре $Na_3V_2(PO_4)_3$ были рассчитаны методом DFT [31]. Движение ионов натрия осуществляется по вакансионному механизму через соседние позиции M1 или M2. Наиболее энергетически выгодной является диффузия вдоль направлений a и b (рис. 1.11a и 1.11b), в то время как прямое перемещение в соседнюю позицию вдоль направления c оказывается невозможным ввиду высокой энергии активации прыжка. Однако возможно движение ионов натрия вдоль направления c по искривленной траектории (рис. 1.11c). Таким образом, в $Na_3V_2(PO_4)_3$ реализуются 3D диффузионные каналы.

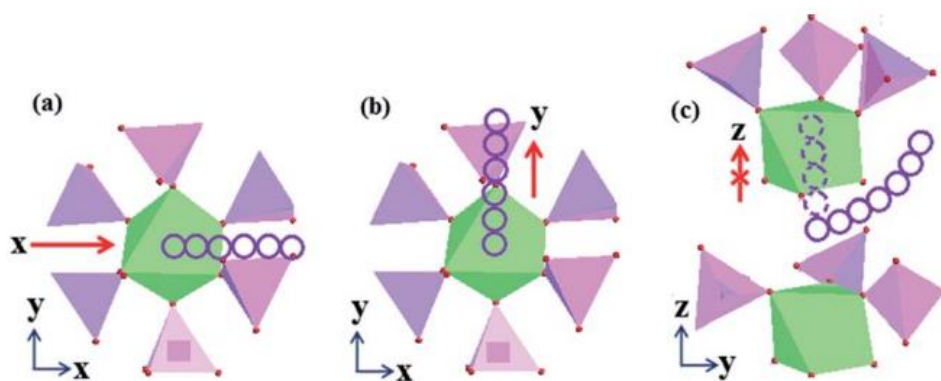


Рисунок 1.11 Возможные пути миграции натрия в $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [31].

Электрохимические свойства

В 2010г. L. Plashnitsa с соавторами [32] продемонстрировали электрохимические свойства $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в диапазоне напряжений 0.9 – 4.8 В (отн. Na^+/Na). На зарядно-разрядных кривых циклирования $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в электрохимической полуячейке (противоэлектрод – металлический натрий, электролит – раствор NaClO_4 в пропиленкарбонате (ПК)) наблюдаются две области (рис. 1.12). В области высоких напряжений наблюдается ярко выраженное плато при 3.4 В отн. Na^+/Na , связанное с окислением ванадия $\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^{4+}$, ёмкость которого соответствует извлечению ~ 1.7 моль ионов натрия на формульную единицу $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Теоретически возможно извлечение $3x$ ионов Na^+ при расчёте на формульную единицу $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, что соответствует удельной ёмкости 177 мАч/г, однако для извлечения третьего иона необходимо ещё более высокое напряжение, которое находится вне окна электрохимической стабильности используемых электролитов.

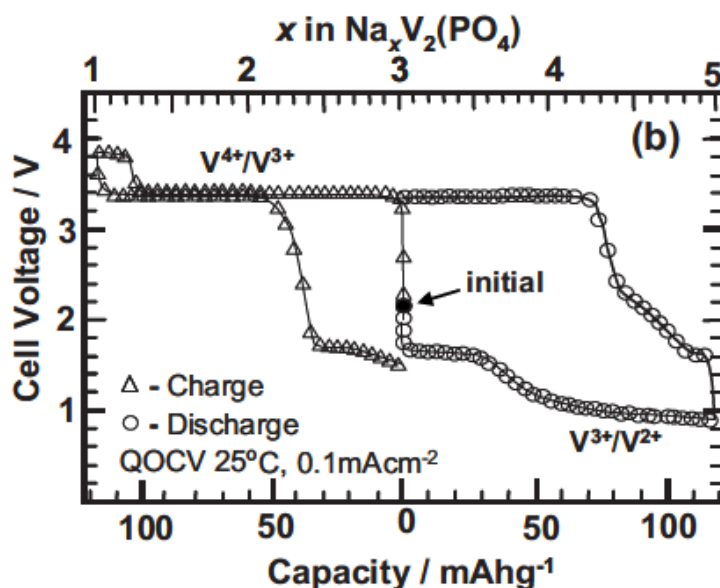


Рисунок 1.12. Зарядно-разрядные кривые циклирования $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в диапазоне напряжений 0.9 - 4.8 В в полуячейке с противоэлектродом из металлического Na и электролитом на основе NaClO_4 [32].

При разряде в низковольтной области наблюдается два плато при напряжениях около 1.6 и 1.0 В отн. Na^+/Na , которые соответствуют восстановлению ванадия $\text{V}^{+3} \rightarrow \text{V}^{+2}$ и введению ~ 2 ионов натрия предположительно до состава $\text{Na}_5\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Однако при последующем заряде плато при 1.0 В исчезает, а при 1.6 В наблюдается пологий участок; ёмкость которого близка 36 мАч/г, что соответствует интеркаляции только 0.6 ионов натрия на формульную единицу. Кулоновская эффективность (отношение ёмкости заряда к ёмкости разряда) высоковольтной и низковольтной областей составила 85 и 31% соответственно. Вероятно, что наблюдаемое в данной работе плато при 1.0 В отражает побочное взаимодействие электрода с электролитом. Это было подтверждено в более поздних работах, в которых методом теории функционала плотности (DFT) были рассчитаны и экспериментально подтверждены напряжения, при которых возможны реакции (де)интеркаляции в $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Было показано, что интеркаляция одного иона добавочного натрия до состава $\text{Na}_4\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ возможна при напряжении около 1.9 В (экспериментально 1.6 В), а интеркаляция второго иона натрия до состава $\text{Na}_5\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ возможна уже при значительно более низком напряжении порядка 0.3 В [33, 34].

Двухфазный механизм реакции (де)интеркаляции натрия из структуры $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ был неоднократно подтверждён в различных работах методом *in situ* РФА (35, 36). В начале заряда электрода (извлечение ионов натрия) наблюдается только одна фаза $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой типа NASICON (пр. гр. $R\text{-}3\text{c}$). При продолжении заряда в области плато при 3.4 В на дифрактограмме появляются несколько новых рефлексов, причём их интенсивность увеличивается с увеличением времени заряда, в то время как интенсивность рефлексов $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ уменьшается; эти рефлексы полностью исчезают при напряжении 3.7 В. При разряде до 2.7 В наблюдаемый процесс обращается. Дифрактограмма полностью заряженного электродного материала совпадает с дифрактограммой $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. $R\text{-}3\text{c}$), полученного из $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ химическим окислением. Таким образом, в области плато сосуществуют две фазы $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. $R\text{-}3\text{c}$) и $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. $R\text{-}3\text{c}$), причём изменение объема элементарной ячейки при таком структурном переходе составляет около 8.26 %, что сопоставимо с изменением объема LiFePO_4 (около 6.8%), используемого в коммерческих ЛИА.

Интеркаляция добавочного натрия в области низких напряжений также протекает по двухфазному механизму. В соответствии с работой [37], существует две двухфазные области, которым соответствуют два плато на зарядно-разрядных кривых при напряжениях ~ 1.6 В и ~ 0.3 В. Согласно выводам авторов, при напряжении 1.6 В происходит интеркаляция только одного иона натрия на формульную единицу $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, в то время как второе плато соответствует интеркаляции уже двух ионов Na^+ до состава $\text{Na}_5\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в конце разряда, при этом ионы ванадия V^{+3} подвергается восстановлению до $\text{V}^{+1/+2}$. Указанный состав был определён косвенно по достигнутой удельной ёмкости и вызывает сомнение. В работе не проводилось

непосредственного установления химического состава и определения структуры полученных фаз.

Была исследована возможность использования $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в качестве матрицы для обратимой электрохимической интеркаляции ионов лития [38-40]. Для этого $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ помещали в электрохимическую ячейку с литиевым металлическим противоэлектродом и электролитом на основе литиевой соли. При такой конфигурации, на первом заряде, за счёт деинтеркаляции Na^+ из структуры катодного материала, происходит образование смешанно-ионного электролита, содержащего как ионы Li^+ , так и Na^+ . Электрохимическую ячейку, совмещающую натриевый электродный материал с противоэлектродом и электролитом, содержащими другой тип подвижного иона, в литературе принято называть гибридной.

На рисунке 1.13 приведён профиль первого цикла гальваностатического циклирования $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в зависимости от концентрации лития в электродном материале и от удельной ёмкости (на вставке) в гибридной электрохимической ячейке. Видно, что форма кривой совпадает с профилем, наблюдаемым в натриевой полуячейке. Однако два плато расположены при более высоких напряжениях (3.7 и 1.8 В), что является следствием замены натриевого противоэлектрода на более отрицательный литиевый.

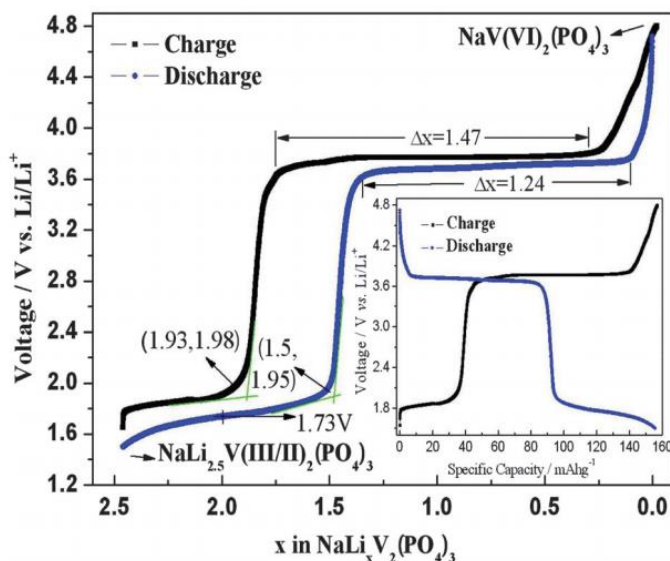


Рисунок 1.13. Зависимости напряжения гибридной Na/Li ячейки с катодом на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ от концентрации лития в электродном материале и от удельной ёмкости (вставка) для первого цикла [38].

Посредством анализа зависимости формы кривых цикл ЦВА от номера цикла было предположено, что на первом цикле происходит смена типа иона, принимающего участие в электрохимической реакции (де)интеркаляции, с преимущественно Na^+ на Li^+ , и образование $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ в высоковольтном регионе. Механизм (де)интеркаляции лития при циклировании $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в гибридной ячейке является двухфазным, при котором в области

плато при 3.7 В сосуществуют две фазы $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. $R\text{-}3\text{c}$) и $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. $R\text{-}3\text{c}$), аналогично механизму (де)интеркаляции натрия в натриевой ячейке [41].

Катионное Na/Li замещение

В литературе к настоящему времени изучено катионное замещение натрия на литий в условиях различных методов синтеза, в том числе при химическом и электрохимическом ионном обмене, в ходе золь-гель и прямого керамического синтеза.

С целью изучения интеркаляционных свойств фосфата ванадия(III)-натрия, J. Gopalakrishnan и K. Kasthuri Rangan провели извлечение натрия из $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, сопровождающееся одновременным окислением ванадия с помощью Br_2 . В результате автором удалось получить соединение $\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, сохраняющее структуру предшественника и способное в дальнейшем выступать в роли хозяина для других катионов, в том числе довольно легко интеркалировать до трёх ионов Li^+ и H^+ , образуя соответственно $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{H}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с сохранением ромбоэдрической симметрии [42].

Известно, что стабильной модификацией фосфата ванадия(III)-лития, получаемой прямым твердофазным синтезом при высокой температуре, является моноклинный $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с пр. гр. $P2_1/n$, который также относят к NASICON-подобным соединениям. Ромбоэдрический $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (R) может быть получен прямым ионным обменом из ромбоэдрического $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (R) без применения окислительной стадии извлечения натрия [43]. В работе [43] обмен Na^+ на Li^+ осуществляли путем перемешивания порошка $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в концентрированном водном растворе LiNO_3 в течение 24 часов. Химический анализ показал, что обмен происходил практически полностью и приводил к получению соединения состава $\text{Li}_{2.82}\text{Na}_{0.12}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Дифрактограмма полученного соединения индексируется в пространственной группе $R\text{-}3\text{c}$, причем параметр a элементарной ячейки уменьшается по сравнению с предшественником, наряду с увеличением параметра c , что было приписано к возросшему электростатическому отталкиванию соседних полиэдров MO_6 в структуре NASICON, возникающему за счет перераспределения ионов лития в позициях M1 и M2. Полученный $R\text{-Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ проявляет электрохимическую активность и способен обратимо извлекать до 2^x ионов лития на формульную единицу посредством двухфазного механизма при напряжении 3.77 В.

Авторами работы [44] $R\text{-Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ был получен перемешиванием $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в 1M растворе LiPF_6 в смеси диметилкарбоната (ДМК) и этиленкарбоната (ЭК) в течение ночи. Соотношение элементов в полученном соединении было определено посредством атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и соответствовало составу $\text{Li}_{2.83}\text{Na}_{0.17}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, что указывает на практически завершённый ионный обмен. Однако,

несмотря на то, что химический состав полученного образца идентичен полученному в работе [43], дифрактограмму $R\text{-Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ удаётся проиндексировать только используя пространственную группу $R\text{-}3$, которая отличается от пространственной группы $R\text{-}3c$ предшественника $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. При этом каркас, составленный из октаэдров VO_6 и тетраэдров PO_4 , сохраняется, но теперь в структуре $R\text{-Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ванадий распределяется по двум кристаллографическим позициям, что приводит к двум дополнительным рефлексам при 11.7° и 12.9° на дифрактограмме. Ионы лития полностью занимают новые кристаллографические позиции (18f), которые отличаются от исходных позиций ионов натрия (6b и 18e), возможно, из-за меньшего ионного радиуса Li^+ по сравнению с Na^+ . Оставшиеся ионы Na^+ занимают позиции 3a и 3b, которые эквивалентны 6b в структуре предшественника $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. На зарядно-разрядных кривых циклирования наблюдается наличие одного плато при напряжении 3.75 В; обратимая удельная ёмкость достигает 121 мАч/г, что очень близко к теоретическому значению для $R\text{-Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (131 мАч/г) и соответствует извлечению двух ионов лития из его структуры.

В другой работе [45] соединение состава $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ было получено прямым химическим ионным обменом из $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Ионный обмен проводили в водном растворе, содержащем двукратный молярный избыток LiNO_3 , при температуре 40°C в течение ночи; процесс повторяли дважды для обеспечения максимальной глубины обмена. Полученный $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ сохранил структуру предшественника (пр. гр. $R\text{-}3c$), а параметры элементарной решётки изменились в соответствии с ранее наблюдаемой тенденцией [43]. При этом у авторов работ [43, 45] не удалось воспроизвести синтез до полного извлечения натрия, описанный в работе [42]. Полученный $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ был способен обратимо интеркалировать до 1.5 ионов лития на формульную единицу, что соответствует плато при напряжении 3.7 В.

In situ образование соединения того же состава $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ было зарегистрировано авторами работ [41, 46] в ходе циклирования $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в литиевой электрохимической ячейке. Более того, как показали эксперименты, образование смешанного $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ происходило при выдерживании собранной ячейки в течение нескольких часов даже без наложения электрического тока. Выдерживание $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в электролите (1М раствор LiPF_6 в смеси ДМК и ЭК) в течение 12 [46] или 24 часов [41] привело к получению соединения такого же состава. Соединению $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ авторами была приписана пространственная группа $R\text{-}3c$, ссылаясь на данные работы [45]. Электрохимический отклик $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ совпадает с ранее наблюдаемым для $R\text{-Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, а именно присутствует ярко выраженное плато на напряжении 3.75 В отн. Li^+/Li , соответствующее двухфазному механизму деинтеркаляции лития и сосуществованию двух фаз: $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$. В работе [46] дополнительно была показана возможность интеркаляции добавочного лития в структуру $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ в

низковольтном диапазоне при напряжении ~ 1.7 В до предполагаемого состава $\text{Li}_4\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$, оценённого по достигнутому значению удельной ёмкости – 230 мАч/г при разряде от 4.3 до 1 В.

Для синтеза $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ был применён золь-гель метод [47, 48]. В работе [47] в результате синтеза был получен композит (H-LNVP), состоящий из ромбоэдрического $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (60.9%), ромбоэдрического $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (31.6%) и моноклинного $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (7.5%). Состав устанавливался посредством РФА. Однофазный $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ (R-LNVP) был получен для сравнения химическим ионным обменом. По утверждению авторов, композиционный материал проявляет лучшие электрохимические характеристики, чем однофазный R-LNVP, благодаря наличию небольшого количества моноклинного $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. На кривой гальваностатического циклирования композита наблюдается одно ярко выраженное плато при напряжении около 3.75 В отн. Li^+/Li , соответствующее извлечению лития из R- $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, и три дополнительных плато при 3.6, 3.65 и 4.06 В, соответствующих извлечению лития из моноклинной фазы $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Напротив, только одно плато при 3.75 В отн. Li^+/Li наблюдается на кривой циклирования R-NLVP. Удельная ёмкость композиционного материала составила ~ 125 мАч/г, в то время как для однофазного R-NLVP только ~ 95 мАч/г.

Однофазный ромбоэдрический $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ был получен авторами [48] посредством золь-гель метода с использованием поверхностно-активных веществ (ПАВ) в качестве источника натрия и углерода. По мнению авторов, ПАВ могут спровоцировать замещение позиций M1 в структуре ромбоэдрического $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ ионами Na^+ , однако объяснение принципа влияния ПАВ на структуру конечного продукта не приводится. Тем не менее, форма зарядно–разрядных кривых циклирования полученного соединения является характерной для $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$; на них не наблюдается дополнительных плато, характерных для моноклинной модификации $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

Попытки получить ромбоэдрический $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ твердофазным синтезом были проведены в работах [49–51], однако однофазного образца получить не удалось. Вместо этого авторами были получены композиционные материалы, преимущественно состоящие из смеси ромбоэдрических $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, и моноклинного $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Детально изучение твердофазного синтеза смешанных $\text{Li}_{3-x}\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ было проведено в работах [49, 51]. Синтез проводили при варьировании соотношения Li/Na в исходной реакционной смеси. Была составлена фазовая диаграмма, отражающая состав продуктов реакции в зависимости от количества натрия в исходной реакционной смеси в расчёте на определённую стехиометрию (рис. 1.14). Интересно, что вблизи граничных составов: моноклинного $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. $P2_1/n$) и ромбоэдрического $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. $R-3c$) – наблюдаются две узкие области твёрдых растворов. Таким образом, посредством твердофазного синтеза можно получить твёрдые растворы конечных составов $\text{Li}_{2.8}\text{Na}_{0.2}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. $P2_1/n$) и $\text{Na}_{2.8}\text{Li}_{0.2}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. $R-3c$).

Для промежуточных соотношений Li/Na происходит образование многокомпонентных систем различного состава (рис. 1.14).

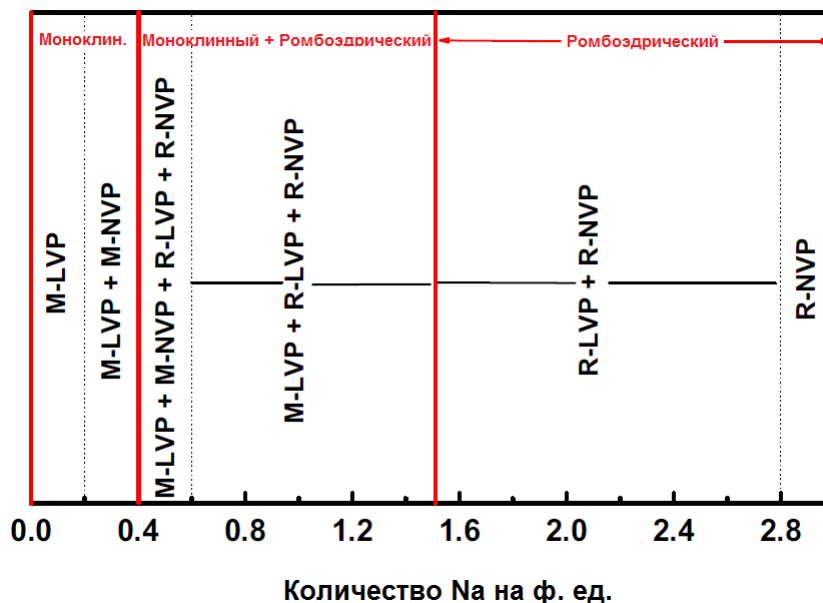


Рисунок 1.14. Фазовая диаграмма $\text{Li}_{3-x}\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 3$) [49].

Возможность получения $\text{Na}_{3-\delta}\text{Li}_\delta\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с глубокой степенью обмена натрия на литий в условиях мягкой химии и замещение до 0.2 ионов натрия на литий при твердофазном синтезе указывает на то, что замещение натрия на литий в структуре $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ происходит легко, видимо, из-за довольно близких структур конечных представителей – NASICON-подобных $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

Циклирование $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в полных электрохимических ячейках

Отличительной чертой $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ является его способность выступать в роли материала как положительного, так и отрицательного электрода, что обеспечивается способностью ванадия проявлять несколько устойчивых степеней окисления и наличием в структуре необходимых вакансий. Как следствие, появляется возможность создать так называемые симметричные аккумуляторы, в которых одно и то же соединение будет выступать в качестве активной составляющей обоих электродов. Электрохимические свойства симметричных ячеек на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ были изучены несколькими группами [32, 52-57].

Рабочее напряжение полной симметричной электрохимической ячейки составляет 1.8 В (рис. 1.15), а обратимая удельная ёмкость при скорости циклирования C/10 варьируется от 70 до 100 мАч/г (52-55, 57). Авторами [52] была показана возможность использовать $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ для полностью твердотельной электрохимической ячейки, в которой в качестве электролита выступает моноклинная модификация $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (пр. гр. C2/c). Полученная ячейка способна

обеспечить ёмкость порядка 65 мАч/г при рабочем напряжении 1.8 В, однако авторы [52] проводили циклирование при крайне низкой плотности тока – 1.2 мкА/см².

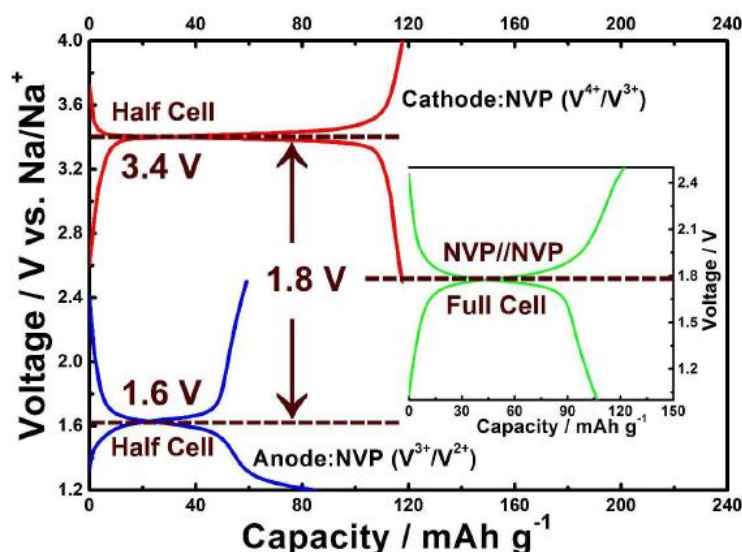


Рисунок 1.15. Зарядно-разрядные кривые $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в полуячейках в высоковольтном (красный) и низковольтном (синий) диапазонах с натриевым противоэлектродом, и результирующая кривая для полной симметричной ячейки (зелёный).

Другой подход к сборке симметричных ячеек был предложен в работе [56]. Поскольку интеркаляция добавочного натрия в $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ протекает в два этапа, было предложено активировать нижнее плато при 0.3 В в симметричных ячейках с целью повышения рабочего напряжения. Для этого $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ предварительно разряжали до получения $\text{Na}_4\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Полученное таким образом соединение помещали в электрохимическую ячейку с катодом на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Рабочее напряжение ячейки при такой сборке составляло 3.0 В, а удельная ёмкость достигала порядка 45 мАч/г.

Катодные свойства $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ были изучены относительно таких хорошо зарекомендовавших себя анодных материалов, как $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [58] и твёрдый углерод [59, 60], а также относительно анода неинтеркаляционного типа – висмута [61]. Стоит также отметить, что способность $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ выступать в качестве матрицы для интеркаляции лития, позволила авторам создать полную гибридную Na/Li электрохимическую ячейку, в которой в качестве анодного материала выступала литий-титановая шпинель $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [44]. В таблице 1.2 приведены сравнительные характеристики полных ячеек на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в паре с различными анодными материалами.

Таблица 1.2. Сравнение характеристик полных ячеек с катодом на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

Материал анода	Удельная ёмкость, мАч/г	Плотность тока, мА/г	Рабочее напряжение, В	Удельная энергия, Втч/кг	Источник
$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	90	100 (1.2С)	1.25	113	[58]
Твёрдый углерод	100	60 (С/2)	3.3	330	[59]
Висмут	62	100 (1.2С)	2.74	170	[61]
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	73	100 (1.2С)	2.2	160	[46]

Как видно из таблицы, фосфат ванадия(III)-натрия является универсальным катодным материалом как для натрий-ионных, так и для гибридных натрий-литий-ионных аккумуляторов, обеспечивая рабочее напряжение и удельную плотность энергии, сопоставимые с литий-ионными аккумуляторами.

1.2.2 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_3$

Фторид-фосфат ванадия(III)-натрия представляет собой производное от $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, получаемое при замене одной ортофосфатной группы на три атома фтора. Тем не менее, структура и электрохимические свойства данных соединений значительно различаются. Более того, в системе Na-V-P-O-F существует несколько кристаллических модификаций различной стехиометрии. Так, принято рассматривать серию смешанно-валентных фторид-фосфатов с общей формулой $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 2$), граничными представителями которой являются $\text{Na}_3\text{V}^{+3}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (или $\text{Na}_{1.5}\text{VPO}_4\text{F}_{1.5}$) и $\text{Na}_3\text{V}^{+4}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)\text{F}$ (или $\text{Na}_{1.5}\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$). Кроме того, сообщается о существовании фазы состава $\text{NaV}^{+3}\text{PO}_4\text{F}$.

Результаты литературного поиска по базе данных Web of Science по запросу « $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ » охватывают 44 статьи, по запросу « NaVPO_4F » - 22 статьи, а по результатам запроса « $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ » найдено 9 публикаций. Однако это не полный охват литературы по данному классу соединений ввиду сложности однозначного поиска, поскольку соединение переменного состава $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ записывается в литературе несколькими различными способами. Электрохимическую активность $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ первыми установили J. Barker с соавторами в 2006г. [62]; затем последовало ещё несколько работ этой же исследовательской группы, посвященных данному классу соединений [63]. Однако пик публикационной активности по фторид-фосфату ванадия(III, IV)-натрия, как можно судить по анализу результатов поиска, приходится на 2018г., за который было опубликовано 20 статей. Целью настоящего раздела является упорядочение существующей информации, во многом противоречивой, и анализ результатов исследований по данному направлению.

Кристаллическая структура соединений в системе Na-V-P-O-F

Многие известные фторид-фосфаты входят в состав минералов. J.-М. Le Meins со соавторами в 1999г. впервые синтезировал и изучил кристаллохимию группы соединений $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, где $\text{M} = \text{Fe}, \text{Al}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Ga}$ [64]. Синтез проводили твердофазным методом из смеси NaF с MPO_4 и гидротермальным методом с целью получения монокристаллов. Для $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ устойчивая при комнатной температуре кристаллическая модификация (β) имеет тетрагональную симметрию с пр. гр. $P4_2/mnm$, $a = b = 9.047(2) \text{ \AA}$, $c = 10.705(2) \text{ \AA}$. Ванадий в структуре занимает позицию $8j$ и находится в октаэдрическом окружении четырёх атомов кислорода и двух атомов фтора, образуя, таким образом, октаэдры VO_4F_2 . В отличие от октаэдров VO_6 в структуре $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, VO_4F_2 дополнительно соединяются между собой попарно вершинами через атом фтора и располагаются вдоль оси c . Каждый составленный таким образом биоктаэдр $[\text{V}_2\text{O}_8\text{F}_3]$ соединяется вершинами с восемью тетраэдрами PO_4 (фосфор занимает позиции $4d$ и $4e$) через кислород, образуя трёхмерный каркас, характерный для всех соединений семейства $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (рис. 1.16). Подобное соединение $[\text{V}_2\text{O}_8\text{F}_3]$ с PO_4 приводит к образованию каналов вдоль направлений a и b , а в местах их пересечения образуются довольно большие полости, в которых расположены катионы Na^+ , занимающие, таким образом, две неэквивалентные семи-координированные позиции $8i$ с различной заселённостью: позиция M1 заселена полностью, а M2 – наполовину.

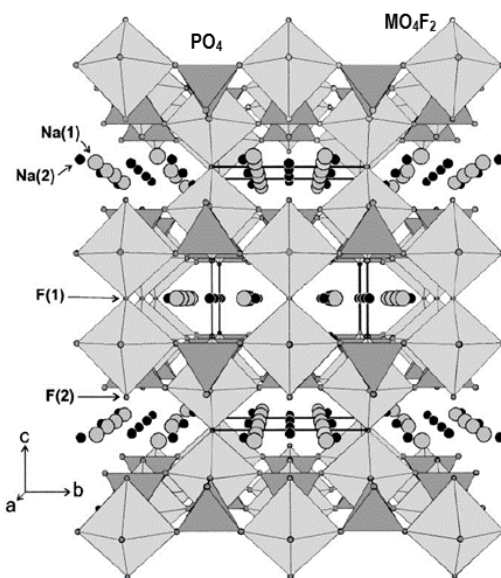


Рисунок 1.16. Кристаллическая структура семейства $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [64].

В семействе $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ авторами [64] были обнаружены температурно-зависимые полиморфные превращения с образованием трёх модификаций: α -фаза с пр. гр. $I4/mmm$, β -фаза с пр. гр. $P4_2/mnc$ или $P4_2/mnm$ и γ -фаза с пр. гр. $Pbam$. Основное различие структур данных полиморфных модификаций заключается в возникновении суперячейки, вызванном смещением

катионов натрия в полостях или их перераспределении с сохранением трёхмерного каркаса для высокотемпературной α -формы и устойчивой при комнатной температуре β -формы, а в случае низкотемпературной γ -модификации ($M = Fe$) дополнительно наблюдается небольшое орторомбическое искажение исходной тетрагональной элементарной ячейки за счет искажения полиэдрического каркаса.

Долгое время для описания кристаллической структуры $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ успешно использовали пространственную группу $P4_2/mnm$, однако позднее, в 2014г., группой французских учёных с использованием синхротронного излучения было установлено незначительное орторомбическое искажение $a/b = 1.002$, незаметное при записи дифрактограммы на лабораторном дифрактометре, и для описания структуры $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ было предложено использовать пр. гр. *Amam* (№ 63) [65]. Использование новой пространственной группы приводит к перераспределению ионов натрия между тремя кристаллографическими позициями: семи-координированными Na1 и Na2 и шести-координированной Na3, в то время как в более ранней модели катионы натрия распределялись по двум позициям (рис. 1.17). Тем не менее, полиэдрический каркас остаётся без изменений. Крайне близкое расположение позиций Na2 и Na3 отражается в их частичном заполнении, причём уточнение заселённости обеих позиций приводит к значениям 0.65 для Na2 и 0.3 для Na3, то есть всегда полностью занята та или иная позиция.

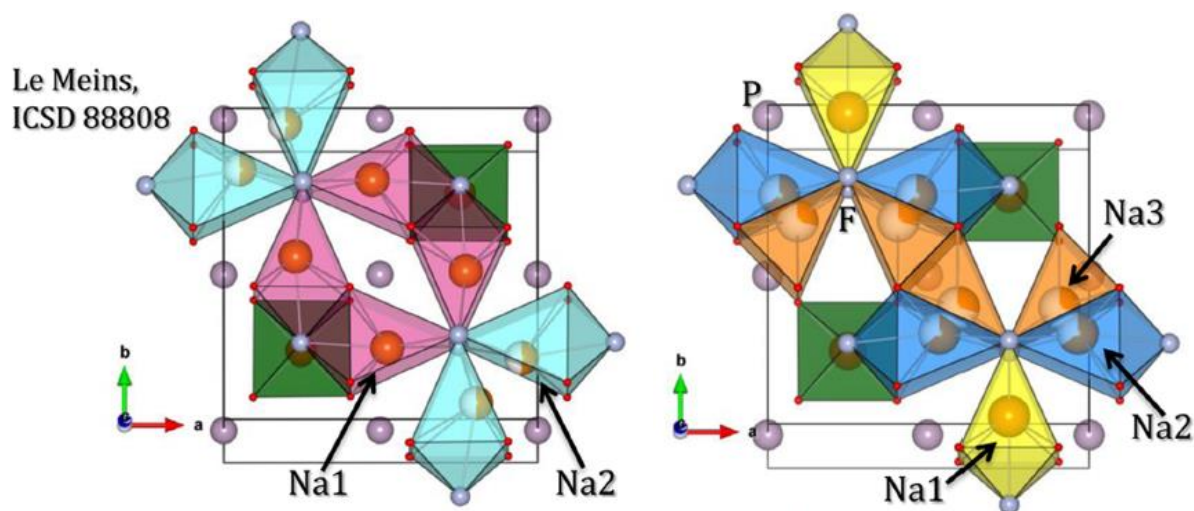


Рисунок 1.17. Распределение ионов натрия в элементарной ячейке $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ в модели с пр. гр. $P4_2/mnm$ (слева) и *Amam* (справа) [65].

Окисление ванадия до состояния V^{+4} приводит к образованию $Na_3V_2O_2(PO_4)_2F$ (или $Na_{1.5}VOPO_4F_{0.5}$) – другого конечного представителя семейства $Na_3V_2O_x(PO_4)_2F_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 2$). W. Massa с соавторами [66] впервые в 2002г. получили $Na_3V_2O_2(PO_4)_2F$ гидротермальным методом синтеза и определили его структуру. Было установлено, что $Na_3V_2O_2(PO_4)_2F$ кристаллизуется в

тетрагональной сингонии с пр. гр. $I4/mmm$. Атомы ванадия находятся в окружении пяти атомов кислорода и одного атома фтора, образуя октаэдры VO_5F , которые соединяются попарно вершинами через атом фтора вдоль направления c , а атомы кислорода тем временем соединяются с тетраэдрами PO_4 в плоскости ab . Таким образом, полиэдрический каркас аналогичен $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, в котором атомы фтора в позиции F(2) замещены кислородом (рис. 1.16), образующим с ванадием короткую ванадильную связь $V=O$, что вызывает искажение октаэдра VO_5F и уменьшение параметра c элементарной ячейки. Ионы Na^+ распределены по двум семи-координированным кристаллографическим позициям $8h$ и $16l$.

В 2006г. Е. Baudrin с соавторами [67] было показано другое распределение ионов Na^+ между кристаллографическими позициями пр. гр. $I4/mmm$ в $Na_3V_2O_2(PO_4)_2F$. Согласно их данным, ионы натрия занимают семи-координированные позиции $8h$ и шести-координированные позиции $8j$.

Позднее, А.А. Tsirlin с соавторами [68] с помощью синхротронной рентгеновской дифракции и дифракции электронов показали существование трех полиморфов $Na_3V_2O_2(PO_4)_2F$ с разными пространственными группами в зависимости от упорядоченности расположения ионов Na^+ при сохранении полиэдрического каркаса. Высокотемпературная (выше 500K) неупорядоченная по ионам Na^+ полиморфная модификация (α -фаза) описана в высокосимметричной пространственной группе $I4/mmm$. При более низких температурах (298K) ионы натрия становятся частично упорядоченными в β -фазе (пространственная группа $P4_2/mnm$) и полностью упорядоченным ниже 235 К в γ -фазе (пространственная группа $P4_2/mbc$). Распределение ионов натрия в различных полиморфах приведено на рисунке 1.18. Стоит также отметить, что аналогичные фазовые переходы наблюдались и для $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ [64, 65].

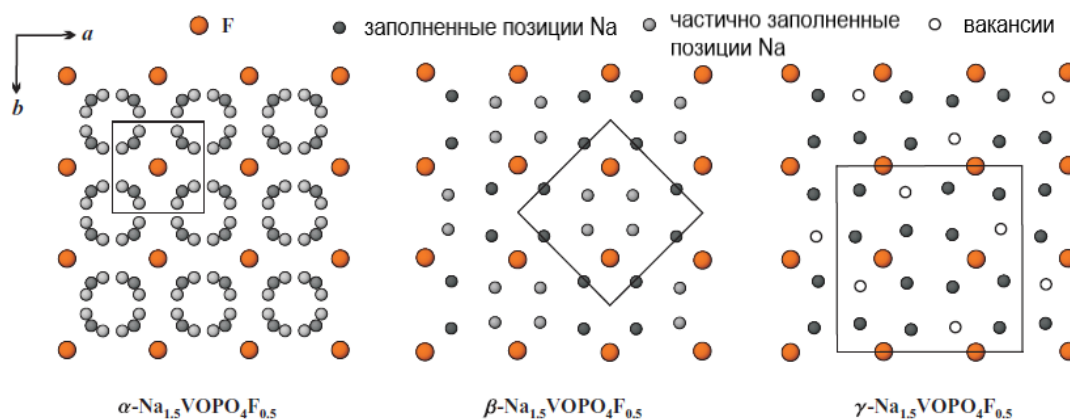


Рисунок 1.18. Распределение ионов натрия в различных полиморфных модификациях $Na_3V_2O_2(PO_4)_2F$.

Таким образом, пространственная группа $P4_2/mnm$ и распределение атомов по кристаллографическим позициям для устойчивой при комнатной температуре модификации

$\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ совпадает с данным, приведенными в работе [64] для $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Единственное различие заключается в том, что одна из трёх позиций $8j$ в пр. гр. $P4_2/mnm$ занимает либо кислородом в случае V^{+4} , либо фтором в случае V^{+3} .

Поскольку структуры конечных представителей семейства $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 2$) оказались аналогичными, описание структур промежуточных смешано-валентных фаз с различным значением x проводилось с использованием пр. гр. $P4_2/mnm$ путём варьирования заселенности позиции $8j$ атомами F и O [69, 70]. Позднее, после обнаружения L. Croguennec с соавторами [71] тонкого орторомбического искажения в структуре $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и предложения использовать для его описания пр. гр. $Amam$, некоторые авторы начали уточнять структуры всех представителей семейства в новой модели. Интересно отметить, что поскольку частичное замещение фтора на кислород вызывает уменьшение параметра c и объема элементарной ячейки $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$, значения этих параметров позволяют косвенно установить, что ванадий находится в промежуточной степени окисления.

Использование нескольких различных структурных моделей соединений семейства $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 2$) привело к большой путанице в литературе. Однако наибольшая противоречивость в описании состава и структуры приходится на долю ещё одного представителя семейства фторид-фосфатов ванадия-натрия – NaVPO_4F . В таблице 1.3 приведены встречающиеся в литературе данные о химическом составе и пространственных группах фаз, образующихся в системе Na-V-P-O-F, в зависимости от метода получения, а также значения обратимой удельной ёмкости полученных материалов.

Первым химическую формулу NaVPO_4F предложил J. Barker с соавторами [72] для описания продукта реакции между NaF и VPO_4 , взятых в равных мольных долях. Было предположено, что полученный продукт изоструктурен $\text{Na}_3\text{Al}_2(\text{PO}_4)_3\text{F}_3$ и кристаллизуется в пр. гр. $I4/mmm$. Затем последовало ещё несколько работ (табл. 1.3), приписывающих полученным продуктам формулу NaVPO_4F и пр. гр. $I4/mmm$ [73-76]. Другие авторы приписывали продуктам аналогичного твердофазного синтеза моноклинную симметрию и пространственную группу $C2/c$ [76-82]. Однако ни в одной из работ не было приведено однозначного определения позиций и координат атомов или результатов уточнения кристаллической структуры. Более того, при внимательном рассмотрении дифрактограмм, имеющих в данных работах, оказалось, что они соответствуют либо соединению $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (в случае идентификации продукта в пр. гр. $C2/c$), либо $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (в случае идентификации продукта в пр. гр. $I4/mmm$). Зачастую наблюдается наличие примесных фаз. Данный вывод дополнительно подтверждается приведёнными результатами гальваностатического циклирования, которые зачастую полностью соответствуют электрохимическому отклику $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ или суперпозиции этих двух фаз.

Таблица 1.3. Сравнение методов синтеза, структур и э/х свойств соединений в системе Na-V-P-O-F из литературных данных.

Приписываемая химическая формула	Получение			Структура		Разрядная ёмкость, мАч/г при скорости пС	Источник
	Метод	Реагенты	Условия	Пр. гр.	Параметры, Å		
NaVPO ₄ F	ТФ*	NaF, VPO ₄	750°C, 1ч, Ar	<i>I4/mmm</i>	a = b = 6.387 c = 10.734	95 отн. Li, C/10	[72, 75]
		NaF, VPO ₄ , графен	750°C, 1ч, N ₂	<i>I4/mmm</i>	a = b = 6.41 c = 10.68	100 отн. Na, C/10	[73]
		NaF, VPO ₄ , C ₆ H ₁₂ O ₆	750°C, 4ч, Ar	<i>I4/mmm</i>	не указаны	97 отн. Na, C/10	[79]
	ГТ*	NaF, VPO ₄	1) 250°C, 48ч 2) 250°C 1ч	<i>I4/mmm</i>	a = b = 6.298 c = 10.733	97 отн. Li, C/10	[75]
			1) 200°C, 48ч 2) 300°C, 5ч, воздух	<i>C2/c</i>	не указаны	80 отн. Na, C/10	[81]
		NaF, NH ₄ H ₂ PO ₄ , NH ₄ VO ₃ , витамин С	1) 180°C, 24ч 2) 800 °C, 6ч, Ar	1) <i>I4/mmm</i> 2) <i>C2/c</i>	не указаны	1) 46 отн. Na, C/10 2) 100 отн. Na, C/10	[76]
		VCl ₃ , Na ₃ PO ₄ , H ₃ PO ₄ , NaF,	1) 240°C, 24ч 2) 60 °C, 6ч, воздух	<i>C2/c</i>	a = 6.565 b = 8.441 c = 7.373	10 отн. Na, C/50	[83]
		NaF, NH ₄ H ₂ PO ₄ , NH ₄ VO ₃ , PVP, H ₂ C ₂ O ₄	750°C, 4ч, Ar	<i>C2/c</i>	a = 12.73, b = 6.37, c = 8.97	120 отн. Na, 1C	[80]
	Темплатный	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ NBr(CH ₃) ₃ , NaF, H ₂ C ₂ O ₄ , V ₂ O ₅ , NH ₄ H ₂ PO ₄	800 °C, 6ч, Ar	<i>C2/c</i>	a = 12.74, b = 6.37, c = 8.97	133 отн. Na, C/10	[82]
	Золь-гель	V ₂ O ₅ , NH ₄ H ₂ PO ₄ , NaF, H ₂ C ₂ O ₄	1) 80°C, 24ч, EtOH 2) 750 °C, 6ч, N ₂	1) <i>C2/c</i> 2) <i>I4/mmm</i>	1) a = 12.73, b = 6.37, c = 8.97 2) a = b = 6.37 c = 10.72	1) 40 отн. Li, C/4 2) 117 отн. Li, C/4	[74]
Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃	ТФ	NaF, VPO ₄	600–800°C, 8ч, Ar	<i>P4₂/mnm</i>	a = b = 9.037 c = 10.748	108 отн. Li, C/7	[62]
			750°C, 1.5ч, Ar	<i>P4₂/mnm</i>	a = b = 9.04 c = 10.73	105 отн. Na, C/10	[84]

Продолжение таблицы 1.3.

Приписываемая химическая формула	Получение			Структура		Разрядная ёмкость, мАч/г, скорость, пС	Источник
	Метод	Реагенты	Условия	Пр. гр.	Параметры, Å		
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$	ТФ	NaF , VPO_4	800°C , 1ч, Ar	1) $P4_2/mnm$ или 2) $Amam$	1) $a = b = 9.036$ $c = 10.740$ 2) $a = 9.029$, $b = 9.043$, $c = 10.740$	120 отн. Na, C/50	[65]
			1) МА* 1.5ч 2) 750°C , 2ч, Ar	$Amam$	$a = 9.031$, $b = 9.045$, $c = 10.754$	96 отн. Na, C/20	[71]
	ГТ	VCl_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NaF	120°C , 10ч	$P4_2/mnm$	$a = b = 9.035$ $c = 10.695$	117 отн. Na, C/10	[85]
	Реологический	Na_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NaF , V_2O_5 , C	350°C 4ч, 650°C 8ч, Ar	$P4_2/mnm$	$a = b = 9.05$ $c = 10.74$	112 отн. Na, C/10	[86, 87]
	Золь-гель	NH_4VO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NaF , лимон. кислота	300°C 4ч, 650°C 8ч, N_2	$P4_2/mnm$	$a = b = 9.042$ $c = 10.749$	120 отн. Na, C/10	[88, 89]
$\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$	ТФ	NaF , VPO_4	750°C , 2ч, воздух	$I4/mmm$	$a = b = 6.370$ $c = 10.637$	71 отн. Na C/100	[67]
$x = 2$							
$x = 0.5$		NaF , Na_2CO_3 , VOPO_4 , VPO_4	1) МА 1.5ч 2) 750°C , 2ч, Ar	$Amam$	$a = 9.035$, $b = 9.038$, $c = 10.696$	115 отн. Na, C/20	[71]
$x = 1$		$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NaF , $\text{VO}_2\text{C}_2\text{O}_4$	600°C , 2ч, Ar	$P4_2/mnm$	$a = b = 9.034$ $c = 10.706$	80 отн. Na, 1C	[69]
$0 < x < 1$	ГТ	NaF , VPO_4	170°C , 65ч	$P4_2/mnm$	$a = b = 9.030$ $c = 10.644$	99 отн. Na, C/10	[70, 90-92]
$x \sim 1$		NaF , $[\text{V}(\text{PO}_3)_3]\text{n/углерод}$	170°C , 72ч	$P4_2/mnm$ (и $I4/mmm$)	$a = b = 9.033$ (и 6.388) $c = 10.711$ (и 10.666)	102 отн. Na, C/10	[93-95]
$x = 2$		V_2O_5 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NaF , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	170°C , 12ч	$I4/mmm$	$a = b = 6.380$, $c = 10.618$	128 отн. Na, C/10	[96]

*ТФ – твердофазный, ГТ- гидротермальный, МА – механическая активация

Так например, в работах [74] и [76] авторы наблюдали образование моноклинной и тетрагональной модификаций продукта, однако при внимательном рассмотрении дифрактограмма и профиль зарядно-разрядной кривой «моноклинной фазы» соответствуют $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, а для «тетрагональной фазы» обнаруживается совпадение с $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Авторы работы [82] приписывают продукту формулу NaVPO_4F с пр. гр. $C2/c$, несмотря на то, что на приведённых в статье энергодисперсионных спектрах отсутствует сигнал от атомов фтора, а дифрактограмма и электрохимические характеристики образцов полностью соответствует ромбоэдрическому $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

Первая работа, ставящая под сомнение существование фазы со стехиометрией NaVPO_4F , была опубликована Е. Baudrin с соавторами [67]. Авторы пытались воспроизвести твердофазный синтез, описанный в работе [72], однако получить однофазный продукт им удалось только при использовании избытка NaF и при отжиге на воздухе, а не в инертной атмосфере. Было установлено, что полученное в данных условиях соединение на самом деле является $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ с пр. гр. $I4/mmm$.

Синтезировать однофазный NaVPO_4F и однозначно установить его структуру удалось лишь в 2017г. L. Croguennec с соавторами [83]. Они показали, что получение однофазного продукта возможно при гидротермальном синтезе в течение продолжительного времени (порядка 24 часов) со строгим соотношением реагентов, часть из которых была взята в избытке. Было установлено, что структура NaVPO_4F (пр. гр. $C2/c$) является подобной минералу тавориту ($\text{LiFePO}_4(\text{OH})$), а ионы ванадия находятся в частично окисленном состоянии $\text{V}^{+3/+4}$, что отражается в наличии коротких ванадильных связей $\text{V}=\text{O}$ и приводит к соответствующему искажению структурного полиэдра VO_4F_2 и реальному составу $\text{NaV}^{+3}_{0.85}(\text{V}^{+4}\text{O})_{0.15}(\text{PO}_4)\text{F}_{0.85}$. На рисунке 1.19 приведена структура моноклинного NaVPO_4F .

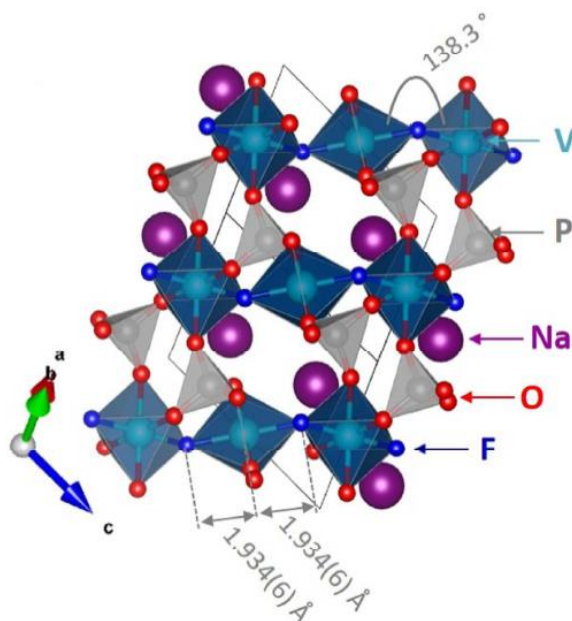


Рисунок 1.19. Структура NaVPO_4F в пр. гр. $C2/c$ [83] в полиэдрическом представлении.

Более того, авторами было показано, что ионы натрия проявляют крайне низкую подвижность в структуре типа таворита, и, как следствие, данное соединение практически не проявляет электрохимической активности.

Электрохимические свойства соединений в системе Na-V-P-O-F

J. Barker с соавторами [62] впервые в 2006г. продемонстрировал электрохимическую активность $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ на примере гибридной ячейки, в которой противоэлектродом для $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ выступал металлический литий, показав, тем самым, возможность использования натриевых интеркаляционных соединений для натрий- и литий-ионных аккумуляторов. Теоретическая удельная ёмкость $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в расчёте на деинтеркаляцию трёх ионов натрия на формульную единицу составляет 192 мАч/г ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3 \rightarrow \text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3 + 3\text{Na}^+ + 3\text{e}^-$). Как было показано экспериментально, деинтеркаляция двух ионов натрия происходит в диапазоне 3.0 – 4.6 В, что соответствует теоретической удельной ёмкости 123 мАч/г и среднему рабочему напряжению 4.1 В отн. Li^+/Li . На зарядной кривой наблюдается два ярко выраженных плато при 3.8 и 4.35 В, которые повторяются на разряде и на последующих циклах, что говорит об обратимости процесса. В данном диапазоне наблюдается устойчивое циклирование: после 250 циклов значение обратимой удельной ёмкости достигает 100 мАч/г. Извлечение третьего иона происходит лишь при довольно высоком напряжении порядка 5 В, которое находится выше окна электрохимической стабильности большинства используемых электролитов [7] и приводит к необратимой потере ёмкости на последующих циклах и, по-видимому, к деградации структуры $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

Изучение электрохимических свойств $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в натриевых полуячейках было проведено в работе [84]. Формы кривых гальваностатического циклирования $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в натриевой полуячейке совпадают с наблюдаемыми ранее в литиевой: присутствуют два ярко-выраженных плато, однако при более низких напряжениях 3.7 и 4.2 В отн. Na^+/Na . При циклировании в диапазоне напряжений 2.0 – 4.3 В, обратимая удельная ёмкость составила ~110 мАч/г, среднее рабочее напряжение около 3.95 В отн. Na^+/Na .

Электрохимические свойства другого представителя семейства $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 2$) – $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ – в натриевых ячейках были впервые продемонстрированы F. Sauvage с соавторами в 2006г. [67]. Теоретическая удельная ёмкость $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ составляет 130 мАч/г (из расчёта на два Na^+), т.е. немного выше, чем у $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ за счет меньшей молярной массы из-за замены двух атомов фтора на более лёгкие атомы кислорода. Несмотря на различие в электронном состоянии ванадия для двух граничных представителей, форма зарядно-разрядных кривых для них совпадает: (де)интеркаляция ионов натрия из/в $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ происходит в два этапа, что отражается в наличии двух плато на кривой

гальваностатического циклирования, однако расположенных при более низких напряжениях. Тем не менее, кажущаяся на первый взгляд одинаковой форма кривых гальваностатического циклирования $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ при внимательном рассмотрении обнаруживает значительные различия.

Причины различия в электрохимических свойств представителей $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 2$) изучали многие исследователи [71, 84, 97, 98]. При (де)интеркаляции натрия из соединения с $x = 2$ окислительно-восстановительной парой, участвующей в процессе, является $\text{V}^{+5}/\text{V}^{+4}$, в то время как в случае $x = 0$ участвует другая окислительно-восстановительная пара – $\text{V}^{+4}/\text{V}^{+3}$ [97]. Стандартный потенциал первой пары на 0.66 В выше, чем второй. Тем не менее, рабочее напряжение $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ ниже, чем у $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, что является следствием сильного индуктивного эффекта, вызванного присутствием большего количества высоко-электроотрицательных атомов фтора (рис. 1.20а). Наличие общего для всех представителей семейства скачка напряжения на зарядно-разрядных кривых после деинтеркаляции одного иона натрия на формульную единицу (рис. 1.20а) говорит о существовании стабильной промежуточной фазы $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$ [97]. Стабилизация структуры происходит за счёт уменьшения электростатического отталкивания между ионами натрия, вызванного их перераспределения в кристаллографических позициях в транс-положение [84, 86] как показано на рисунке 1.20б.

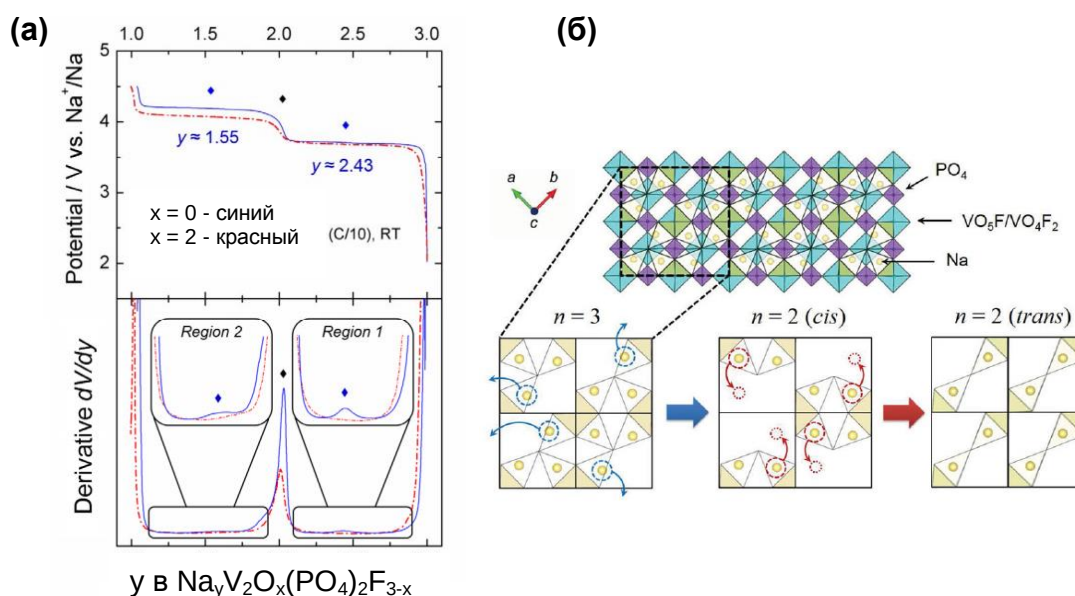


Рисунок 1.20. Кривые гальваностатического циклирования и дифференциальные кривые зависимости напряжения от состава dV/dy (а), перераспределение ионов натрия между позициями в структуре $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$ (б) [97].

Другим заметным отличием профиля циклирования $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ от профиля $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ являются два дополнительных скачка напряжения при извлечении ~ 0.57 и

~1.45 ионов натрия, которые явно проявляются в виде пиков на соответствующих дифференциальных кривых зависимости напряжения от состава dV/dy (рис. 1.19a). Это говорит о возможном существовании дополнительных промежуточных фаз с соответствующими составами.

Более того, даже частичное замещение фтора на кислород ($x \leq 0.5$) вызывает заметные изменения в профиле гальваностатического циклирования (рис. 1.21): чем больше в соединении V^{+4} , тем профиль его циклирования более плавный [71]. В области низких напряжений (между 3.5 и 3.8 В отн. Na^+/Na) для составов с $x = 0$ и 0.1 на дифференциальных кривых отчетливо наблюдаются два интенсивных пика около 3.65 В; с ростом концентрации V^{+4} интенсивность пиков уменьшается, и они преобразуются в один широкий асимметричный пик. В области высоких напряжений (между 3.9 и 4.3 В) наблюдается аналогичное поведение с переходом от интенсивных пиков около 4.2 В для $x = 0$ к более широкому пику для составов, в которых ванадий находится в промежуточной степени окисления. Сглаживание профиля циклирования говорит о том, что замещение фтора на кислород влечёт за собой смену механизма (де)интеркаляции натрия с двухфазного на однофазный (механизм твёрдых растворов). Действительно, как было показано позднее, существуют различия в механизмах (де)интеркаляции натрия для соединений семейства $Na_3V_2O_x(PO_4)_2F_{3-x}$.

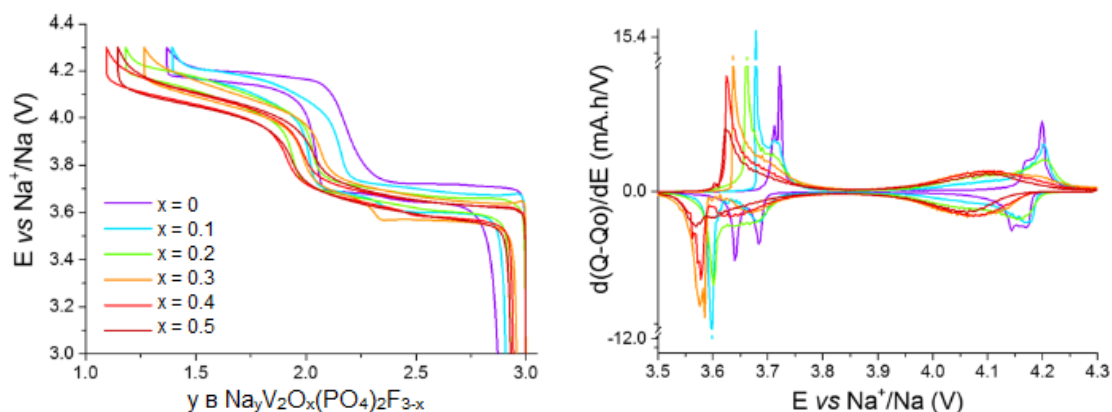


Рисунок 1.21. Зарядно-разрядные кривые циклирования $Na_2V_2O_x(PO_4)_2F_{3-x}$ ($x \leq 0.5$) и соответствующие кривые дифференциальной ёмкости dQ/dE [71].

Долгое время считалось, что наличие двух ступеней на кривой циклирования соответствует постепенному извлечению натрия из двух кристаллографических позиций. Сначала происходит деинтеркаляция ионов натрия из позиции Na2, а затем следует извлечение натрия из позиции Na1 [84, 99, 100]. Отсутствие подобной селективности было показано С. Греу с соавторами [101] с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса. На начальных стадиях заряда экстракция натрия происходит как из позиций Na1, так и из Na2, по крайней мере, вплоть до извлечения 0.9 ионов Na^+ . Подвижность Na^+ постоянно увеличивается

с ростом глубины заряда, так как в структуре образуется больше вакансий. При $y = 0.9$ частота скачков между двумя позициями Na составляет ≥ 4.6 кГц. Это быстрое движение Na должно частично отвечать за хорошие электрохимические характеристики фторид-фосфатов ванадия-натрия [101].

Изучение механизма (де)интеркаляции натрия проводилось многими исследователями [84, 90, 92, 97, 98, 100, 102-104]. В более ранних работах считалось, что для $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ характерен механизм твёрдых растворов во всём диапазоне напряжений [84, 90, 100]. Однако позднее, с применением *in situ* физико-химических методов анализа, была установлена сложная последовательность фазовых превращений и чередование участков, на которых электрохимическая реакция протекает как по механизму твёрдых растворов, так и по двухфазному механизму. На рисунке 1.22 приведены диаграммы, отражающие последовательность структурных превращений, наблюдаемых в процессе циклирования различных представителей семейства $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 2$) в натриевых полужелатках.

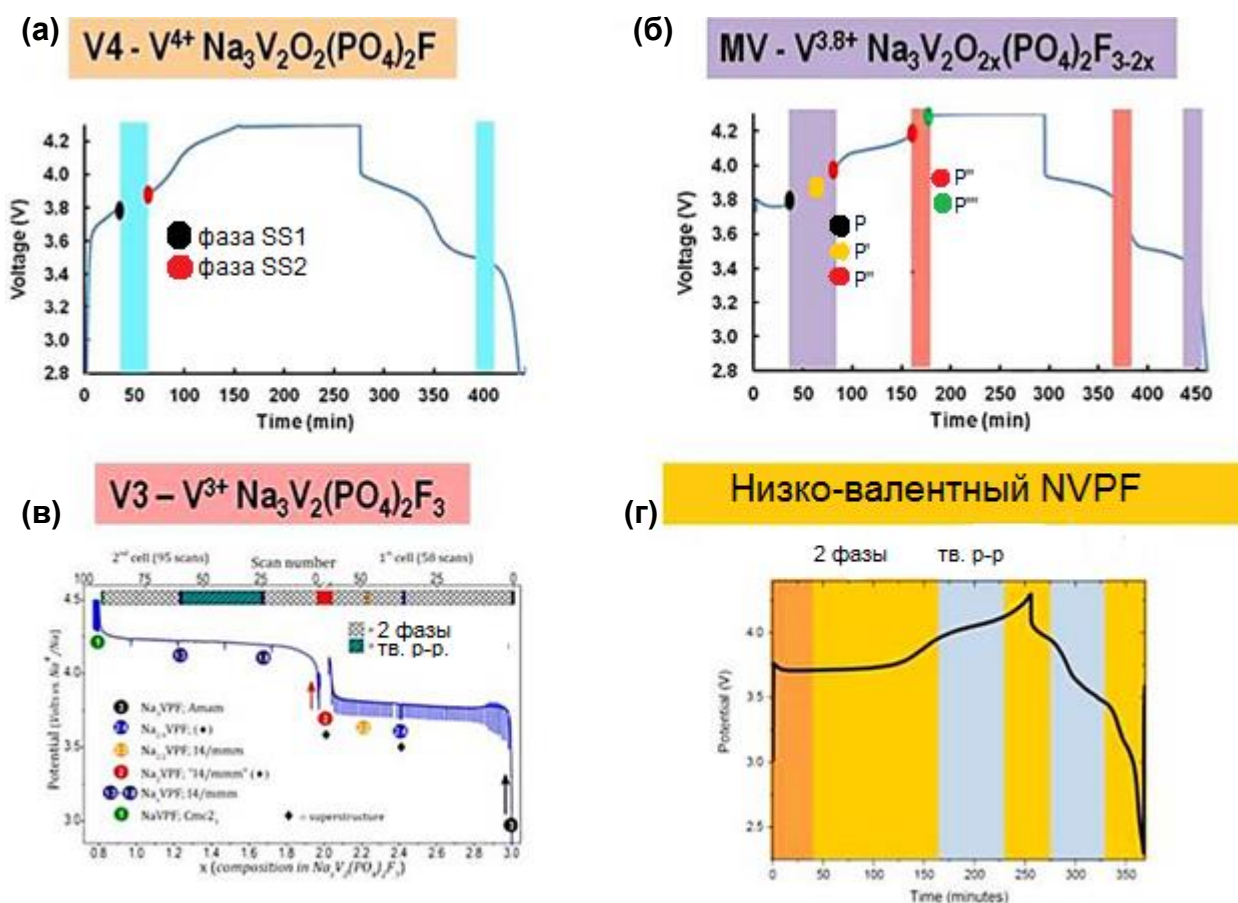


Рисунок 1.22. Сравнение механизмов циклирования различных представителей семейства фторид-фосфатов ванадия-натрия [104].

Видно, что для представителей семейства, в которых ванадий находится в более окисленном состоянии V⁴⁺ (рис. 1.22а) и V^{3.8+} (рис. 1.22б) (де)интеркаляция натрия происходит

в большей степени по однофазному механизму твёрдых растворов, а двухфазные области, выделенные на рисунках голубым и фиолетовым цветами являются непродолжительными. Напротив, для составов, в которых ванадий находится в степени окисления +3 (рис. 1.22в) или близко к ней (рис. 1.22г) характерны продолжительные области, в которых реакция (де)интеркаляции протекает по двухфазному механизму, и короткие участки, соответствующие механизму твёрдых растворов (зелёный и серый). Необходимо отметить, что в структуре всех наблюдаемых в ходе циклирования кристаллических фаз сохраняется полиэдрический каркас исходного соединения. Основное различие заключается в распределении ионов натрия, за счет чего для описания структур возникает необходимость использовать другие пространственные группы. Интересное наблюдение было сделано в работе [104] где для соединения, близкого по составу к $\text{Na}_3\text{V}^{+3}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, был обнаружен необратимый структурный переход $Amam \rightarrow P4_2/mnm$, осуществляющийся на первых стадиях заряда. Нетривиальным является и изменение электронного состояния ванадия при деинтеркаляции натрия из $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [105] и включает в себя частичное диспропорционирование образующегося в ходе заряда V^{+4} на V^{+3} и V^{+5} , причём данный эффект наблюдается после извлечения одного иона натрия и достижения состава $\text{Na}_2\text{V}^{\text{III}}\text{V}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

Затруднённое извлечение третьего иона натрия для семейства $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$ было установлено в работах [97, 106, 107]. Расчёты показывают, что извлечение третьего иона натрия требует напряжения порядка 5 В, причём для представителя $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ это значение намного выше в связи с тем, что в данном случае реакция теоретически должна сопровождаться окислением $\text{V}^{+5} \rightarrow \text{V}^{+6}$ [97] (рис. 1.23а). Более того, процесс затрудняется резким падением коэффициента диффузии натрия вблизи состава $\text{Na}_1\text{V}_2\text{O}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$, обусловленного наличием сильного упорядочения Na^+ , что препятствует образованию подвижных дефектов в структуре [107]. Тем не менее, введение дефектов в катионную или анионную подрешётки, например, за счет допирования, может облегчить извлечение третьего иона натрия [106]. На рисунке 1.21б показаны рассчитанные значения напряжений, при которых может происходить извлечение Na^+ после замещения фтора на различные анионные группировки.

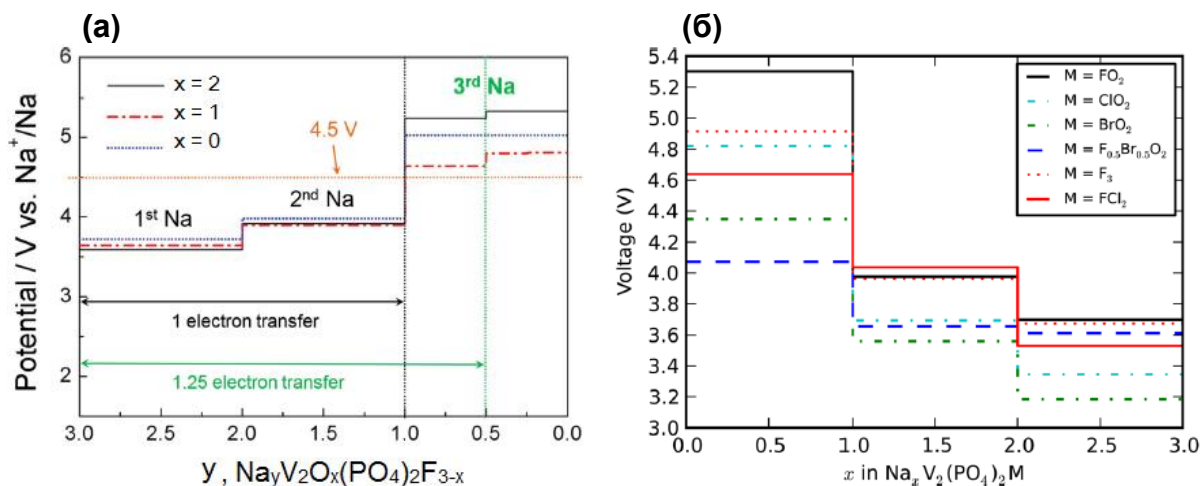


Рисунок 1.23. Рассчитанные значения напряжений, необходимых (а) для деинтеркаляции натрия из структуры $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$ в зависимости от x [97] и (б) при анионном замещении F^- [106].

Таворитоподобный NaVPO_4F проявляет крайне низкую электрохимическую активность за счёт малой подвижности катионов натрия. Это было показано авторами работы [83], в которой были рассчитаны энергия активации и пути диффузии натрия в структуре. Возможная траектория движения ионов натрия в структуре типа таворита является зигзагообразной, а перемещение Na^+ из одной позиции в другую требует энергии выше 3 эВ при стандартных 1.6 эВ для полианионных соединений. На рисунке 1.24 приведены кривые гальваностатического циклирования NaVPO_4F в сравнении с таворитоподобным LiVPO_4F .

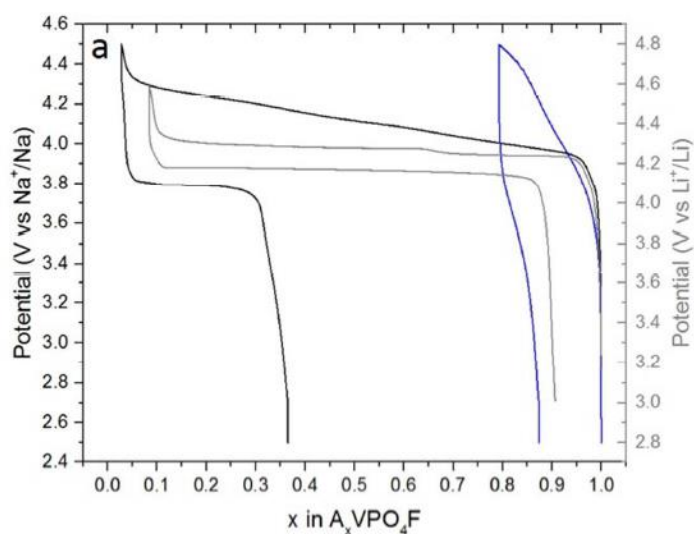


Рисунок 1.24. Кривые гальваностатического циклирования NaVPO_4F (синий) и LiVPO_4F (черный) отн. Na^+/Na в сравнении с LiVPO_4F отн. Li^+/Li (серый) при скорости C/50. Шкалы напряжения относительно Li^+/Li и Na^+/Na смещены на 0.3 В [83].

При циклировании LiVPO_4F в натриевой полужайке на заряде происходит практически полное извлечение лития из структуры катода. При этом на последующем разряде происходит интеркаляция лишь 0.3 ионов натрия на формульную единицу, что дополнительно подтверждает низкую подвижность натрия в структуре таворита.

По аналогии с фосфатом ванадия(III)-натрия $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, для фторид-фосфатов можно ожидать интеркаляцию добавочного иона натрия в низковольтовом диапазоне, тем более, что в структуре имеются свободные позиции натрия, предоставляющие такую возможность. J.-M. Tarascon с соавторами [108] удалось получить соединение $\text{Na}_4\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (пр. гр. *Amam*) механическим смешением однофазного $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ с металлическим натрием или Na_3P в шаровой мельнице в течение трёх часов. Добавленный таким образом натрий при первом заряде выходит из структуры и расходуется на побочные процессы в ячейке, тем самым, позволяя оставшимся трём ионам натрия участвовать в последующих циклах (де)интеркаляции без потери ёмкости. Были сделаны попытки получить $\text{Na}_4\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ электрохимически из $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ при глубоком разряде. Методом *in situ* рентгеновской дифракции было показано, что даже разряд при крайне низкой плотности тока до чрезвычайно низких напряжений (0.01 В) приводит только к двухфазному композиту, состоящему из 40 мол.% $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и 60 мол.% $\text{Na}_4\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, хотя теоретические расчёты показывают, что этот процесс должен происходить при напряжениях около 1.5-1.7 В отн. Na^+/Na [107]. Согласно расчётам авторов работы [109], должна существовать небольшая разница в значениях напряжения интеркаляции добавочного натрия в $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (~1.7 В) и в $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ (~2 В). Тем не менее, экспериментально добиться сколько-нибудь значимой интеркаляции ионов натрия в $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ не удалось. Авторы связывают это с сильным электростатическим отталкиванием между ионами Na^+ , препятствующим размещению добавочных ионов Na^+ в существующие вакансии. В то же время, для $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ в низковольтовом диапазоне наблюдается выраженное плато, отвечающее за внедрение четвёртого иона натрия на формульную единицу. Данное явление авторы объясняют тем, что замещение фтора на кислород вызывает более сильное экранирование ионов Na^+ друг от друга, что уменьшает их электростатическое отталкивание. Более того, поскольку упорядочение ионов Na^+ в структуре приводит к понижению их подвижности, введение беспорядка в кристаллическую решётку может предотвратить упорядочение и позволит облегчить введение дополнительного натрия или более глубокое его извлечение из структуры. Так, авторы работы [109] показывают, что частичное замещение ванадия на алюминий позволяет достичь интеркаляции дополнительных ионов Na^+ при низких напряжениях. Данное предположение подтверждается работой 2019г. [110], в которой авторам удалось электрохимически извлечь весь натрий из структуры $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ при заряде до 4.8 В с последующей выдержкой при высоком напряжении (рис. 1.25). При этом образуется новая

неупорядоченная фаза $V_2(PO_4)_2F_3$ (пр. гр. $I4/mmm$). Последующий разряд до 3 В приводит к интеркаляции только двух ионов натрия, а при глубоком разряде до 1 В дополнительно интеркалируют ещё 1.25 ионов Na^+ с сохранением пространственной группы образовавшегося при заряде соединения, причем данный процесс обратим в диапазоне 4.4 – 1.0 В.

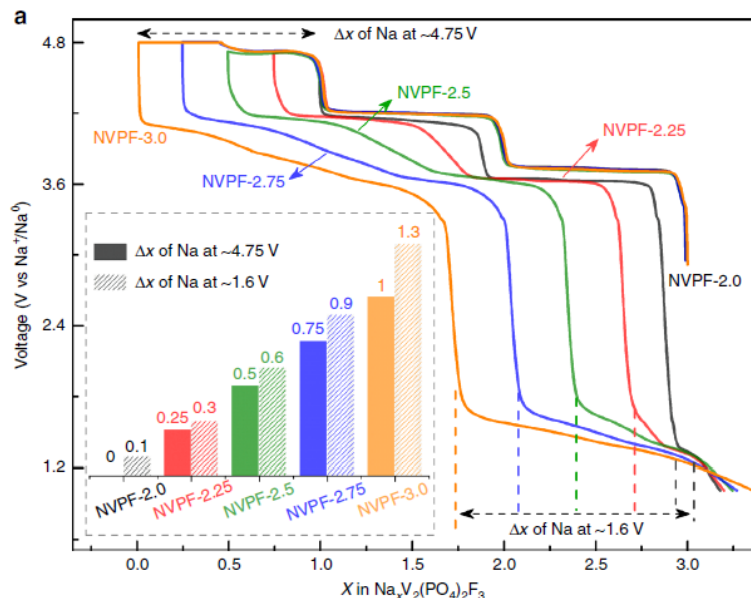


Рисунок 1.25. Кривые гальваностатического циклирования для соединений с разной степенью извлечения натрия x : цифры в названии образцов обозначают x в $Na_xV_2(PO_4)_2F_3$ [110].

Катионное Na/Li замещение

Соединения семейства $Na_3V_2O_x(PO_4)_2F_{3-x}$ могут быть использованы в качестве катодного материала не только в натрий-ионных, но и в гибридных натрий-литиевых аккумуляторах. Понимание процессов, происходящих в таких двойных Na^+/Li^+ системах, необходимо для дальнейшего развития этой технологии. Обмен Na^+ на Li^+ в соединениях семейства фторид-фосфатов ванадия-натрия проводили как электрохимически во время циклирования, так и напрямую химическим обменом.

Химический Na/Li ионный обмен осуществляли по реакции $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ с многократным избытком $LiNO_3$ в водной среде в течение продолжительного времени [111]. При этом авторам удалось провести замещение лишь 20 мол. % Na на Li, что соответствует формуле $Na_{2.6}Li_{0.6}V_2(PO_4)_2F_3$. Полученное соединение сохраняет структуру предшественника, что подразумевает замещение ионов натрия на литий в тех же кристаллографических позициях. При этом объем элементарной ячейки уменьшается с $874.6 \text{ \AA}^3$ до $872.4 \text{ \AA}^3$, подтверждая замещение ионов натрия на катион с меньшим радиусом. На кривых гальваностатического циклирования наблюдается два плато при напряжениях ~ 3.8 и 4.2 В отн. Li^+/Li , что соответствует электрохимическому отклику $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, однако плато выражены не явно, а

форма кривой является сглаженной. Более того, не наблюдается расщепления ОВ пиков на дифференциальных кривых на два близких по напряжению пика, как было отмечено ранее для $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

Ещё большее количество исследований Na/Li химического ионного обмена было проведено на представителе семейства фторид-фосфатов - $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$. Обмен осуществляли в растворе LiBr в *n*-гексаноле при 160° в течение продолжительного времени: от 5 часов до двух суток [106, 112, 113]. Состав продукта ионного обмена, установленный в работе [106], близок к полученному в работе [111] $\text{Na}_{2.43}\text{Li}_{0.57}\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ с сохранением структуры предшественника. Позднее, внимательное изучение реакции химического ионного Na/Li обмена в $\text{Na}_{3-y}\text{Li}_y\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ методом *in situ* РФА показало, что реакция протекает по механизму твёрдых растворов только до состава $\text{Na}_{2.4}\text{Li}_{0.6}\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$. При повышении концентрации LiBr и времени реакции возможно получить насыщенную литием фазу ($y \geq 1$), однако её структура отличается от структуры исходного $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$. Новая фаза кристаллизуется в орторомбической сингонии с пр. гр. *Pnnm* [113] и имеет некоторые отличия в электрохимических свойствах, а именно более плавную форму гальваностатической кривой и наличие дополнительного пика в районе 4 В отн. Li^+/Li на кривых дифференциальной ёмкости.

Подробно ионный обмен Na^+ на Li^+ при циклировании $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в гибридной электрохимической ячейке с литиевым электролитом и противозлектродом из металлического лития был недавно изучен в работе [114]. Авторы анализировали формы кривых гальваностатического циклирования и изменение интенсивности пиков на соответствующих кривых дифференциальной ёмкости при варьировании соотношения Na^+/Li^+ в электролите. Было установлено, что интеркаляция ионов Li^+ происходит в основном в исходные позиции Na1 и Na2. Однако ионы Li^+ нестабильны в структуре $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и легко замещаются на Na^+ при циклировании в смешанном электролите, содержащем ионы натрия. Скорости диффузии ионов Li^+ и Na^+ различается как в электролите, так и через межфазную границу электрод-электролит и в структуре катодного материала. За счёт этой разницы происходит конкурентная интеркаляция двух ионов при различном соотношении Li/Na в электролите, причём интеркаляция натрия является преобладающей даже при его малой концентрации— 0.2 М [114].

Модифицирование соединений в системе Na-V-P-O-F

Электропроводность $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ составляет $\sigma = 1.2 \cdot 10^{-7}$ См/см, при этом электронная проводимость намного ниже ионной: $\sigma_{\text{эл.}} = 2 \cdot 10^{-11}$ См/см, $\sigma_{\text{ион.}} = 1.2 \cdot 10^{-7}$ См/см [115]. Для улучшения циклируемости $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ при высоких скоростях с целью повышения мощностных характеристик необходимо увеличить значение проводимости материала, причём в первую очередь улучшения требует электронная составляющая. Известно несколько подходов

для улучшения электропроводности и, следовательно, электрохимических свойств катодных материалов, такие как поверхностное и объемное модифицирование. Модифицирование поверхности обычно осуществляется различными видами электропроводящего углерода, что позволяет повысить электронную проводимость такого композиционного катодного материала. Между тем, объёмное модифицирование, осуществляемое путем гомо- или гетеровалентного катионного замещения, может влиять как на проводимость, так и на напряжение, ёмкость и мощностные характеристики электродных материалов посредством изменений их внутренних характеристик, включая кристаллическую и электронную структуру.

Гетеровалентное допирование, то есть замещение ионов переходного металла в структуре катодного материала ионом-допантом, имеющим отличную от замещаемого катиона степень окисления, приводит к необходимости зарядовой компенсации и возникновению большого количества точечных и электронных дефектов, таких как катионные и анионные вакансии, межузельные атомы, дырки и др. Возникновение точечных дефектов зачастую приводит к повышению электронной проводимости материалов и увеличению подвижности ионов щелочных металлов. Однако гетеровалентное допирование зачастую является энергетически невыгодным [116].

Напротив, с точки зрения энергии кристаллической решётки, гомовалентное допирование – катионное замещение *d*-металла на металл с такой же степенью окисления – является предпочтительным. Гомовалентное допирование может приводить к различным эффектам, в том числе к стабилизации структур промежуточных фаз, возникающих при циклировании [117], увеличению размеров диффузионных каналов при допировании катионами с большим ионным радиусом и даже к уменьшению ширины запрещённой зоны катодного материала [118]. В качестве примера можно привести результаты теоретических расчётов влияния изовалентного допирования на электронную структуру, катионную подвижность и электрохимические свойства NASICON-подобного $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [119]. Расчёты показали, что частичное замещение ионов V^{3+} на электрохимически-неактивные ионы Al^{3+} приводит, с одной стороны, к повышению энергии активации диффузии ионов Na^+ в трёх направлениях, а с другой стороны – к уменьшению ширины запрещённой зоны материала. Таким образом, допирование алюминием оказывает противоположное влияние на ионную и электронную проводимость. Оптимальная степень замещения ванадия алюминием, составляет 10 мол. %, что соответствует составу $\text{Na}_3\text{V}_{1.8}\text{Al}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$. В результате замещения наблюдается меньшая поляризация электрода и улучшение циклирования при высоких скоростях. Кроме того, благодаря повышенной структурной стабильности электрод $\text{Na}_3\text{V}_{1.8}\text{Al}_{0.2}(\text{PO}_4)_3$ демонстрирует хорошую циклируемость в широком диапазоне температур по сравнению с чистым $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

На настоящий момент существуют лишь несколько работ, посвящённых допированию фторид-фосфатов ванадия-натрия. Замещение ванадия проводилось катионами Al^{3+} [78, 109, 120], Ga^{3+} [121], Cr^{3+} [77], Y^{3+} [122], $\text{Ti}^{2+/3+/4+}$ [123]. В работах [77, 78] допирование проводилось в расчете на стехиометрию NaVPO_4F в ходе твердофазного синтеза. Это привело к образованию многокомпонентных смесей с высоким содержанием $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, что затрудняет интерпретацию результатов. Допирование алюминием в ходе золь-гель синтеза [120] привело к получению продукта $\text{Na}_3\text{V}_{2-z}\text{Al}_z\text{O}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$ ($z = 0.02, 0.05, 0.1$), что сопровождалось уменьшением параметров элементарной ячейки и образованием небольших количеств примесей.

Синтез $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$, допированного ионами Y^{3+} , осуществляли в ходе золь-гель синтеза. В результате наблюдалось образование неомнофазного продукта с улучшенной электропроводностью и электрохимическими свойствами [122]. По мнению авторов, именно допирование приводит к улучшению мощностных характеристик $\text{Na}_3\text{V}_{1.9}\text{Y}_{0.1}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ за счёт расширения каналов диффузии Na^+ вследствие увеличения параметров решетки $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ при введении более крупных катионов Y^{3+} и за счёт улучшения внутренней электронной проводимости возникающей благодаря увеличению степени ионности связи Y-O по сравнению со связью V-O [122].

Замещение ванадия на титан проводили с использованием катионов с разным зарядом $\text{Ti}^{2+/3+/4+}$. Для синтеза замещённых образцов применяли золь-гель метод. Все полученные образцы содержат значительное количество примесной фазы $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, которая затрудняет однозначную интерпретацию влияния допирования на электрохимические свойства. Однако авторами работы были проведены теоретические расчёты методом теории функционала плотности, которые показали, что замещение V^{3+} на Ti^{4+} приводит к уменьшению ширины запрещённой зоны и, тем самым, способствует увеличению электронной проводимости [123].

Авторы работ [109] и [121] изучали причины ограничения ёмкости $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ до 123 мАч/г вместо возможных 192 мАч/г из расчёта на три иона натрия, поскольку ванадий, входящий в состав соединения, обладает несколькими стабильными степенями окисления, что может обеспечить многоэлектронный окислительно-восстановительный процесс, а в кристаллической структуре $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ существуют вакансии, благодаря которым возможна интеркаляция добавочных ионов натрия. Были рассмотрены два предположения: ограниченная подвижность ионов натрия или затруднённость некоторых окислительно-восстановительных переходов ванадия в следствие структурных особенностей $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Для этого было проведено замещение части ионов V^{3+} на электрохимически неактивные ионы Ga^{3+} , с образованием $\text{Na}_3\text{GaV}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Синтез проводили в условиях твердофазного взаимодействия реагентов; при этом допирование привело к образованию однофазного продукта. Несмотря на

замену половины ионов ванадия на электрохимически неактивные ионы галлия, обратимая удельная ёмкость, достигнутая при циклировании $\text{Na}_3\text{GaV}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в диапазоне 1.2 и 4.5 В отн. Na^+/Na составила 141 мАч/г с отчетливо выраженными плато при 1.5, 3.6 и 4.2 В, причём ёмкость в низковольтной области значительно превышала ёмкость недопированного $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. На основании этого был сделан вывод, что все окислительно-восстановительные состояния ванадия V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} и V^{5+} доступны во время циклирования, и что ёмкость $\text{Na}_3\text{GaV}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ должна быть ограничена именно подвижностью ионов Na^+ . *Ab initio* вычисления показали, что упорядочение ионов натрия в промежуточных фазах, возникающих при циклировании, является причиной повышения энергетических барьеров диффузии Na^+ и ограничивает достижение значительной ёмкости в низковольтной области, однако не объясняет затруднённого извлечения третьего иона натрия в высоковольтной области. Исходя из этих результатов, было сделано предположение, что нарушение упорядочения ионов натрия посредством катионного замещения может привести к улучшению электрохимических свойств фторид-фосфатов [109].

Изучение свойств $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в полных электрохимических ячейках

Поскольку проблема ограниченной интеркаляции натрия в низковольтном регионе при циклировании $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ на настоящий момент не решена, создание симметричных ячеек на основе фторид-фосфата ванадия(III)-натрия, со сколько-нибудь значимыми удельными ёмкостью и энергией, затруднено. Тем не менее, данный материал обладает крайне перспективными катодными характеристиками, в том числе наиболее высоким средним рабочим напряжением среди известных полианионных натрий-содержащих катодных материалов. В таблице 1.4 приведено сравнение характеристик некоторых полных электрохимических ячеек, в которых в качестве материала катода выступает $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

Таблица 1.4. Сравнение характеристик полных ячеек с катодом на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

Материал анода	Удельная ёмкость, мАч/г	Плотность тока, мА/г	Рабочее напряжение, В	Удельная энергия, Втч/кг	Источник
$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	110	128 (1C)	1.8	198	[100]
$\text{Na}_3\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	42	61 (0.5C)	~2.5	105	[124]
Твёрдый углерод	30	128 (1C)	2.25	75	[125]
	90	128 (1C)	3.8	240	[126, 127]
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	112	61 (0.5C)	2.52	282	[63]

Наиболее часто используемым материалом противоиэлектрода является твёрдый углерод [125-127]. В нескольких исследованиях демонстрируется возможность совмещения $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ с анодом на основе фосфата титана(IV)-натрия $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [100], оксида

титана(IV)-натрия $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [124], а также способность циклировать в гибридной ячейке с анодом на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и литиевым электролитом [63].

Как видно из таблицы 1.4, фторид-фосфат ванадия(III)-натрия можно использовать в паре с различными противоэлектродами, однако характеристики таких ячеек сильно отличаются. Использование твёрдого углерода позволяет достичь наибольшего рабочего напряжения и плотности энергии среди натрий-ионных систем, сопоставимых с литий-ионными аккумуляторами.

Заключение к главе 1

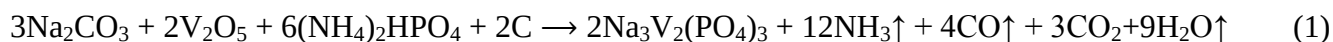
Анализ опубликованных литературных данных позволяет сделать вывод, что выбранные в качестве объектов исследования катодные материалы $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ нуждаются в дополнительном изучении. Так, необходимы систематические исследования возможности получения фторид-фосфатов ванадия(III)-натрия различной стехиометрии в процессе твердофазного синтеза. Неполным является изучение электрохимических свойств и фазовых превращений $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в гибридных натрий-литиевых электрохимических ячейках, в том числе и в полных при варьировании материала противоэлектрода. Носят отрывочный характер данные о влиянии катионного замещения и поверхностного модифицирования неорганическими добавками на проводимость и электрохимические свойства катодных материалов на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Реагенты и условия синтеза

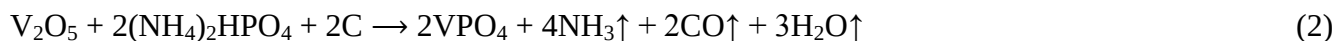
Для получения катодных материалов $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ применяли механически стимулированный твердофазный метод синтеза. В качестве реагентов использовали карбонат натрия Na_2CO_3 (х.ч. 99,8%, Реахим), фторид натрия NaF (ч.д.а. 98%, Союзхимпром), гидрофосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (ч.д.а. 99%, НЗХК), оксид ванадия (V) V_2O_5 (ч.д.а. 99 %, Реахим), и углерод в качестве восстановителя в виде сажи марки «П277» (99,9%, Институт Проблем Переработки Углеводородов СО РАН, Омск) в качестве восстановителя и покрывающего агента.

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ получали методом карботермического восстановления по следующей химической реакции:



Карботермическое восстановление позволяет одновременно осуществлять восстановление V^{+5} до V^{+3} и поверхностное модифицирование конечного продукта углеродом, способствующее повышению электронной проводимости синтезируемого катодного материала.

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ получали в две стадии. На первой стадии методом карботермического восстановления V_2O_5 синтезировали VPO_4 :

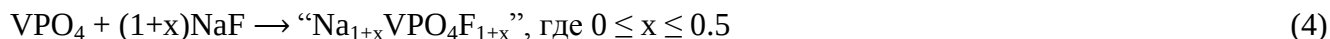


На второй стадии получали конечный продукт:



Механическую активацию (МА) стехиометрической смеси реагентов проводили на каждой стадии синтеза с применением планетарной шаровой мельницы АГО-2 с водяным охлаждением, с барабанами и шарами из стали (диаметром 8мм) в атмосфере аргона в течение 5 минут. Центробежное ускорение, развиваемое мелющими телами, составляло 40g. Реакционные смеси (1) и (2) после активации спрессовывали в таблетки и отжигали сначала при 350°C в течение 1 ч в токе аргона (для удаления газообразных продуктов), а затем температуру поднимали до 650°C и выдерживали в течение 2 часов в токе аргона. Реакционную смесь (3) нагревали в течение часа до 650°C с последующей выдержкой в течение двух часов и медленным охлаждением в токе аргона. Для изучения влияния МА на эффективность взаимодействия реагентов по реакции (3) проводили холостой синтез без применения МА с сохранением условий высокотемпературного отжига.

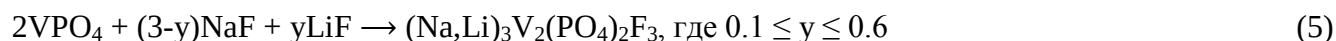
Для изучения влияния стехиометрии на состав продуктов, образующихся в системе Na-V-P-O-F, использовали реакцию (3), в которой мольное соотношение реагентов NaF/VPO₄ варьировали диапазоне от 1 до 1.75:



Условия МА реагентов и последующего отжига были идентичны условиям получения стехиометрического Na₃V₂(PO₄)₂F₃. Отжиг реакционной смеси при x=0 проводили как с медленным охлаждением, так и с закалкой.

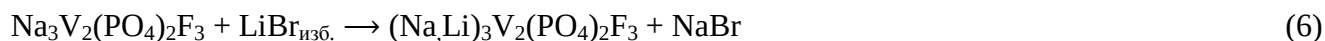
Для получения смешанных составов (Na,Li)₃V₂(PO₄)₂F₃ использовали механически стимулированный твердофазный метод синтеза и химический ионный обмен.

Получение твердофазным методом проводили по реакции:



МА и отжиг проводили в условиях, соответствующих получению стехиометрического Na₃V₂(PO₄)₂F₃ с последующим медленным охлаждением.

Для проведения ионного обмена использовали следующую схему:

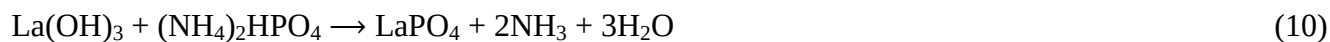


Ионный обмен проводили в растворе LiBr в н-бутаноле при температуре 80°C и постоянном перемешивании в течение 5-8 часов, количество LiBr было взято в десятикратном мольном избытке.

Для сравнения получали смешанный (Na,Li)₃V₂(PO₄)₃ методом химического ионного обмена в тех же условиях по схеме:



Модификацию Na₃V₂(PO₄)₂F₃ гомовалентными ионами Al³⁺, Fe³⁺, La³⁺ проводили в условиях механически стимулированного твердофазного метода синтеза в две стадии. На первой стадии получали фосфаты соответствующих металлов:



Затем полученные фосфаты вводили в реакционную смесь



Все образцы, полученные твердофазным методом синтеза, были серого цвета и содержали остаточное количество сажи в качестве электропроводящей добавки в продукте, не превышающее 3 мас. %.

2.2 Физико-химические методы исследования

2.2.1 Рентгеновская порошковая дифракция и уточнение кристаллической структуры

Фазовый состав и структуру полученных соединений исследовали методом рентгенофазового анализа. В основе метода лежит уравнение Вульфа – Бреггов, связывающее угол θ падения или отражения рентгеновских лучей на атомную плоскость кристалла с длиной волны излучения λ и величиной межплоскостного расстояния d_{hkl} :

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda, \quad (2.1)$$

где n – целое число, называемое порядком отражения. Индексы h , k , l по определению равны числу частей, на которые разбиваются ребра a , b , c элементарной ячейки кристалла серией атомных плоскостей (hkl) . Условием, при котором отраженные от соседних атомных плоскостей лучи не будут гасить друг друга, является наличие разности хода, равной целому числу длин волн, то есть $AB + BC = n\lambda$. Учитывая, что $AB = BC = d_{hkl} \cdot \sin\theta$, получаем уравнение (2.1). При выполнении закона Вульфа – Бреггов отраженные лучи распространяются в одной фазе, и их интерференция приводит к максимуму интенсивности на дифракционной картине. Поскольку формула (2.1) определяет те углы θ , при которых может происходить отражение от заданной серии плоскостей (hkl) , она определяет и положение дифракционных максимумов на дифрактограмме для бесконечного, не имеющего дефектов кристалла [128].

Поскольку вид порошковой дифрактограммы индивидуального соединения зависит от метрики элементарной ячейки (положения рефлексов) и распределения атомов в ячейке (интенсивности рефлексов), то каждое соединение характеризуется уникальной дифрактограммой. Это позволяет идентифицировать кристаллические вещества сопоставлением получаемых дифрактограмм с имеющимися в различных базах данных. Порошковая дифракция, в отличие от монокристалльной, является методом менее информативным, однако позволяет решать многие задачи, такие как определение параметров элементарной ячейки, качественный и количественный фазовый анализ, изучение внутренних напряжений, текстур, размеров ОКР, фазовых переходов и др.

Максимальную структурную информацию из данных порошковой дифракции можно извлечь, применяя метод анализа, разработанный в 1969 году Хьюго Ритвельдом. Метод основан на расчёте теоретической дифракционной картины из имеющейся модели и подгонке рассчитанных положений и интегральных интенсивностей рефлексов к экспериментальным данным. Применение метода Ритвельда дает возможность строго учесть и/или уточнить большинство факторов, влияющих на дифрактограмму. Уточняемые параметры делятся на структурные, к которым относятся: параметры элементарной ячейки, тепловые факторы,

координаты атомов, заселенность позиций, и профильные, включая ширину пика на полувысоте, асимметрию пика, текстуру (предпочтительная ориентация кристаллитов в веществе), ноль счетчика, параметры фона.

Угловая зависимость интенсивности в теоретической модели определяется выражением:

$$I_{meop}(2\theta) = B(2\theta) + k \sum_{h,k,l} p_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot LPG \cdot T_{hkl} \cdot P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta) \quad (2.2)$$

Как видно из формулы (2.2), интенсивность в каждой точке складывается из некоторой фоновой интенсивности $B(2\theta)$ и интенсивностей, относящихся к рефлексам (обозначаемых индексами Миллера h, k, l) одной или нескольких фаз. Интенсивность каждого конкретного рефлекса связана с кристаллической структурой соответствующей ему фазы (через величины квадратов модулей структурных амплитуд $|F_{hkl}|^2$), фактором повторяемости P_{hkl} (зависит от симметрии соединения) и текстурным фактором T_{hkl} , учитывающим наличие упорядочения кристаллитов данной фазы в поликристаллическом образце или преобладание кристаллов определенной формы. Влияние геометрии эксперимента обычно учитывается в смешанном члене LPG (Lorentz factor + Polarization + Geometry), фиксированном для данного типа дифракционного инструмента и геометрии съемки. Общий множитель k (в случае нескольких фаз — набор множителей) служит для учета влияния интенсивности первичного пучка на аналитический сигнал. При наличии нескольких кристаллических фаз величины этих множителей позволяют определить массовые доли ω_i фаз в смеси:

$$w_i = \frac{Z_i M_i V_i \cdot k_i}{\sum_i Z_i M_i V_i \cdot k_i} \quad (2.3)$$

где Z_i — число формульных единиц в ячейке для i -ой фазы, M_i — относительная молярная масса формульной единицы фазы i , V_i — объем элементарной ячейки фазы i [129].

Минимизация отклонения теории от эксперимента проводится путем варьирования набора переменных (уточняемых параметров). Решением вариационной задачи является набор переменных, соответствующий минимуму функционала отклонения (весовая схема):

$$\min \Phi = \sum_{k=l}^{k=N} w_k (I_{exp}^k - I_{theor}^k)^2 \quad (2.4)$$

При уточнении по методу Ритвельда фон обычно описывают неким гладким полиномом заданной степени. Для аппроксимации экспериментальной формы пика обычно используют функцию псевдо-Войта, включающую в себя Лоренцеву $L(x)$ и Гауссову $G(x)$ компоненты: $PV(x) = \eta G(x) + (1 - \eta)L(x)$, $0 \leq \eta \leq 1$. Критерием оценки соответствия теоретической дифрактограммы экспериментальной служат факторы расходимости: профильный - $R_p = \sum |y_i^{obs} - y_i^{calc}| / |y_i^{obs}|$ и весовой профильный - $R_{wp} = [\sum \omega_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2 / \sum \omega_i y_i^{obs2}]^{1/2}$, а также критерий согласия Пирсона $\chi^2 = \sum (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2$.

В настоящей работе все исходные реагенты и продукты были исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА). Запись дифрактограмм проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) с использованием медного излучения (CuK_α ; $\lambda_{\text{cp}} = (2\lambda_{\text{K}_{\alpha 1}} + \lambda_{\text{K}_{\alpha 2}})/3 = 1.5418 \text{ \AA}$) и позиционно-чувствительного линейного детектора (PSD) со скоростью $2\theta/\text{мин}$. Геометрия съемки – на отражение (по Бреггу – Brentano). Схема съемки – Θ - Θ . Радиус гониометра $R = 250 \text{ мм}$, расходимость щелей Соллера 2.5° , ширина приемной щели 12 мм . Дифрактограммы получали в режиме пошагового сканирования (ширина шага 0.02°) и накопления импульсов (время накопления 0.5 сек) в диапазоне углов $2\Theta = 10^\circ - 90^\circ$. В качестве внешнего эталона использовали поликристаллический оксид алюминия Al_2O_3 ($a = 4.759409(22) \text{ \AA}$, $c = 12.993729(38) \text{ \AA}$). Качественный фазовый анализ производили с помощью программы Crystallographica Search Match и базы данных ICDD PDF2. Структуры полученных соединений уточняли методом Ритвельда с использованием программы TOPAS [130]. Процедура уточнения начиналась с уточнения профильных параметров и параметров решетки однофазного образца. Затем уточнялись координаты атомов, параметры теплового смещения для всех атомов были уточнены только один раз, а затем зафиксированы на полученных значениях; тепловые параметры для атомов одинаковых элементов были приняты равными. Уточнение структуры основной фазы в многофазных образцах было выполнено аналогичным образом; все тепловые параметры были зафиксированы на значениях, извлеченных из структурного уточнения однофазного образца.

2.2.2 Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия

В методе сканирующей (растровой) электронной микроскопии (СЭМ) пучок электронов с энергией в несколько кэВ фокусируется системой линз в пятно диаметром от 10 до $100 \text{ \AA}$ на поверхности образца. Сфокусированный пучок сканируется по поверхности с помощью системы отклоняющих катушек синхронно с электронным пучком в катодно-лучевой трубке, которая используется в качестве оптического дисплея. В СЭМ регистрируются вторичные электроны и обратно рассеянные электроны, которые улавливаются коллектором и преобразуются в электрический сигнал, направляемый к электронно-лучевой трубке, где он модулирует яркость электронного луча, строящего изображение на экране этой трубки. Кроме того, микроскопы оснащены приставками для анализа характеристического рентгеновского излучения, используемого в методе энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС).

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) отличается от СЭМ тем, что изображение формируется за счет электронов, прошедших через образец, в то время как в СЭМ регистрируется отражение. Для обеспечения сквозного прохождения пучка электронов через образец необходимо, чтобы его толщина составляла порядка нескольких десятков нанометров.

После прохождения электронов через структуру объекта в объективной линзе формируется изображение. Затем система промежуточных и проекционных линз производит его увеличение. Разрешение в ПЭМ позволяет рассмотреть атомные плоскости. Просвечивающий электронный микроскоп также позволяет использовать дифракцию электронов, с помощью которой можно исследовать кристаллическую структуру материалов [131].

В настоящей работе использовали сканирующий электронный микроскоп марки Hitachi S-3400N (Япония). Элементный анализ образцов проводили с помощью ЭДС приставки UltrDry (США). Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 («JEOL», Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 0.14 нм. Элементное картирование STEM-EDS проводили с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2200FS («JEOL», Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 0.1 нм.

2.2.3 Колебательная спектроскопия

Колебательная спектроскопия позволяет получить информацию о парном потенциале взаимодействия между атомами. Эта информация заложена в частотах колебаний системы. Колебательный спектр соединения может быть получен двумя различными способами: спектроскопией инфракрасного поглощения (ИК) и рамановского (комбинационного) рассеяния.

Электрическое поле падающего излучения взаимодействует с заряженными атомами молекулы. Если частота излучения достаточно мала и сравнима с частотой собственных колебаний молекулы, поглощается квант света и в системе возникает квант колебаний. При этом наблюдается ослабление интенсивности света, прошедшего через образец. Сложная система колеблющихся атомов обычно обладает набором различных колебаний, при этом наблюдается спектр инфракрасного поглощения – график зависимости интенсивности поглощенного излучения от частоты или волнового числа. Частоты, при которых наблюдается максимальное поглощение ИК излучения, могут свидетельствовать о наличии в молекулах образца тех или иных функциональных групп и других фрагментов, что широко используется в различных областях химии для установления структуры соединений [132].

В данной работе метод ИК спектроскопии применяли для исследования локального окружения ионов. Спектры записывали с помощью Bruker Tensor 27 FTIR-спектрометра в интервале частот от 4000 до 400 см⁻¹ в таблетках с KBr.

2.2.4 Спектроскопия ядерного гамма-резонанса

В основе ядерной γ -резонансной (Мессбауэровской) спектроскопии лежит изучение переходов, характеризующихся изменением спинов атомных ядер. Наиболее часто в физических экспериментах используются два изотопа: ^{57}Fe и ^{119}Sn , что объясняется относительной простотой выполнения измерений с их использованием.

Источник монохромных гамма-квантов представляет собой вещество, содержащее короткоживущие изомеры определенных изотопов, например $^{57\text{m}}\text{Fe}$ для изотопа ^{57}Fe . Затем ставится поглотитель – вещество, содержащее тот же самый изотоп, что и излучатель, а за ним детектор гамма-квантов. Гамма-кванты, испускаемые излучателем, попадают на поглотитель. Те из них, чья энергия совпадает с разностью энергий возбужденного и основного состояний ядер изотопа в поглотителе, возбуждают ядро, поглощаются и не попадают на детектор. Кванты другой энергии проходят через поглотитель и регистрируются детектором. Спектральная линия представляет собой зависимость поглощаемых гамма-квантов от энергии. Поскольку спектральные линии в эффекте Мессбауэра очень узкие, изменение частоты гамма-квантов излучателя должно быть небольшим. Для этого используют эффект Доплера – зависимость частоты излучения электромагнитной энергии от скорости движения источника излучения. При мессбауэровских измерениях излучатель движется со скоростью $\pm V$, поэтому вместо энергии или частоты по оси абсцисс откладывают скорость (обычно в мм/с). Соответствующий анализ полученного спектра позволяет получить информацию о структуре областей ближнего порядка: степени окисления атомов, их координационных числах, характере химической связи.

Изучение координации атомов и степени окисления ионов железа в допированных железом образцах проводили с помощью метода Мессбауэровской спектроскопии с использованием установки NZ-640/2 (Венгрия) при комнатной температуре. Химический сдвиг определяли относительно $\alpha\text{-Fe}$.

2.2.5 Рентгеновская спектроскопия поглощения

При облучении материала рентгеновским излучением возможно поглощение рентгеновских лучей веществом в случае, когда энергия фотонов сравнима с энергией ионизации атомов. Как правило, процесс поглощения сопровождается выбиванием электронов, в результате чего на внутренних уровнях возникает дырка. Такое состояние крайне неустойчиво и в течение 10^{-15} - 10^{-16} с релаксирует за счет перехода электронов с внешних уровней на освободившееся место. При этом на вышележащих уровнях образуется вакансия, что, в свою очередь, вызывает аналогичные процессы. Спектр поглощения рентгеновского излучения веществом чувствителен к строению электронных оболочек атомов

и их локальному окружению, на чём основаны такие методы, как XANES и EXAFS-спектроскопия

Интенсивность прошедшего рентгеновского излучения экспоненциально падает с толщиной образца, что можно описать выражением:

$$I_x = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.5)$$

где I_x – интенсивность прошедшего пучка, I_0 – интенсивность входящего излучения, x – толщина образца, μ – линейный коэффициент поглощения. Когда энергия рентгеновского фотона приближается к энергии связи внутреннего уровня атома, в материале происходит резкий рост коэффициента поглощения μ . Для изолированного атома коэффициент поглощения уменьшается монотонно, а для веществ, находящихся в конденсированном состоянии, за краем поглощения наблюдается тонкая структура, имеющая осциллирующий характер.

Причиной тонкой осциллирующей структуры является интерференция первичной волны фотоэлектрона с вторичными волнами, возникающими при рассеянии на соседних атомах. фотоэлектроны с разной энергией в процессе рассеяния ведут себя по-разному, что приводит к необходимости деления тонкой структуры спектров поглощения на две части (рис. 2.1):

1) низкоэнергетическую область, называемую ближней, или околопороговой, тонкой структурой – XANES (X-ray absorption near edge structure), которой соответствует энергия фотоэлектронов до ~ 30 эВ, где существенным оказывается многократное рассеяние;

2) высокоэнергетическую область, называемую протяженной (дальней) тонкой структурой – EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure), где главный вклад в поглощение дает однократное рассеяние фотоэлектрона.

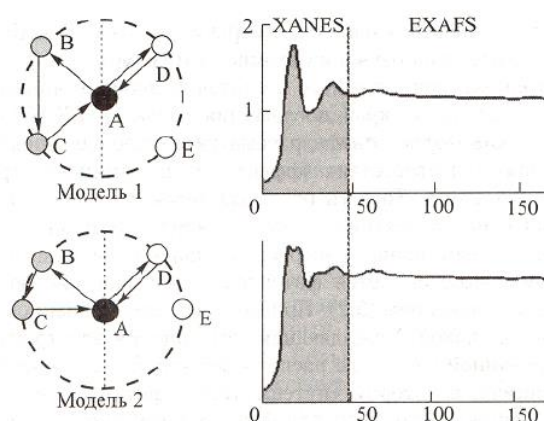


Рисунок 2.1. Сравнение областей рентгеновского поглощения. Слева приведены две модели расположения атомов в ближайшей координационной сфере поглощающего атома.

На рисунке видно, что изменение симметрии (углового распределения) атомов, окружающих поглощающий атом в веществе, влияет на характер спектра в области XANES, тогда как спектр в области EXAFS остается неизменным. Анализ спектров рентгеновского

поглощения крайне полезен при определении валентного состояния ионов, от которого зависит сдвиг края поглощения химического элемента: сдвиг в сторону больших энергий свидетельствует о появлении и величине положительного заряда на исследуемом элементе. Величина сдвига зависит от валентного состояния элемента, симметрии и природы атомов его ближайшего окружения [133].

В настоящей работе спектроскопию рентгеновского поглощения использовали для исследования *in situ* изменения электронного состояния ионов ванадия в $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в процессе циклирования в литиевой полуячейке. Исследования проводились в европейском центре синхротронного излучения ESRF (г. Гренобль, Франция) на экспериментальной станции BM31 в спектральном диапазоне 4 – 70 кэВ, монохроматор – кристалл кремния (111). Первичная обработка спектров К-края поглощения ванадия проводилась на стандартном программном обеспечении ESRF.

2.2.6 Определение средней степени окисления ванадия

Для определения степени окисления ванадия использовали методику двойного обратного окислительно-восстановительного титрования. Для этого образцы фторид-фосфатов ванадия-натрия растворяли в 2М-растворе серной кислоты при 80°C. Первое титрование проводили 0.1-н раствором KMnO_4 до полного перехода окраски раствора с зелёного на фиолетовый, что соответствует окислению $\text{V}^{+x} \rightarrow \text{V}^{+5}$; объём раствора марганцовки фиксировали как V_1 . Затем избыточное количество соли Мора $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ добавляли в раствор для восстановления $\text{V}^{+5} \rightarrow \text{V}^{+4}$. После остывания раствора добавляли избыток персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ для полного окисления остаточного железа $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$. Затем полученный раствор снова оттитровывали 0.1-н раствором KMnO_4 до резкого перехода окраски от бесцветной к розовой, что соответствует окислению $\text{V}^{+4} \rightarrow \text{V}^{+5}$; затраченный объём фиксировали как V_2 . Среднее значение степени окисления ванадия рассчитывали как разность $\text{CO} = 5 - V_1 / V_2$.

2.2.7 Хронопотенциометрическое циклирование

Изучение электрохимических свойств получаемых образцов проводили с помощью хронопотенциометрического циклирования. Суть метода заключается в пропускании постоянного электрического тока (гальваностатический режим) через электрохимическую ячейку и регистрации зависимости напряжения от времени пропускания тока $U(t)$. Это соотношение несложно пересчитать в зависимость «напряжение – пропущенное электричество», $U(Q)$, А·ч, а также в зависимость от удельного количества электричества $U(q)$, А·ч/г, либо от количества интеркалированного на формульную единицу лития $U(x\text{Li})$.

Измерения проводили при комнатной температуре на разработанных в ИХТТМ автоматизированных установках по циклированию. Измерения проводились в двухэлектродной электрохимической ячейке типа Swagelok. Катодная масса состояла из 75% активного вещества, 20% сажи «П277», 5% ПВДФ (2% раствор поливинилиденфторида в N-метилпирролидоне). Приготовленную катодную массу наносили тонким слоем на медную (для анода) или алюминиевую (для катода) фольгу и сушили в вакуумном шкафу при температуре 90°C в течение двух часов для удаления адсорбированной воды и остатков растворителя. Готовые катоды (аноды) вырезали из высушенной плёнки с помощью резака в виде кругов диаметром 1 см и помещали в стальную ячейку с внутренней изоляцией. Масса активного вещества составляла порядка 1.5-2 мг. Дальнейшую сборку проводили в аргоновом боксе. В качестве противоэлектродов в полуячейках использовали металлический натрий или литий. Электроды отделяли друг от друга сепаратором фирмы Whatman, добавляли свежеприготовленный жидкий электролит, состоящий из 1М раствора LiPF_6 в смеси ЭК и ДМК в соотношении 2:1 по массе или 1М раствора NaPF_6 в смеси ПК и ДМК в том же соотношении. Герметически закрытую ячейку вынимали из бокса и подсоединяли к установке по циклированию. Циклирование в гальваностатическом режиме проводилось при нескольких различных значениях тока, подаваемого на ячейку (скоростях циклирования). Скорости обозначали в общепринятом виде: C/n , где C – теоретическая удельная ёмкость, n – количество часов, за которое ячейка должна достигнуть теоретическую ёмкость.

2.2.8 Гальваностатическое прерывистое титрование (GITT)

В методе GITT на электрод накладываются небольшие импульсы тока и регистрируют изменения потенциала. Наложение импульса тока сопровождается интеркаляцией (деинтеркаляцией) ионов щелочного металла в электродный материал, что отклоняет систему от равновесного состояния. Важным моментом является малое отклонение системы от равновесия, поэтому единичный титруемый импульс не должен приводить к значительному изменению стехиометрии электродного материала. Затем следует отключение прилагаемого тока и длительная релаксация, в течение которой электрод должен достигнуть равновесного значения потенциала, соответствующего новому составу после интеркаляции небольшого количества ионов щелочного металла. Таким образом, с помощью данного метода возможна регистрация так называемой равновесной кривой циклирования, причём по величине отклонения напряжения при наложении тока от равновесного значения, достигаемого после релаксации, можно судить о кинетических свойствах системы.

Наблюдение равновесной кривой методом GITT проводили в электрохимической полуячейке стандартной сборки в режиме подачи тока в течение 20 минут с последующем

отключением (релаксацией) в течение 40 минут. Плотность тока, прикладываемого на электрод, устанавливалась на значении 12.8 мАч/г, что соответствует скорости циклирования $C/10$ (теоретическая удельная ёмкость катода 128.3 мАч/г).

2.2.9 Циклическая вольтамперометрия

Методы вольтамперометрии основаны на измерении тока при линейной развёртке потенциала, подаваемого на электрод. В отличие от прямой вольтамперометрии, при циклической вольтамперометрии потенциал в конце цикла измерения возвращается к исходному значению (рис. 2.2а). На вольтамперограммах наблюдаются пики, соответствующие процессам окисления (или восстановления) на электроде, при обратном направлении развёртки потенциала эти процессы обращаются (рис. 2.2б). На основе зависимостей потенциалов пиков и токов пиков от скорости развёртки потенциала можно определить константы скорости гетерогенного переноса электронов или гомогенных химических реакций и другие характеристики электродных процессов.

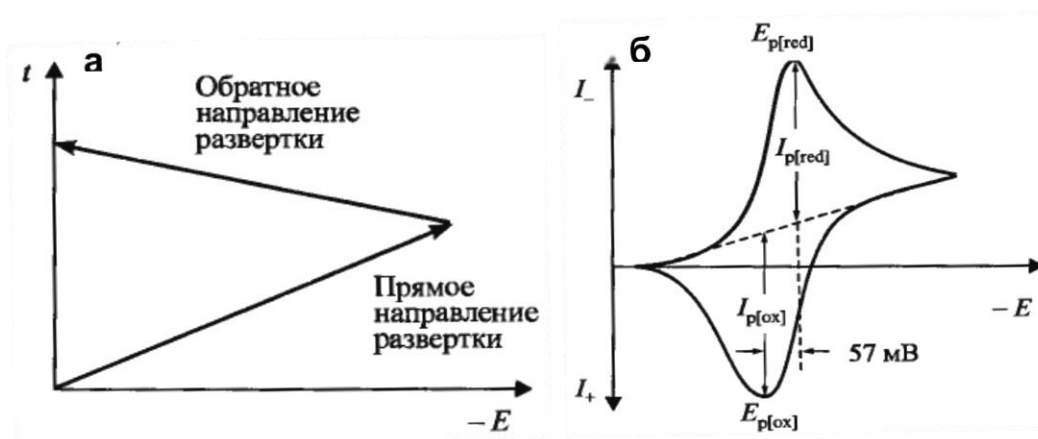


Рисунок 2.2. Способ развёртки потенциала (а) и примерный вид вольтамперограммы для обратимого процесса (б) [134].

Для полностью обратимого электродного процесса величины токов анодного и катодного пиков совпадают, т.е. $I_{p[\text{red}]} / I_{p[\text{ox}]} = 1$, а разница между значениями потенциалов пиков должна составлять $E_{p[\text{red}]} - E_{p[\text{ox}]} = -57/n$ мВ (n – количество переносимых электронов) при 298 К и не зависеть от скорости развёртки потенциала [134].

Физические процессы, ответственные за форму вольтамперограммы опираются на два закона: закон Фика (2.6), описывающий диффузию вещества к электроду, и закон Нернста (2.7), определяющий поверхностные концентрации окисленной $[\text{Ox}]_{x=0}$ и восстановленной $[\text{Red}]_{x=0}$ форм вещества как функцию от приложенного ($E(t)$) и формально обратимого (E^0) потенциала [135]:

$$\frac{d[A]}{dt} = D \frac{d^2[A]}{dx^2} \quad (2.6)$$

$$\frac{[Ox]_{x=0}}{[Red]_{x=0}} = e^{\frac{nF}{RT}[E(t)-E^{\theta}]} \quad (2.7)$$

В данном уравнении параметр x обозначает расстояние от поверхности электрода.

Для обратимой циклической вольтамперограммы ток пика I_p определяется по уравнению Рэндлса-Шевчика в виде функции от скорости развёртки потенциала [135]:

$$I_p = -0.4463nSF[Ox]_{\text{объём}} \sqrt{\frac{nFDv}{RT}} \quad (2.8)$$

Здесь n – число электронов, участвующих в окислительно-восстановительной реакции на одну молекулу, F – постоянная Фарадея, равная 96485 Кл/моль, $[Ox]$ – концентрация окисленной формы (моль/см³), D – коэффициент диффузии (см²/с), $R = 8.314$ Дж/(К·моль) – универсальная газовая постоянная, T – температура (К), S – площадь электрода (см²) и v – скорость развёртки потенциала (В/с). Отрицательный знак использован для соответствия уравнения процессу восстановления. Таким образом, для обратимого процесса, контролируемого диффузией, ток пика I_p пропорционален квадратному корню из скорости развёртки потенциала v , и при увеличении последней I_p будет возрастать.

Однако обратимые циклические вольтамперограммы не всегда соответствуют процессам, контролируемым диффузией, например, при наличии адсорбции окисленной или восстановленной форм вещества на поверхности электрода или их концентрировании в тонком приповерхностном слое раствора. Тогда выражение для тока пика в зависимости от скорости развёртки потенциала приобретает следующий вид [135]:

$$I_p = -\frac{n^2 F^2}{4RT} S \Gamma_0 v, \quad (2.9)$$

где Γ_0 – поверхностная концентрация (моль/см²). Можно видеть, что в случае адсорбционных процессов ток пика зависит от скорости развёртки потенциала линейно.

Полученные зависимости можно представить в виде [136]:

$$I_p = a \cdot v^b, \quad (2.10)$$

где коэффициент b (критерий Семерана) в случае идеального фарадеевского процесса, контролируемого диффузией, принимает значение 0.5, а в случае поверхностных окислительно-восстановительных реакций адсорбированных веществ в отсутствие диффузионных ограничений $b = 1$. Таким образом, из циклических вольтамперограмм, зарегистрированных при разных скоростях развёртки, можно определить значение коэффициента b и оценить какой механизм накопления заряда преобладает [136]. Более того, ток пика (I_p) можно представить как сумму ёмкостного (i_c) и диффузионного (i_d) токов в зависимости от скорости развёртки следующим образом:

$$I_p = i_d + i_c = y_1 \cdot v^{0.5} + y_2 \cdot v \quad (2.11)$$

Определение параметров y_1 и y_2 позволяет выделить вклад в общий ток пика диффузионно-контролируемой реакции интеркаляции от возможного вклада псевдоёмкости и ДЭС, которые, в свою очередь, не могут быть разделены.

2.2.10 Спектроскопия электрохимического импеданса

Суть метода спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) заключается в подаче возмущающего синусоидального электрического сигнала малой амплитуды на изучаемую систему и последующем анализе получаемого при этом сигнала-отклика. В качестве воздействующего импульса прикладывается напряжение $V(t) = V_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi)$. На выходе регистрируется ток $I(t) = I_0 \cdot \sin(\omega t)$, протекающий через систему, где V_0 и I_0 – амплитуда напряжения и тока, соответственно, $\omega = 2\pi f$ – круговая частота, φ – фазовый сдвиг. В этом случае полное (комплексное) сопротивление – импеданс $Z(\omega)$ определяется соотношением, вытекающим из закона Ома:

$$Z(\omega) = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{V_0 \sin(\omega t + \varphi)}{I_0 \sin(\omega t)} = \frac{V_0}{I_0} (\cos(\varphi) + \sin(\varphi) \cdot \operatorname{ctg}(\omega t)) \quad (2.12)$$

Импеданс можно представить в комплексном виде как вектор, вращающийся в комплексной плоскости, в которой по оси абсцисс откладываются действительные числа, а по оси ординат – мнимые. Проекция некоего вращающегося в комплексной плоскости вектора $\vec{A}$ на соответствующие оси изменяются от времени по закону: $A_x = A_0 \cos(\omega t + \varphi)$, $A_y = i \cdot A_0 \sin(\omega t + \varphi)$, где i – мнимая единица. Представив $V(t)$ и $I(t)$ в виде проекций на оси комплексной плоскости, и принимая во внимание, что импеданс Z является отношением этих величин, можно записать:

$$Z = Z_0 \cos(\varphi) - i \cdot Z_0 \sin(\varphi) = Z' - i \cdot Z'', \quad (2.13)$$

причём Z' – частотно независимая часть, в то время как Z'' зависит от частоты (см. 2.12).

Результатом измерений в импедансной спектроскопии является массив данных: измеренные при различных частотах (ω) значения фазового угла (φ) и комплексного сопротивления (Z). Представление результатов удобно приводить в комплексной плоскости в координатах Найквиста (рис. 2.3), где по оси x откладывается действительная часть Z' , а по оси y – мнимая Z'' , причём координатная сетка должна быть при этом квадратной. Такое построение называется годографом (спектром) импеданса, где сопротивление системы R выражается точкой на оси абсцисс [137].



Рисунок 2.3. Годограф импеданса в координатах Найквиста [137].

Анализ получаемых годографов заключается в сопоставлении частей спектра с простейшими электрическими элементами, которые описывают различные физические, химические или электрохимические процессы, протекающие в изучаемой ячейке. Основными компонентами эквивалентных схем для описания годографов являются сопротивление, ёмкость, индуктивность, диффузионный импеданс Варбурга, элемент постоянной фазы.

В качестве примера можно привести анализ спектра импеданса поликристаллического образца керамики $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (рис. 2.4) обладающей кислородной проводимостью. На спектре наблюдается две полуокружности, которые были аппроксимированы с помощью эквивалентной схемы, состоящей из последовательного соединения двух пар параллельно соединённых сопротивления и ёмкости. Каждая полуокружность соответствует определённой составляющей проводимости: объёмная проводимость зерна (первая) и межзёрная проводимость (вторая).

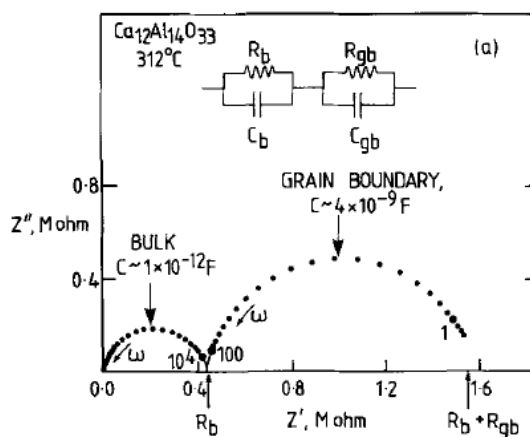


Рисунок 2.4. Годограф импеданса поликристаллического образца [138]

В настоящей работе измерения проводили с помощью измерителя RCL E7-25 производства компании МНИПИ (Беларусь). Ячейка представляла собой спрессованную таблетку изучаемого образца с блокирующими серебряными электродами. Диапазон частот внешнего переменного электрического поля варьировали от 25 до 10^6 Гц. Измерения при комнатной температуре проводили на воздухе, а при повышенных температурах – в вакууме.

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

3.1.1 Синтез и кристаллическая структура

Фосфат ванадия(III)-натрия $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ получали механически стимулированным твердофазным методом синтеза. В качестве реагентов использовали оксид ванадия (V) V_2O_5 в смеси с карбонатом натрия Na_2CO_3 , гидрофосфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и сажей марки «П-277» для восстановления V^{+5} до V^{+3} . Отжиг проводили в атмосфере инертного газа – аргона в течение 2 часов с последующим медленным охлаждением. В данном методе, введение сажи в исходную смесь позволяло, с одной стороны, осуществить восстановление V^{+5} до V^{+3} , а с другой стороны – одновременно создать электропроводящую добавку в виде остаточной сажи на поверхности частиц конечного продукта.

На рисунке 3.1 приведена дифрактограмма конечного продукта, полученного в результате твердофазного синтеза, после проведения количественного фазового анализа и уточнения структур образующихся фаз методом Ритвельда.

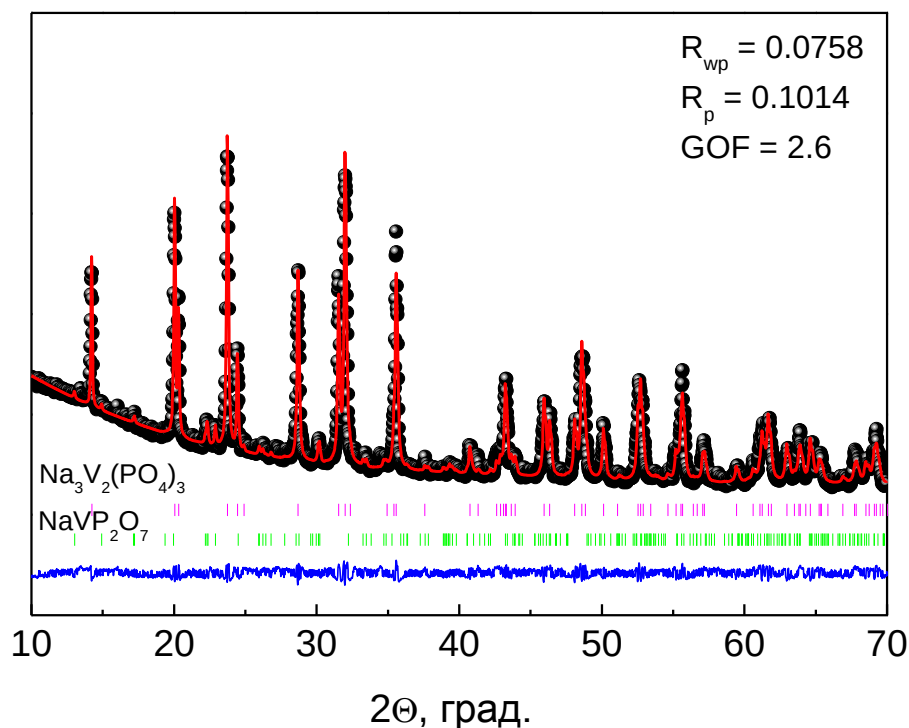


Рисунок 3.1. Дифрактограмма исходного $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ после уточнения структуры методом Ритвельда. Черная пунктирная линия соответствует экспериментальной дифрактограмме, красная сплошная линия – расчётная дифрактограмма, синяя линия – разностная кривая. Вертикальными штрихами обозначены позиции рефлексов всех наблюдаемых фаз. В правом верхнем углу указаны факторы достоверности уточнения.

Из рисунка 3.1 видно, что в полученном продукте присутствует две кристаллические фазы. Основной фазой является хорошо окристаллизованный ромбоэдрический $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с пр. гр. $R\text{-}\bar{3}c$ (PDF № 010-78-7289), массовое содержание 95,2(3)%. Параметры элементарной ячейки $a = b = 8.732(1) \text{ \AA}$, $c = 21.824(1) \text{ \AA}$, $V = 1441.0(1) \text{ \AA}^3$ хорошо согласуются с литературным данными [139]. В таблице 3.1 приведены уточнённые значения координат атомов и заселенность позиций натрия.

Таблица 3.1. Уточнённые координаты атомов в структуре $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

Атом	Позиция	x	y	z	Заселённость
V1	12c	0	0	0.1477(1)	1
Na1	6b	0	0	0	0.74(1)
Na2	18e	0.6334(10)	0	1/4	0.77(1)
P1	18e	0.2878(2)	0	1/4	1
O1	36f	0.0310(9)	0.2109(8)	0.1928(3)	1
O2	36f	0.1934(7)	0.1684(7)	0.0882(3)	1

Кристаллическая структура $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ отражена на рисунке 3.2а вместе с основным структурным мотивом «фонариком» (3.2б). Такие группировки являются характерными для соединений типа NASICON [29] и образуют трехмерный каркас, в пустотах которого расположены атомы натрия, находящиеся в двух кристаллографических позициях, координированных шестью (M1, 6b) и восьмью (M2, 18e) атомами кислорода. Исходя из уточнения длин связей, можно заключить, что полиэдры VO_6 и PO_4 искажены незначительно.

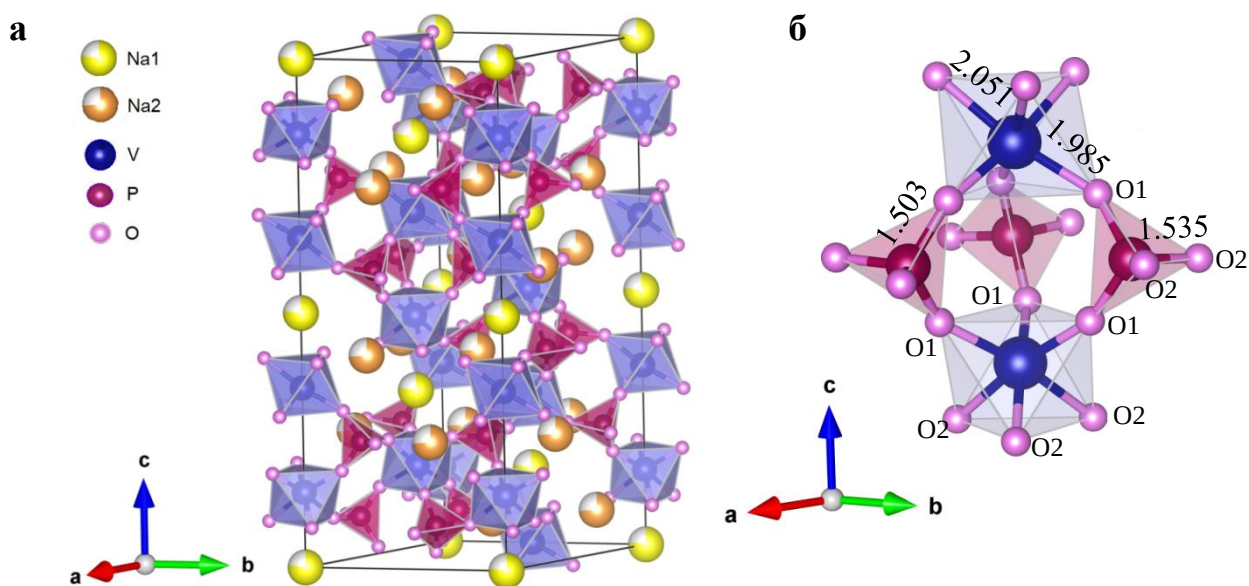


Рисунок 3.2. Полиэдрическое представление кристаллической структуры $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (а) и основной структурный мотив с указанием уточнённых длин связей V-O и P-O в ангстремах (б).

Примесной фазой в конечном продукте является пирофосфат ванадия(III)-натрия NaVP_2O_7 с пр. гр. $P2_1/c$ (PDF № 040-09-4311) и массовым содержанием 4.8(3)%. Наблюдаемая примесная фаза обладает крайне слабовыраженной способностью к обратимой интеркаляции натрия в интервале напряжений 2.5-4.0 В при скоростях выше $C/10$ [140]. Таким образом, ожидается, что её присутствие не окажет значительного влияния на общий вид кривых гальваностатического циклирования и электрохимические свойства $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

3.1.2 Морфология

Морфологию образцов изучали методом СЭМ. Микрофотографии продукта при различном увеличении приведены на рисунке 3.3.

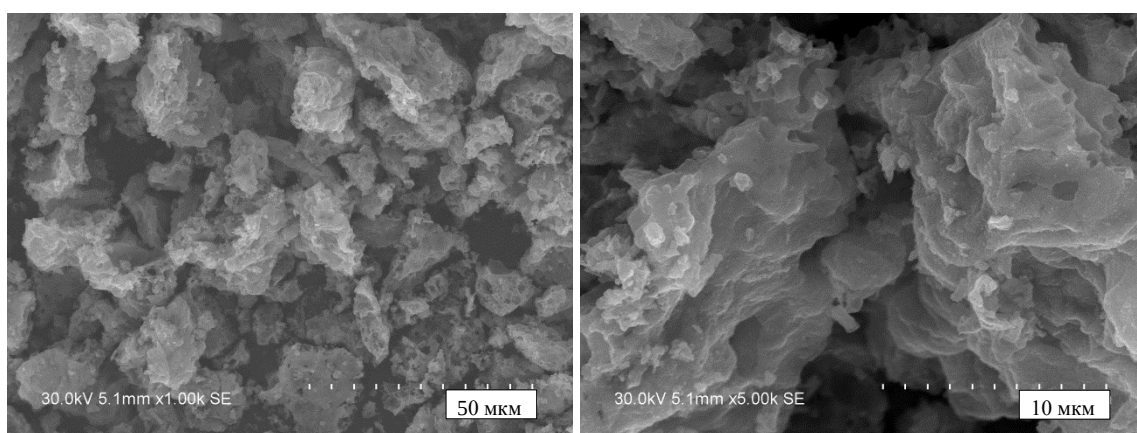


Рисунок 3.3. Микрофотографии образца $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ при различном увеличении.

На микрофотографиях видно наличие первичных мелких частиц размером порядка 0.5 мкм и крупных пористых агломератов размером порядка 10-30 мкм. Неоднородная форма частиц является характерной для образцов, получаемых твердофазным методом синтеза с предварительной МА. Стоит отметить пористость частиц, обусловленную активным выделением летучих продуктов реакции (1), что может способствовать лучшей проницаемости электролита через катодный материал при сборке электрохимической ячейки.

3.1.3 Локальная структура

На рисунке 3.4 приведен ИК спектр образца $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в диапазоне 500-1600 cm^{-1} . ИК спектр $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ аналогичен ИК спектрам других соединений со структурой типа NASICON [141]. Основные полосы, присутствующие на ИК спектре, соответствуют P–O колебаниям аниона PO_4^{3-} (точечная группа T_d). Полосы, соответствующие ассиметричным трижды вырожденным валентным колебаниям ν_3 находятся в области 1000 - 1200 cm^{-1} , а ассиметричные деформационные колебания ν_4 находятся в диапазоне 480-650 cm^{-1} . «Фонарики», образованные октаэдрами VO_6 и связанные с тетраэдрами PO_4 , которые присутствуют в фазах со структурой

типа NASICON, приводят к появлению полос в диапазоне $1150-1200\text{ см}^{-1}$; таким образом, полоса 1187 см^{-1} является характеристической. Полосы, соответствующие колебаниям М-О, находятся в дальней ИК области ($400-100\text{ см}^{-1}$) и не проявляются в данном спектре [141].

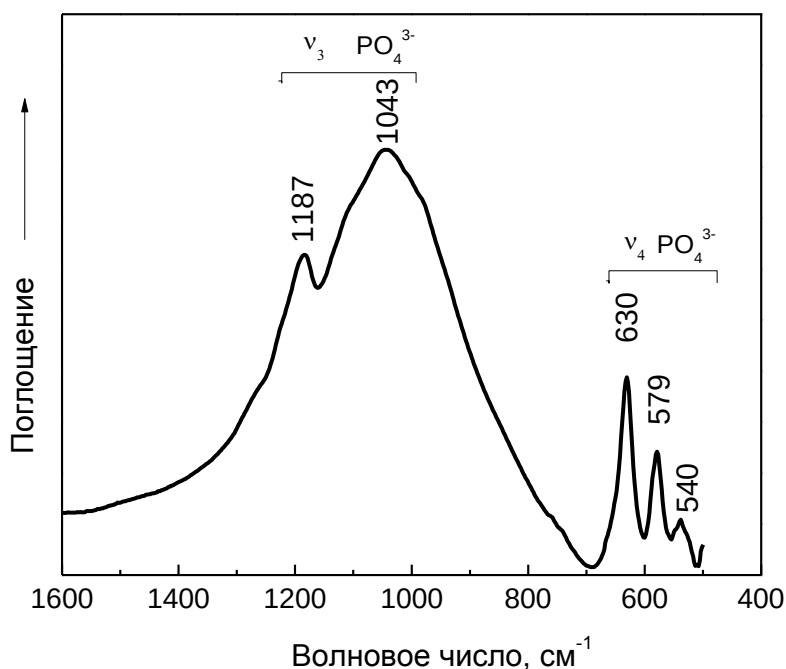


Рисунок 3.4. ИК спектр $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

3.1.4 Электрохимические свойства

Электрохимические свойства фосфата ванадия(III)-натрия изучали в двух типах электрохимических полужеек: натриевой и литиевой. В первом случае в качестве противоэлектрода для $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ использовали металлический натрий, а электролит представлял собой 1М раствор соли NaPF_6 в смеси ЭК и ПК. Во втором случае противоэлектродом был металлический литий, а электролитом служил 1М раствор соли LiPF_6 в ЭК и ДМК. Теоретическая удельная ёмкость $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ составляет 118 мАч/г, среднее рабочее напряжение 3.4 В отн. Na^+/Na .

На рисунке 3.5 приведены профили кривых гальваностатического циклирования $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и соответствующие им кривые дифференциальной ёмкости в натриевой (а,б) и литиевой (в,г) электрохимических ячейках при скорости циклирования $C/10$ в диапазоне напряжений 2.5-4.0 В. Обратимая удельная ёмкость в обоих случаях достигает 100 мАч/г. В случае циклирования $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в натриевой ячейке на профилях наблюдается одно ярко выраженное плато в области 3.4 В, указывающее на двухфазный механизм реакции (де)интеркаляции. На дифференциальных кривых наблюдаемому плато соответствует один окислительно-восстановительный пик, отражающий окисление V^{+3} до V^{+4} . Ранее было

показано, что в процессе заряда (извлечения натрия) наблюдается переход $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. $R\text{-}3c$) $\rightarrow$ $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. $R\text{-}3c$), а на разряде происходит обратный процесс [142]. Два конечных соединения сохраняют общий анионный каркас; основное различие заключается в позициях щелочного металла: в исходном соединении ионы Na^+ занимают две позиции M1 и M2 (табл. 3.1), в то время как в $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ ионы Na^+ занимают только позиции M1. Интересно, что заселённость позиции M1 в исходном соединении не превышает 0.8, однако после деинтеркаляции двух ионов натрия в соединении $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ заселённость позиции M1 близка к единице [142]. Такое поведение указывает на подвижность ионов натрия в позиции M2 и возможность перемещения Na^+ из M2 в M1 параллельно с процессом деинтеркаляции [142].

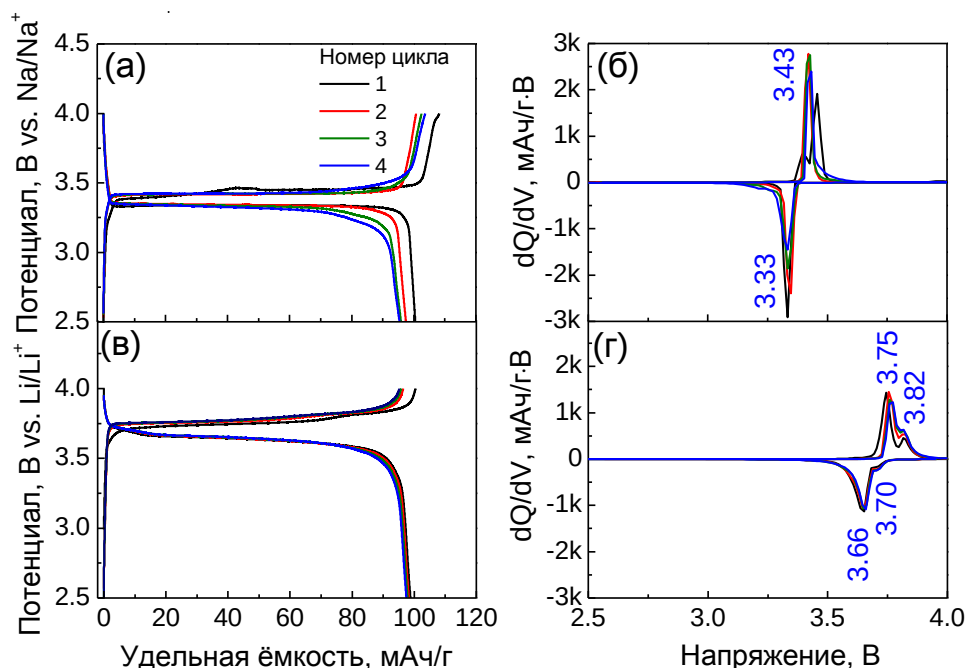


Рисунок 3.5. Зарядно-разрядные профили циклирования $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (а, в) в натриевой (а, б) и литиевой (в, г) ячейках и зависимость dQ/dV (б, г) для первых четырёх циклов.

При циклировании $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в литиевой электрохимической ячейке на первом заряде происходит образование смешанного Na/Li электролита за счёт деинтеркаляции ионов натрия из катодного материала в электролит, поэтому подобные системы принято называть смешанно-ионными или гибридными. Форма зарядно-разрядных кривых $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в литиевой ячейке в целом совпадает с кривой, наблюдаемой в полностью натриевой системе. Положение окислительно-восстановительного пика, соответствующего плато на гальваностатической кривой, теперь смещено на ~ 0.3 В выше, что соответствует разнице между потенциалами пар Na^+/Na (-2.7 В отн. СВЭ) и Li^+/Li (-3 В отн. СВЭ). Можно заметить небольшие добавочные пики на кривых дифференциальной емкости. Подобный эффект в натриевых ячейках был ранее отнесен к движению ионов Na^+ между позициями M2 и M1 [143]. Более того, было обнаружено

[46], что при циклировании $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в литиевой ячейке происходит Na^+/Li^+ обмен с образованием фазы $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ и последующим обратимым переходом $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3 \rightleftharpoons \text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ в процессе циклирования за счет (де)интеркаляции лития. Таким образом, появление низкоинтенсивного добавочного пика на дифференциальных кривых в литиевой ячейке может отражать конкурирующей процесс Na^+/Li^+ интеркаляции и перенос ионов между позициями M1 и M2. Стоит однако отметить, что независимо от конфигурации электрохимической ячейки, пики на дифференциальных кривых не меняют своего положения и формы в зависимости от цикла, что говорит о полной обратимости протекающих процессов и отсутствии побочных реакций.

3.1.5 Смешанные составы $(\text{Na,Li})_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

Электрохимическая реакция $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в ячейке с литиевым противоэлектродом и литиевым электролитом сопровождается Na^+/Li^+ ионным обменом. При осуществлении химического ионного обмена в концентрированном растворе литиевой соли из $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ можно получить, по разным источникам, соединения составов $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. *R-3c*) [41, 45] и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. *R-3*) [43, 44]. В настоящей работе были изучены продукты, образующиеся как в процессе циклирования синтезированного $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в литиевой электрохимической ячейке, так и в результате химического ионного обмена.

На рисунке 3.6 представлены дифрактограммы продуктов, образующихся на разряде в процессе циклирования $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в литиевой ячейке после 20 циклов (3) и при осуществлении химического ионного обмена $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в растворе LiBr в *n*-бутаноле (2) в сравнении с дифрактограммой исходного соединения (1).

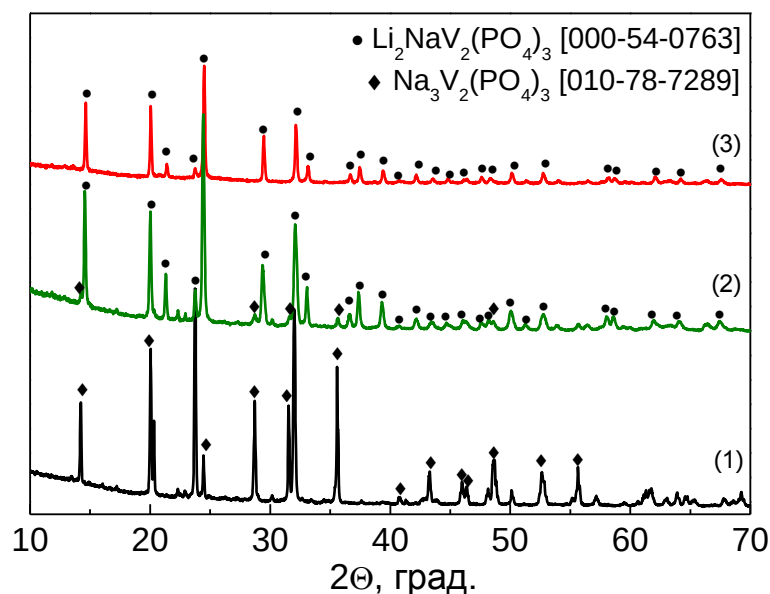


Рисунок 3.6. Дифрактограммы продуктов, полученных при циклировании $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в литиевой ячейке (3), при химическом ионном Na^+/Li^+ обмене (2) в сравнении с исходным (1).

Дифрактограмма разряженного образца $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ после циклирования полностью совпадает с карточкой PDF № 000-54-0736 соединения « $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ », при этом присутствуют слабые рефлексы примесной фазы NaVP_2O_7 . Образец, полученный химическим ионным обменом, представляет собой смесь трех фаз: « $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ » (PDF № 000-54-0736) в качестве основной фазы, совпадающей с продуктом электрохимического обмена, а также $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и NaVP_2O_7 . Таким образом, можно сделать заключение, что химический ионный обмен был осуществлён не до конца. Обычно, для описания структуры продуктов химического или электрохимического ионного обмена используется структурная модель предшественника $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с пр. гр. $R\text{-}3\text{c}$ и принимается стехиометрия $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ [41, 45, 46], определённая в работе [45] методом атомной абсорбционной спектроскопии.

Несмотря на совпадение полученной в данной работе дифрактограммы с дифрактограммой $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ (PDF № 000-54-0736), оказалось, что пространственная группа $R\text{-}3\text{c}$ не позволяет полностью описать все наблюдаемые рефлексы (рис. 3.7). Видно, что рефлексы 003, 101 и 303 не проявляются в пр. гр. $R\text{-}3\text{c}$.

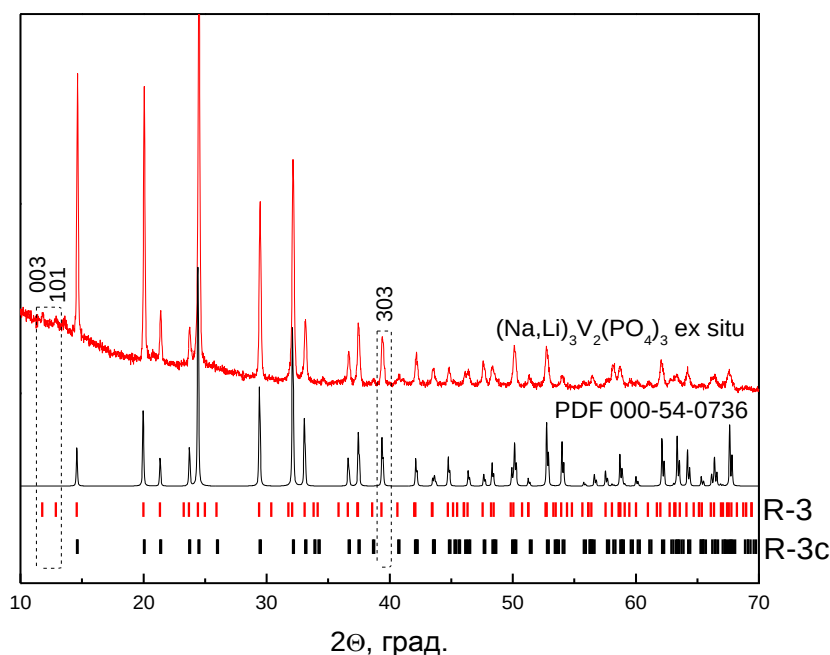


Рисунок 3.7. Сравнение дифрактограммы соединения, полученного путем Na^+/Li^+ электрохимического обмена из $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в литиевой ячейке (красный), с PDF карточкой $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$, полученного химическим ионным обменом из $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (чёрный). Приведены положения возможных рефлексов для двух пространственных групп, используемых для описания продуктов ионного обмена в $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

Ранее была показана возможность получения ромбоэдрической модификации $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. $R\text{-}3$) посредством химического ионного обмена из $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (пр. гр. $R\text{-}3\text{c}$) [43, 44, 144], причём вид дифрактограммы полученного соединения также соответствует

карточке PDF № 000-54-0736, а соотношение щелочных металлов к ванадию, определённое методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, соответствовало стехиометрии $\text{Li}_{2.82}\text{Na}_{0.12}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [43] или $\text{Li}_{2.83}\text{Na}_{0.17}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [44]. Таким образом, становится ясным, что использование пр. гр. *R*-3 для описания структуры продуктов ионного обмена является более корректным при соотношении $\text{Na}/\text{V} \leq 1/2$. Для уточнения кристаллической структуры в пр. гр. *R*-3 используется модель изоструктурного соединения $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. В данной модели ионы d-металла (Fe или V) занимают 2 различные позиции *6c*, что приводит к появлению двух дополнительных рефлексов при 11.7° и 12.9° на дифракционной картине. Атомы Li занимают позицию *18f*, отличную от позиций Na в предшественнике. Оставшиеся атомы натрия занимают позиции *3a* и *3b*, что соответствует позициям *6b* в структуре $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [44]. При этом сохраняется анионный каркас, составленный из «фонариков», характерных для структуры типа NASICON. На рисунке 3.8(а) приведена дифрактограмма соединения, полученного на разряде при циклировании $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в литиевой электрохимической ячейке, после уточнения структуры по методу Ритвельда. На рисунке 3.8(б) представлена структура продукта, полученного при ионном обмене в полиэдрическом представлении с пр. гр. *R*-3.

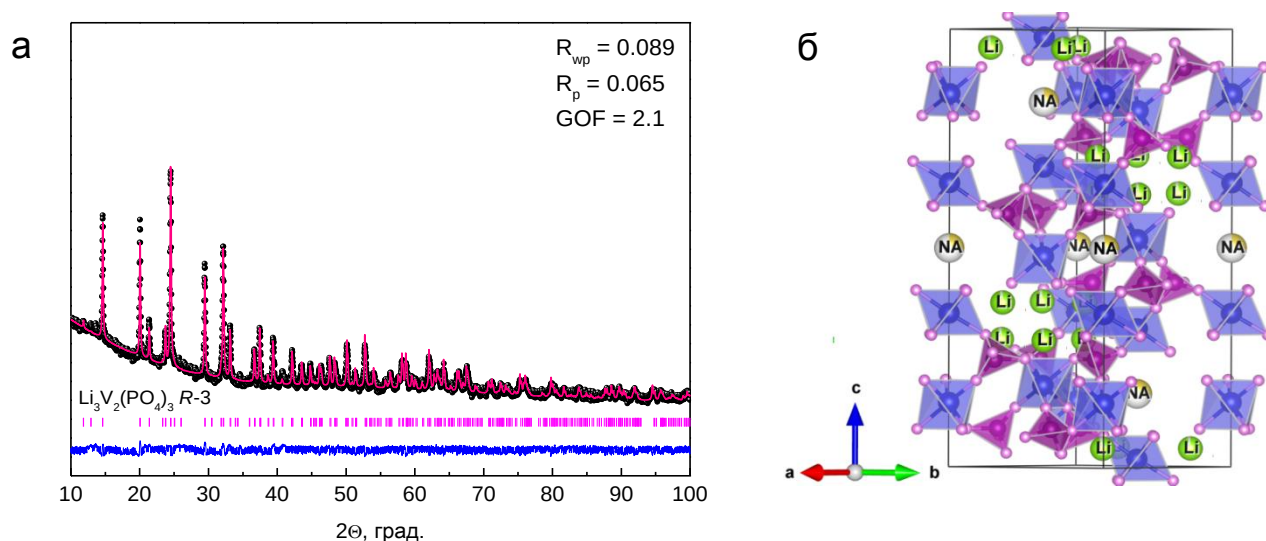


Рисунок 3.8. Картина уточнения структуры продукта электрохимического ионного обмена в пр. гр. *R*-3 (а) и полиэдрическое представление уточнённой структуры (б).

В таблице 3.2 приведены уточнённые значения параметров элементарной ячейки для образцов $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ после электрохимического и химического ионного обмена в сравнении с литературными данными. Стехиометрия продуктов в соответствующих литературных источниках определялась методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Таблица 3.2. Уточнённые параметры элементарной ячейки образцов $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ после ионного обмена в сравнении с литературными данными.

Образец	Пр. гр.	$a = b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	Источник
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	$R\text{-}3c$	8.732(1)	21.824(1)	1441(1)	данная работа
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	$R\text{-}3c$	8.642(3)	21.72(3)	1405(5)	[45]
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	$R\text{-}3c$	8.719(1)	21.789(1)	1435	[43]
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	$R\text{-}3c$	8.744(0)	21.784(5)	1442	[144]
После э/х обмена	$R\text{-}3$	8.328(1)	22.529(1)	1353(1)	данная работа
После хим. обмена	$R\text{-}3$	8.337(5)	22.480(2)	1353(1)	данная работа
$\text{Li}_{1.98}\text{Na}_{1.02}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	$R\text{-}3c$	8.325(2)	22.491(6)	1350(2)	[45]
$\text{Li}_{2.82}\text{Na}_{0.12}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	$R\text{-}3$	8.316(1)	22.484(1)	1347	[43]
$\text{Li}_{2.83}\text{Na}_{0.17}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	$R\text{-}3$	8.329	22.518	1353	[44]
$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	$R\text{-}3$	8.317(3)	22.450(1)	1345	[144]

Во всех случаях после ионного обмена наблюдается заметное уменьшение параметра a элементарной ячейки наряду с увеличением параметра c . Такое изменение связывают с возникновением электростатического отталкивания между октаэдрами VO_6 , возникающего за счет удаления иона натрия из позиции $6b$. При этом общий объем элементарной ячейки уменьшается на 4-6%, что отражает замещение ионов натрия ($r(\text{Na}^+) = 1.02 \text{ \AA}$) на ионы лития с меньшим радиусом ($r(\text{Li}^+) = 0.76 \text{ \AA}$). В настоящей работе параметры элементарной ячейки соединения, полученного путём химического ионного обмена, несколько отличаются от параметров продукта электрохимического обмена: параметр a чуть меньше, параметр c – больше. Учитывая общую тенденцию, можно предположить, что при химическом ионном обмене в продукте остается большее количество натрия. На меньшую степень ионного обмена дополнительно указывает наличие примеси исходного $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Однако в любом случае степень обмена натрия на литий для данного соединения значительна и может достигать 95 мол. %. Учитывая наличие примесей, определить точные соотношения Na/V в синтезированных образцах оказывается затруднительным, но совпадение параметров решётки с литературными данными позволяет предположить степень замещения натрия на литий в пределах 67-95 мол. %. По результатам энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии ЭДС (рис. 3.9) мольное отношение натрия к ванадию в исходном образце $\text{Na}/\text{V} = 1.8(1)$, что несколько выше теоретического значения $\text{Na}/\text{V} = 1.5$. Причиной такого отклонения может служить наличие

примесей и некорректное определение прибором лёгких атомов: ^{16}O , ^{12}C . Отношение Na/V в образце после химического ионного обмена может варьироваться, как уже обсуждалось ранее, в широких пределах от ~ 0.1 для $\text{Li}_{2.83}\text{Na}_{0.17}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ до ~ 0.5 для $\text{Li}_{1.98}\text{Na}_{1.02}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. В настоящей работе по результатам ЭДС в образце после химического ионного обмена соотношение Na/V = 0.81(5). Учитывая завышение результата в случае исходного образца, можно ожидать, что и настоящее значение будет иметь схожее отклонение.

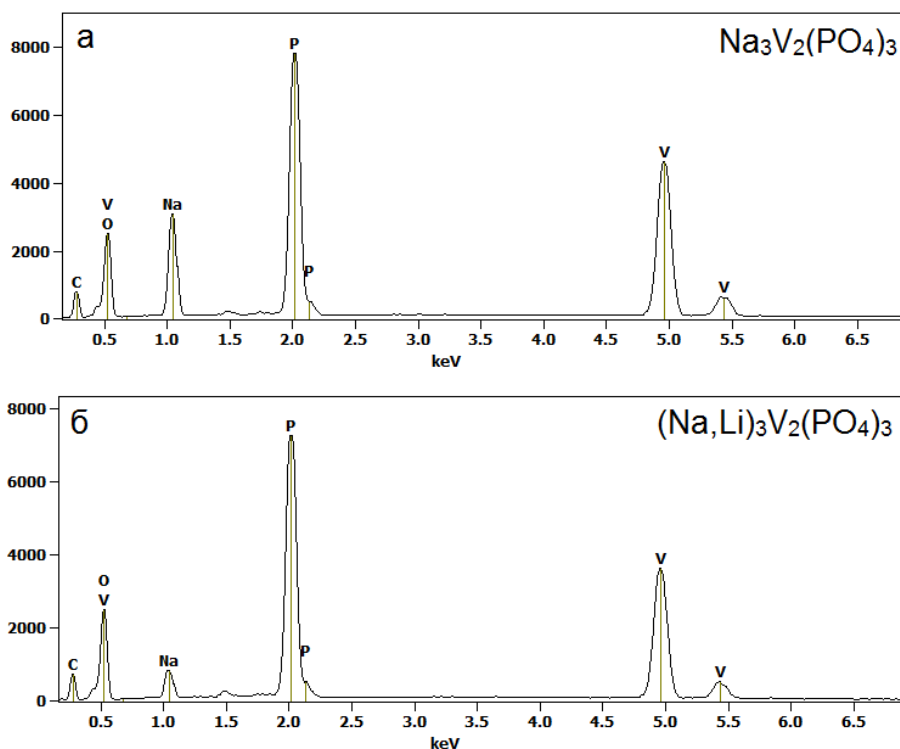


Рисунок 3.9. Энергодисперсионный спектр исходного соединения (а) и продукта химического ионного обмена (б).

Разница между содержанием натрия в исходном образце и образце после ионного обмена соответствует теоретической для случая замещения 2х ионов натрия на ионы лития и перехода от $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{Na}/\text{V} = 1.5$) к $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{Na}/\text{V} = 0.5$). Таким образом, принимая во внимание результаты рентгеновской дифракции, энергодисперсионной спектроскопии и уточнения структуры, можно предположить, что в случае химического и электрохимического ионного обмена в настоящей работе удалось получить соединение, с составом, близким к $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$.

3.1.6 Электрохимические свойства $(\text{Na,Li})_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

На рисунке 3.10 приведены профили кривых гальваностатического циклирования в литиевой электрохимической ячейке соединения $(\text{Na,Li})_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, полученного химическим

ионным обменом, и соответствующие кривые дифференциальной емкости (скорость циклирования – $C/5$, диапазон напряжений – 2.5 – 4.0 В). Обратимая удельная ёмкость достигает 110 мАч/г, что выше, чем для исходного $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в литиевых и натриевых ячейках. На дифференциальных кривых наблюдается только один окислительно-восстановительный пик. Наличие одного ОВ пика может говорить об отсутствии постепенного электрохимического Na^+/Li^+ обмена в процессе циклирования, поскольку весь «подвижный» натрий был предварительно заменён на литий в результате химического обмена. Положение данного пика соответствует положению слабоинтенсивного пика на дифференциальных кривых циклировании исходного $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в литиевой ячейке (рисунок 3.5в,г) и, по-видимому, указывает на то, что при наличии двух типов ионов (Na^+ и Li^+) в электрохимической системе интеркаляция ионов лития происходит при более высоком напряжении, а постепенно увеличивающаяся интенсивность пика с увеличением номера цикла отражает растущую степень Na^+/Li^+ обмена в исходном $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

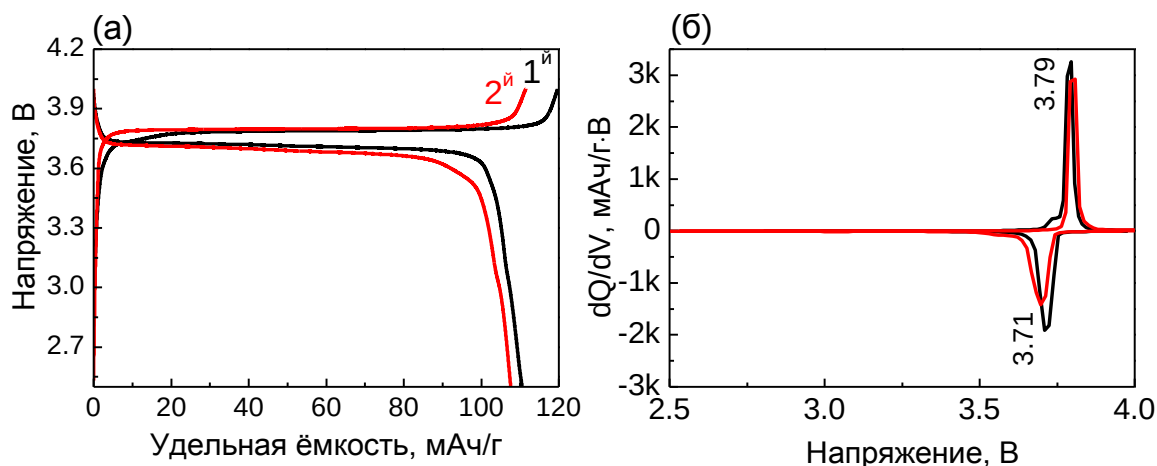


Рисунок 3.10. Зарядно-разрядные профили (а) и соответствующие кривые дифференциальной ёмкости (б) первых двух циклов $(\text{Na,Li})_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в литиевой электрохимической ячейке.

3.1.7 Циклирование $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в полных электрохимических ячейках

Известно, что фосфат ванадия(III)-натрия может работать не только в качестве катодного материала, но и в качестве анодного со средним рабочим напряжением 1.6 В и теоретической удельной электрохимической ёмкостью 59 мАч/г, что соответствует интеркаляции одного иона натрия и переходу $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \rightarrow \text{Na}_4\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [33, 36]. Данная особенность позволяет конструировать симметричные электрохимические ячейки, где катодом и анодом выступает одно и то же соединение, что могло бы значительно упростить и удешевить производство аккумуляторов. На рисунке 3.11а приведены профили гальваностатического циклирования симметричной электрохимической ячейки, где в качестве материалов катода и анода выступает $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, а в качестве электролита – раствор NaPF_6 в смеси ЭК с ПК.

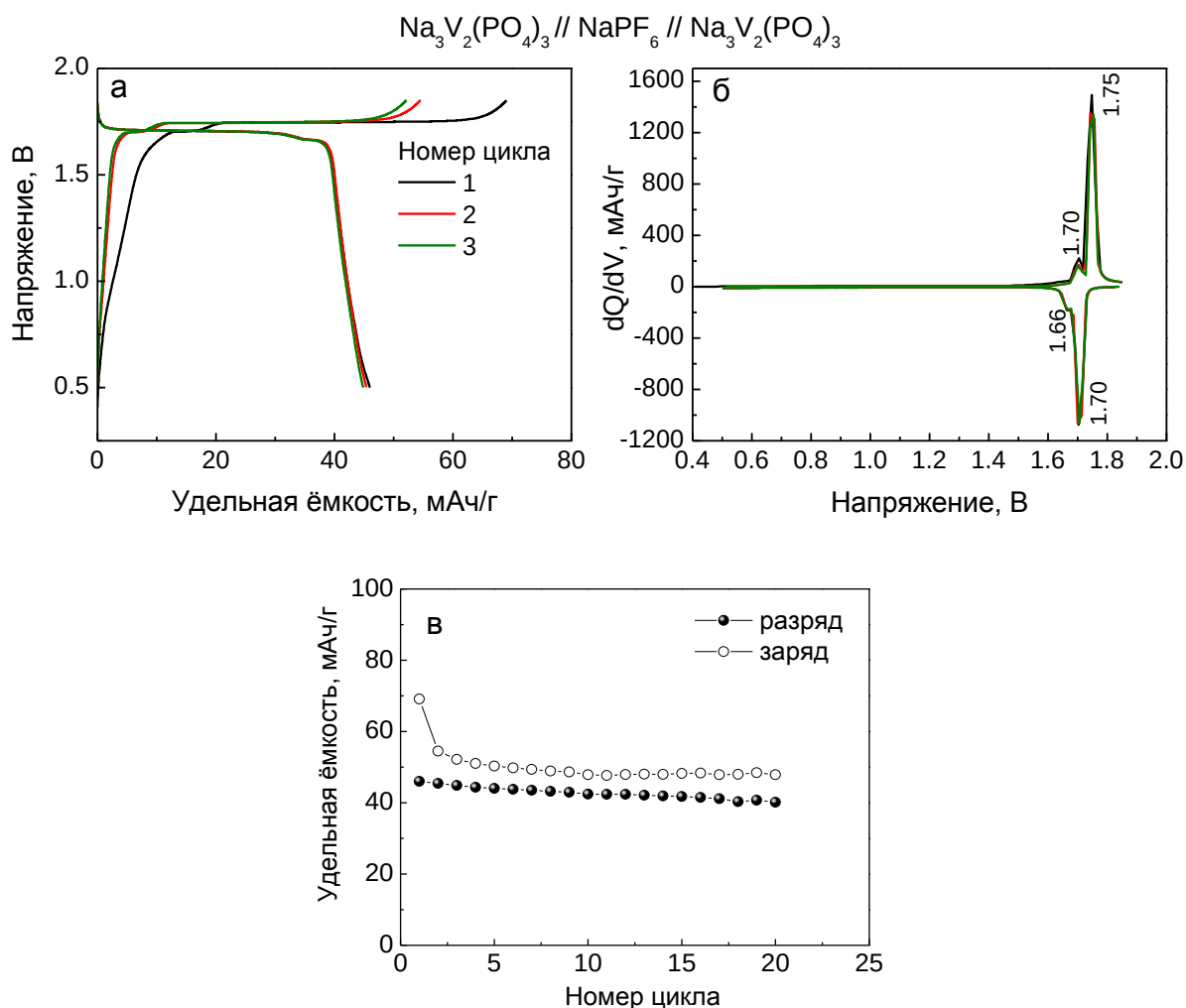


Рисунок 3.11. Профили гальваностатического циклирования полной электрохимической ячейки с $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в качестве анода и катода и электролитом на основе NaPF_6 (а), соответствующие кривые дифференциальной ёмкости (б) и зависимость удельной ёмкости от номера цикла (в).

Значение среднего рабочего напряжения определяли по разнице потенциалов катодной и анодной реакции, получив, таким образом, значение 1.8 В для симметричной ячейки, что совпадает с наблюдаемым на практике, скорость циклирования устанавливали $C/10$, диапазон циклирования 0.5 – 1.85 В. Обратимая разрядная ёмкость второго цикла составила 46 мАч/г, падение ёмкости составило 8% после двадцати циклов (рис. 3.11в). Вид наблюдаемой гальваностатической кривой и достигаемая ёмкость являются характерными для данной конструкции электрохимической ячейки [32, 145].

Принимая во внимание тот факт, что $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ хорошо циклирует как в натриевых, так и в литиевых электрохимических ячейках, было предложено протестировать смешанно-ионные полные электрохимические ячейки на его основе. Так, на рисунке 3.12а, б представлены профили гальваностатического циклирования полных электрохимических ячеек, в которых в качестве анода выступает $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, а в качестве катода – $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ был получен твердофазным методом синтеза с применением механической активации, аналогично

методу получения $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Продуктом реакции является моноклинная модификация $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с пр. гр. $P2_1/n$. Известно, что фосфат ванадия(III)-лития, аналогично натриевому соединению, может использоваться в качестве как катодного, так и анодного материала [146], однако в высоковольтной области его среднее рабочее напряжение (~ 3.8 В отн. Li^+/Li) несколько выше, чем у $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Поэтому было решено использовать его в качестве катода в полной ячейке с анодом из $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Более того, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ способен выступать в качестве катода в натриевой электрохимической ячейке (рис. 3.12в) за счет обратимой интеркаляции ионов натрия, однако эта его особенность ранее не изучалась.

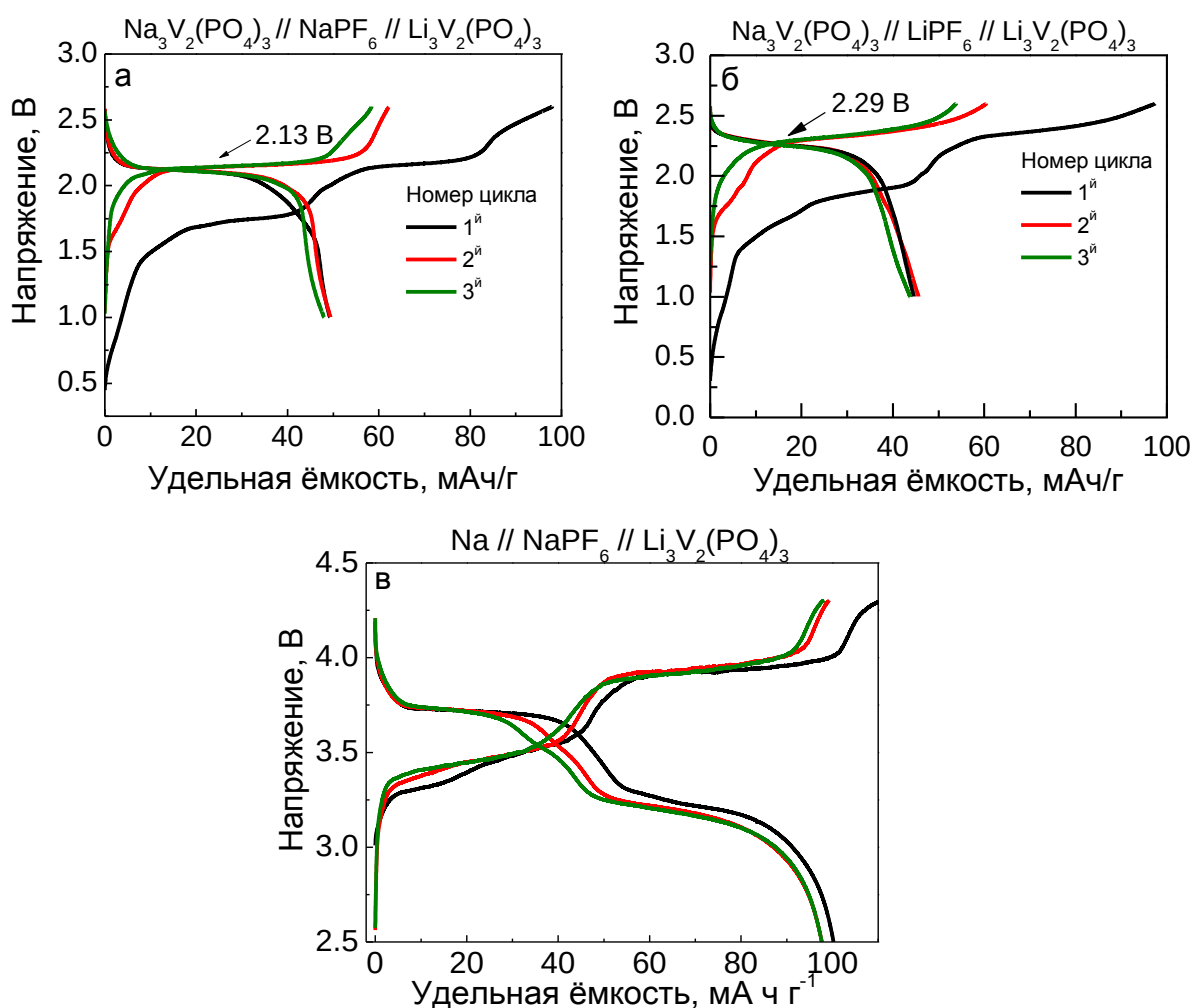


Рисунок 3.12. Профили гальваностатического циклирования полной электрохимической ячейки с $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в качестве анода и $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в качестве катода с натриевым (а) и литиевым (б) электролитом. Зарядно-разрядные кривые циклирования $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в натриевой ячейке (в).

Значение среднего рабочего напряжения определяли по разнице потенциалов катодной и анодной реакции, что составило 2.2 В, скорость циклирования устанавливали $C/10$, диапазон циклирования 1.0 – 2.6 В. В независимости от соли электролита форма зарядно-разрядных кривых остаётся одинаковой и наблюдается одно плато (рис. 13.12а, б). Необратимая потеря ёмкости на первом заряде, связанная с взаимодействием катодного материала с электролитом, в

обоих случаях составила 36 мАч/г, а обратимая разрядная ёмкость, в независимости от состава электролита составила 50 мАч/г. Интеркаляция ионов лития происходит при более высоких напряжениях, что отражается в повышении напряжения плато на 0.16 В на зарядно-разрядных кривых при использовании электролита на основе LiPF_6 . Более того, рабочее напряжение таких смешанно-ионных систем значительно превышает (на 0.4 и 0.56 В соответственно для натриевого и литиевого электролитов) рабочее напряжение полностью натриевой симметричной электрохимической системы (рис. 3.11) при том же значении обратимой удельной ёмкости.

Настоящие примеры иллюстрируют возможность конструирования и успешного использования смешанно-ионных электрохимических систем, в которых родственные неорганические соединения выступают в качестве электродов. Более того, смешанно-ионные системы интересны с точки зрения электрохимического получения новых метастабильных соединений, которые невозможно получить в равновесных условиях, а также изучения процессов интеркаляции разных типов ионов.

Заключение к разделу 3.1

Фосфат ванадия(III)-натрия с пористой структурой был получен механически стимулированным твердофазным синтезом. Показано, что $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ может быть успешно использован в качестве катодного материала как для натрий-ионных, так и для литий-ионных электрохимических систем с сохранением значения обратимой удельной ёмкости.

По данным *ex situ* РФА обнаружено образование в процессе циклирования $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в литиевой электрохимической ячейке новой смешанной фазы $(\text{Li},\text{Na})_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, аналогичной продукту Na^+/Li^+ химического ионного обмена. Показано, что использование пространственной группы *R-3c* для описания структуры продуктов химического и электрохимического ионного обмена является ошибочным; более верным является описание структуры в пр. гр. *R-3*. Кристаллическая структура смешанных фаз была уточнена по методу Ритвельда; проведено сравнение уточнённых параметров элементарной ячейки с литературными данными. На основании проведённого сопоставления и результатов ЭДС установлено, что в случае электрохимического и химического ионного обмена образующиеся фазы близки по составу к $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$. $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$, полученный химическим ионным обменом, проявляет электрохимическую активность в литиевой ячейке, при этом происходит интеркаляция только ионов лития.

Показана возможность применения $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в качестве анодного материала, и создания на его основе симметричных и полных электрохимических ячеек.

3.2 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$

3.2.1 Синтез и кристаллическая структура

В настоящей работе данное соединение получали твердофазным методом синтеза с применением предварительной механической активации реагентов в две стадии. На первой стадии получали фосфат ванадия VPO_4 карботермическим восстановлением V_2O_5 в смеси с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, а затем проводили реакцию с фторидом натрия с целью получения конечного продукта. Влияние механической активации на состав продуктов реакции получения $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ отражено на рисунке 3.13, на котором приведены дифрактограммы продуктов, образующихся после отжига смеси реагентов без механической активации (1), после механической активации до отжига (2) и после отжига (3). Отжиг МА смесей проводили в одинаковых условиях: в течение двух часов при температуре 650°C в токе аргона.

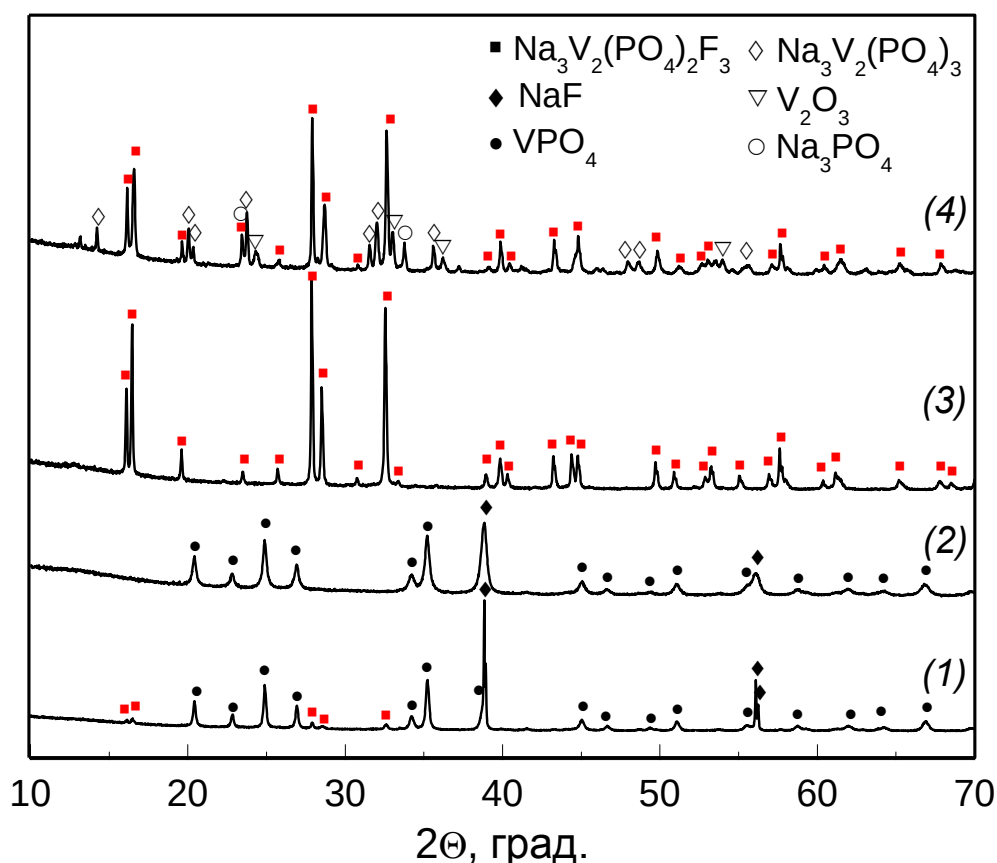


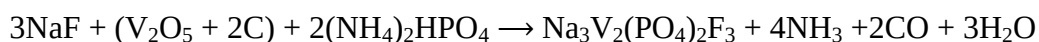
Рисунок 3.13. Дифрактограммы продуктов, образующихся в различных условиях синтеза: (1) – отжиг смеси реагентов без МА, (2) – смесь реагентов после МА, (3) – отжиг активированной смеси реагентов, источник ванадия – VPO_4 , (4) – отжиг активированной смеси реагентов, источник ванадия – V_2O_5 .

Из дифрактограммы, представленной на рисунке 3.13(1), видно, что после отжига без использования предварительной МА образец представляет собой смесь исходных реагентов

VPO₄ (PDF № 010-76-2023) и NaF (PDF № 000-36-1455), при этом можно заметить наличие нескольких низкоинтенсивных рефлексов, соответствующих Na₃V₂(PO₄)₂F₃ (PDF № 040-12-2207), что говорит о начале взаимодействия между реагентами. Очевидно, что времени высокотемпературной выдержки недостаточно для завершения данной твердофазной реакции.

После механической активации смеси реагентов (рис. 3.13(2)) образования каких-либо промежуточных фаз не наблюдается, однако после отжига активированной смеси (рис. 3.13(3)) образец представляет собой однофазный хорошо окристаллизованный целевой продукт Na₃V₂(PO₄)₂F₃, индексируемый в пр. гр. *P4₂/mnm*. Таким образом, можно заключить, что механическая активация значительно ускоряет процесс взаимодействия реагентов в твёрдой фазе, а её применение является целесообразным. Эффект МА заключается в тонком смешении реагентов, измельчении частиц, искажении кристаллической решётки реагентов, создании новых активных поверхностей и значительного числа структурных дефектов, что способствует ускорению твердофазной реакции [147].

Была рассмотрена возможность получения Na₃V₂(PO₄)₂F₃ в одну стадию из четырёхкомпонентной смеси по реакции карботермического восстановления (рис. 3.13(4)):



Смесь реагентов подвергали механической активации с последующим отжигом в тех же условиях, что и в предыдущих случаях. Судя по дифрактограмме, получаемый продукт содержит, помимо Na₃V₂(PO₄)₂F₃, значительное количество примесей, таких как Na₃V₂(PO₄)₃ (PDF № 010-78-7289), V₂O₃ (PDF № 000-34-0187), Na₃PO₄ (PDF № 040-09-5232). Таким образом, одностадийный твердофазный метод синтеза фторид-фосфата ванадия(III)-натрия не приводит к получению однофазного продукта и в дальнейшем не был использован. Известно, что реакции между твёрдыми веществами происходят на границе раздела двух твердых фаз. Чем больше компонентов в смеси, тем больше существует разнородных контактов между двумя различными реагентами, что ощутимо затрудняет получение однофазного продукта.

Согласно термодинамике, образование фаз с наименьшей энергией Гиббса должно происходить с большей вероятностью. С другой стороны, правило ступенчатых переходов Оствальда говорит о том, что в первую очередь будет образовываться не фаза с наименьшей энергией Гиббса, а фаза, для образования зародышей которой требуется преодолеть самый низкий энергетический барьер [147]. Изучение термодинамических параметров реакций получения Na₃V₂(PO₄)₂F₃ в литературе не проводилось, однако есть некоторые термодинамические данные, характеризующие твердофазное взаимодействие реагентов с образованием Li₃V₂(PO₄)₃ [148] и LiVPO₄F [149]. В обоих случаях использовался одностадийный метод синтеза из многокомпонентных смесей: LiNO₃/LiF + NH₄VO₃ + (NH₄)₂HPO₄ + H₂C₂O₄, а твердофазное взаимодействие реагентов происходило через несколько

промежуточных стадий. Значение средней энергии активации (E_a) реакции образования конечных продуктов было рассчитано для обеих систем и составило 200.9 кДж/моль для $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и 208.9 кДж/моль для LiVPO_4F . Как видно, значения E_a реакций образования обеих фаз близки, однако при синтезе фторид-фосфата ванадия(III)-лития LiVPO_4F в значительной степени происходило образование примеси $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, что может свидетельствовать о конкурирующих процессах образования фосфата и фторид-фосфата ванадия(III)-лития в многокомпонентных системах. В работе [149] авторам удалось повысить выход LiVPO_4F при одностадийном твердофазном синтезе до 96% регулируя температуру отжига, однако однофазного продукта так и не было получено. Схожая ситуация наблюдалась при синтезе фторид-фосфата кобальта(III)-лития $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ [150]. Таким образом, получение фторид-фосфатов одностадийным твердофазным методом является проблематичным и не подходит для получения однофазного продукта.

Взаимодействие между NaF и VPO_4 с образованием $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ происходит по принципу «Dimensional reduction» [151] или «уменьшения размерности». Данный принцип описывает взаимодействие ковалентного прекурсора (например, VPO_4 с пр. гр. Cmcm), обладающего определённым каркасом и типом сочленения структурных мотивов, с ионным агентом (например, NaF с пр. гр. Fm-3m). При этом образуется продукт с меньшей степенью ассоциации структурных мотивов, чем в ковалентном прекурсор. На рисунке 3.14 приведены структуры ковалентного прекурсора (а) и продукта реакции (б). Каркас фосфата ванадия, образован октаэдрами VO_6 , соединёнными между собой рёбрами в цепочки вдоль направления c , цепочки, в свою очередь, соединяются между собой через вершины тетраэдров PO_4 . В структуре продукта реакции $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ октаэдры ванадия VO_4F_2 . В пустотах располагаются ионы Na^+ , занимающие в структуре две кристаллографические позиции $8i$: Na1 и Na2, причем позиция Na1 заселена полностью, а позиция Na2 лишь на $1/2$.

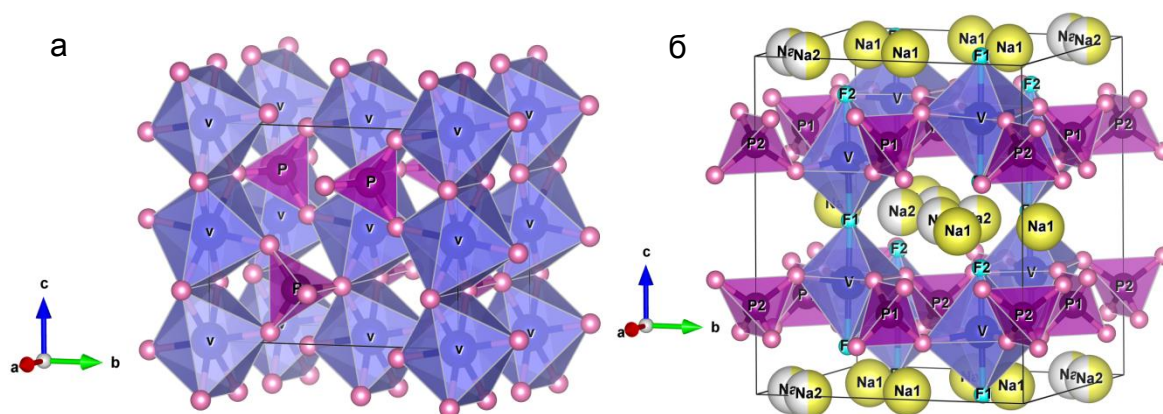


Рисунок 3.14. Полиэдрическое представление структуры VPO_4 (а) и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (б)

Структура $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ традиционно описывается в пр. гр. $P4_2/mnm$, однако авторы работы [65] предложили для описания структуры использовать другую пространственную группу – $Amam$. Принимая во внимание такое орторомбическое искажение, было проведено уточнение структуры $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ с использованием моделей, основанных на обеих пространственных группах. На рисунке 3.15 приведена дифрактограмма $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ после уточнения структуры с использованием пр. гр. $P4_2/mnm$ (а) и $Amam$ (б). Как видно, обе модели хорошо описывают экспериментальные данные.

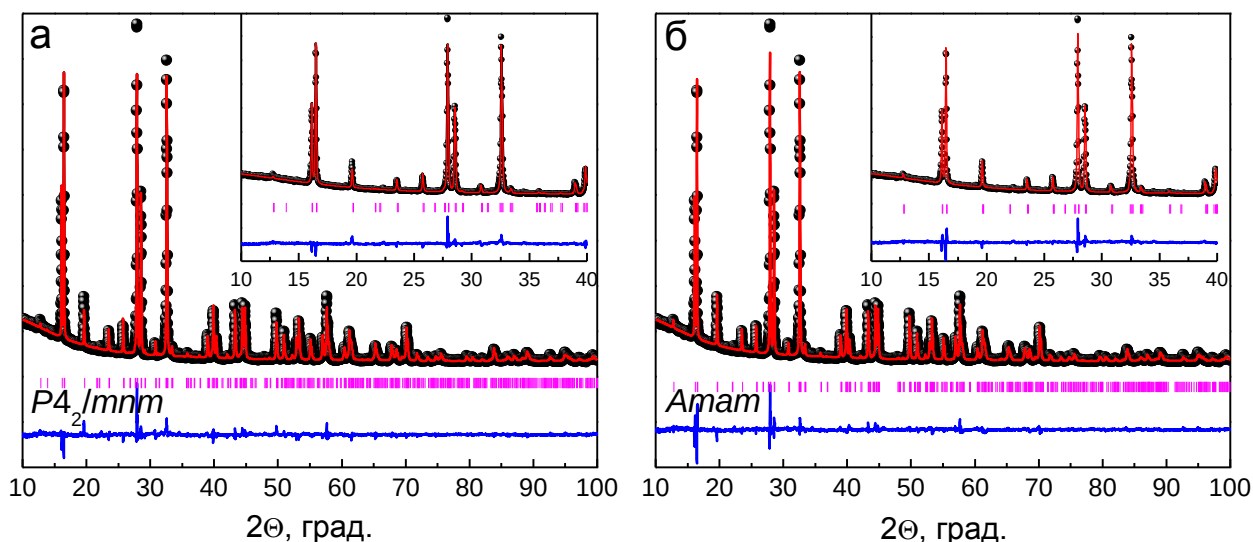


Рисунок 3.15. Дифрактограмма $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ после уточнения структуры в пространственной группе $P4_2/mnm$ (а) и $Amam$ (б). На вставке – приближение малоугловой области.

В таблице 3.3 приведены значения параметров элементарной ячейки $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, уточнённые в обеих пр. гр., и факторы достоверности уточнения в сравнении с литературными данными. Судя по рассчитанной дифрактограмме и факторам GOF и R_{wp} , описание экспериментальных данных несколько лучше с применением модели, основанной на пр. гр. $Amam$ орторомбической сингонии, что неудивительно, учитывая её более низкую симметрию относительно тетрагональной пр. гр. $P4_2/mnm$. Орторомбическое искажение при уточнении в пр. гр. $Amam$ составило $b/a \sim 1.002$, что совпадает с данными работы [65]. Объем элементарной ячейки и параметр c оказываются одинаковыми вне зависимости от используемой модели. Полученные параметры элементарной ячейки несколько выше, чем приведённые в работах [65] и [62], однако из литературного обзора следует, что значения параметров для данного соединения значительно различаются в разных источниках. Более того, известно, что значения параметров отражают степень окисления ванадия [112]: чем ниже параметры элементарной ячейки, тем больше вероятность частичного окисления V^{+3} до V^{+4} (Табл. 1.3), при этом происходит постепенное замещение атомов фтора в позиции F2 на кислород, и образование смешано-валентных фаз $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_\delta(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 2$). Исходя из рассчитанных в настоящей

работе значений параметров элементарной ячейки, можно с большой вероятностью предположить, что в полученных образцах весь ванадий находится в степени окисления +3.

Таблица 3.3. Уточнённые параметры элементарной ячейки $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в двух моделях.

S.G.	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	GOF*/ <i>R</i> _{wp}	Источник/излучение
<i>P4₂/mnm</i>	9.0393(1)	9.0393(1)	10.7520(2)	878.54(2)	1.71/6.75	данная работа, Cu _{Kα}
<i>P4₂/mnm</i>	9.0378(3)	9.0378(3)	10.7482(4)	877.94(6)	-	[62], Cu _{Kα}
<i>P4₂/mnm</i>	9.0358(2)	9.0358(2)	10.7403(4)	876.90(4)	-	[65], СИ**
<i>Amam</i>	9.0323(2)	9.0467(2)	10.7523(1)	878.60(2)	1.44/5.73	данная работа, Cu _{Kα}
<i>Amam</i>	9.0288(6)	9.0426(6)	10.7402(5)	876.88(9)	-	[65], СИ

*GOF – goodness of fit, **СИ – синхротронное излучение

Стоит отметить, что тонкое орторомбическое искажение, приводящее к расщеплению некоторых рефлексов на дифрактограмме $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [65], заметно только при использовании синхротронного излучения с достаточно короткой длиной волны. Поскольку очевидно, что использование пр. гр. *Amam* для уточнения структуры $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ по данным, полученным с использованием лабораторного дифрактометра, не даёт никаких значительных преимуществ, а орторомбическое искажение является незначительным, было решено в дальнейшем для описания структуры $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, использовать пространственную группу с более высокой симметрией – *P4₂/mnm*. В таблице 3.4 приведены значения координат атомов и заселённости позиций в структуре $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, полученные из уточнения с использованием пр. гр. *P4₂/mnm* по данным рентгеновской дифракции.

Таблица 3.4. Координаты атомов и заселённости позиций $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ с пр. гр. $P4_2/mnm$

Атом	Позиция	x	y	z	Заселённость
V1	8j	0.2487(3)	0.2487(3)	0.1843(1)	1
Na1	8i	0.5235(5)	0.2353(7)	0	0.85(1)
Na2	8i	0.8276(6)	0.0606(7)	0	0.65(1)
P1	4d	0	1/2	1/4	1
P2	4e	0	0	0.2562(7)	1
O1	16k	0.0954(6)	0.4097(6)	0.1619(5)	1
O2	8j	0.0976(7)	0.0976(7)	0.1656(9)	1
O3	8j	0.3997(7)	0.3997(7)	0.1698(9)	1
F1	4f	0.2452(8)	0.2452(8)	0	1
F2	8j	0.2432(7)	0.2432(7)	0.3686(3)	1

Полученные значения координат атомов согласуются с литературными данными [64, 84, 87]. Известно, что две эквивалентные позиции Na2, создаваемые плоскостью зеркального отражения, не могут быть заселены полностью из-за крайне малого расстояния между ними ($\sim 1.4\text{\AA}$) и возникающего за счёт этого электростатического отталкивания одноимённых ионов Na^+ . В идеальном случае заселённость позиции Na1 равна 1, в то время как заселённость позиции Na2 – 0.5. В процессе уточнения суммарная заселённость позиций натрия фиксировали на значении 1.5, что соответствует стехиометрической формуле $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, и только затем уточняли заселённости каждой позиции. Из таблицы 3.4 видно, что распределение натрия по позициям в полученном образце отличается от стандартных значений, однако сохраняется общая тенденция: заселённость позиции Na1 близка к 1, заселённость Na2 – к 0.5.

В таблице 3.5 приведены значения межатомных расстояний для первой координационной сферы ванадия, натрия и фосфора, указаны их средние значения и коэффициент искажения координационных полиэдров, рассчитанный по формуле [152]:

$$DI = \frac{1}{2} \sum_1^n \frac{|d_n - \langle d \rangle|}{\langle d \rangle}$$

Таблица 3.5. Значения длин связей (Å) в структуре $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, средняя длина связи (Å) и коэффициент искажения (DI) соответствующих полиэдров

V-X	Длина	Na1-X	Длина	Na2-X	Длина	P-O	Длина
V1-O1 x2	2.024(7)	Na1-O1 x2	2.385(7)	Na2-O1 x2	3.100(8)	P1-O1 x4	1.519(6)
V1-O2	1.943(7)	Na1-O3 x2	2.608(10)	Na2-O2 x2	2.380(10)	<P1-O>	1.519(6)
V1-O3	1.936(7)	Na1-F1	2.517(9)	Na2-F1	2.840(10)	DI	0
V1-F1	1.982(1)	Na1-F2 x2	2.445(7)	Na2-F2 x2	2.392(8)	P2-O2 x2	1.583(10)
V1-F2	1.983(4)					P2-O3 x2	1.509(9)
<V-X>	1.982(6)	<Na1-X>	2.485(8)	<Na2-X>	2.655(9)	<P2-O>	1.55(1)
DI	0.014	DI	0.032	DI	0.116	DI	0.024

Судя по значениям коэффициента искажения, наиболее симметричным окружением обладают атомы ванадия, находящиеся в октаэдрическом окружении, и атомы фосфора в тетраэдрическом окружении. Первая координационная сфера натрия в обеих позициях Na1 и Na2 содержит семь атомов (три атома фтора и четыре атома кислорода) и представляет собой наращённую треугольную призму. Значение коэффициента искажения полиэдра Na2 заметно превышает значение для полиэдра Na1, что, вместе с большим значением среднего межатомного расстояния Na-X указывает на значительное смещение натрия из центра призмы. Смещение из положения равновесия может быть обусловлено электростатическим отталкиванием одноименных ионов и может отразиться в меньшей стабильности Na^+ в позиции Na2, и, соответственно, в большей подвижности данных ионов в структуре.

Поскольку известно, что в настоящей системе возможно частичное окисление V^{+3} до V^{+4} , была проведена оценка средней степени окисления ванадия в полученном образце с помощью метода суммы валентных усилий (BVS), исходя из значений межатомных расстояний между элементом и его ближайшими соседями [153]. В таблице 3.5 приведены длины связей V–X (X = O, F), среднее значение составляет 1.982 Å, что характерно для координационного окружения V^{+3} . Сумма валентных усилий для V1 равняется 3.05(6), что согласуется с предполагаемой степенью окисления ванадия +3. Для подтверждения валентного состояния ванадия, было проведено двойное окислительно-восстановительное титрование (см. главу 2) по методике, описанной в работе [112]. По результатам трёх измерений средняя степень окисления ванадия составила +3.06(3). Таким образом, можно утверждать, что полученное соединение соответствует стехиометрической формуле $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$; отсутствует частичное окисление ванадия, и как следствие, замещение атомов фтора на кислород.

3.2.2 Изучение кристаллических фаз в системе $\text{Na}_{1+x}\text{VPO}_4\text{F}_{1+x}$

В литературе описаны три фазы для фторид-фосфата ванадия(III)-натрия: NaVPO_4F (пр. гр. $I4/mmm$ и $C2/c$) [72, 83], $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (пр. гр. $P4_2/mnm$ или $Amam$) [62] и $\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ (пр. гр. $P4_2/mnm$) [67]. Последние два соединения можно рассматривать как конечные составы семейства $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_\delta(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 2$), в которых ванадий в зависимости от условий синтеза может частично окисляться вплоть до состояния V^{+4} . Выше было показано, что в условиях механически стимулированного твердофазного синтеза происходит образование стехиометрического $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. С другой стороны, авторами некоторых работ [72, 73, 77, 79] утверждается, что посредством твердофазного синтеза по реакции NaF с VPO_4 возможно получить фторид-фосфат состава NaVPO_4F . Однако во всех упомянутых работах дифрактограммы продукта совпадают с дифракционной картиной $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$; наблюдаются рефлексы примесных фаз, а профили электрохимического циклирования и рабочее напряжение соответствуют $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Таким образом, химическая формула, приписываемая продукту, оказывается под сомнением.

На рисунке 3.16 приведены дифрактограммы продуктов, образующихся после отжига смеси реагентов с различным содержанием фторида натрия:

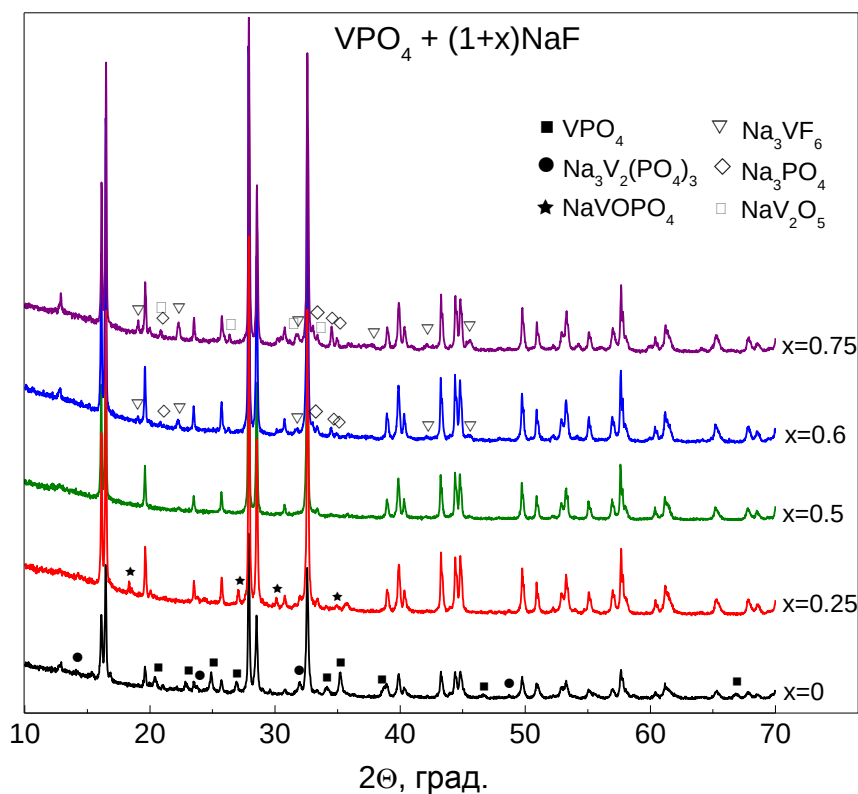
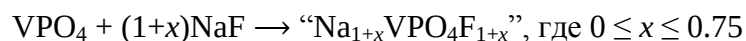


Рисунок 3.16. Дифрактограммы продуктов отжига реакционной смеси $\text{VPO}_4 + (1+x)\text{NaF}$ с различным соотношением реагентов.

Здесь $x = 0.5$ соответствует стехиометрическому соотношению $\text{NaF} : \text{VPO}_4 = 3 : 2$ и образованию $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Чтобы установить влияние соотношения реагентов на состав продукта реакции, были выбраны значения x с отклонением от стехиометрического значения.

Из рисунка 3.16 видно, что все образцы хорошо окристаллизованы, однако только образец с $x = 0.5$ является однофазным $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Поскольку в некоторых работах продукту твердофазного синтеза с соотношением реагентов $\text{NaF} : \text{VPO}_4 = 1 : 1$ ($x = 0$) приписывалась химическая формула NaVPO_4F и пространственная группа $I4/mmm$, было решено применить данную пр. гр. для проведения полнопрофильного анализа дифрактограммы образца $x = 0$. На рисунке 3.17 приведены две дифрактограммы, соответствующие образцам с $x = 0$ и $x = 0.5$, снизу показаны положения возможных рефлексов в пр. гр. $I4/mmm$ и $P4_2/mnm$. Очевидно, что индицирование в пр. гр. $I4/mmm$ является некорректным для обоих продуктов, поскольку не учитывает первый рефлекс (12.87°) и некоторые последующие (23.5° , 30.90°). Кроме того, на дифрактограмме образца с $x = 0$ присутствуют дополнительные рефлексы, по-видимому, относящиеся к примесным фазам.

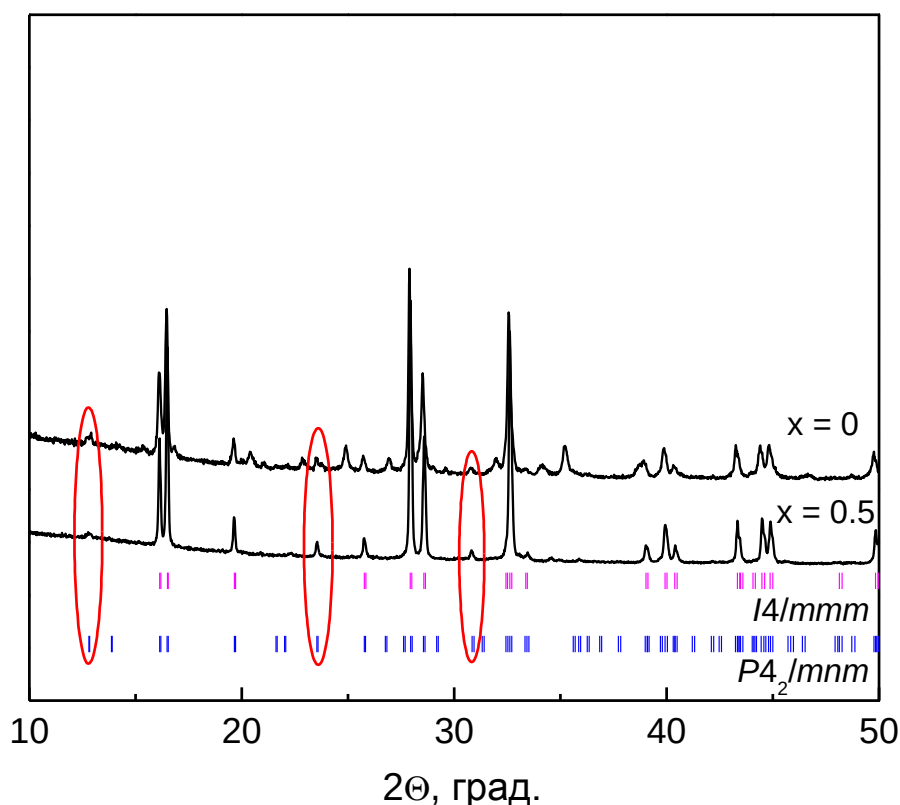


Рисунок 3.17. Дифрактограммы образцов с $x = 0$ и $x = 0.5$. Снизу – положения рефлексов, при индицировании в пр. гр. $P4_2/mnm$ (синий) и в пр. гр. $I4/mmm$ (розовый).

На дифрактограммах образцов со значением $x \neq 0.5$ основные наиболее интенсивные рефлексы также совпадают с рефлексами $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (пр. гр. $P4_2/mnm$). Таким образом,

можно утверждать, что именно $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ является основной кристаллической фазой во всех полученных образцах, а приписывание продукту твердофазной реакции формулы NaVO_4F и пр. гр. $I4/mmm$ в работах [72, 73, 77, 79] является ошибочным.

Для образцов со значением x , отличным от 0.5, наблюдается наличие примесей, причем их качественный и количественный состав меняется в зависимости от x (таблица 3.6). Так, например, в качестве примесных фаз в образцах с $x < 0.5$ были обнаружены $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [PDF 00-053-0018], VPO_4 [PDF 01-076-2023] или NaVOPO_4 [PDF 01-089-6316]. Когда x превышает значение 0.5, появляются новые низкоинтенсивные рефлексy, которые можно отнести к другим примесным фазам, таким как Na_3VF_6 [PDF 00-029-1286], Na_3PO_4 [PDF 04-015-4963] и NaV_2O_5 [PDF 04-013-4702]. Содержание примесных фаз было определено посредством количественного фазового анализа методом Ритвельда (таблица 3.6).

Таблица 3.6. Фазовый состав продуктов реакции между VPO_4 и $(1+x)\text{NaF}$ в зависимости от x .

x	Основная фаза $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, %		Примеси, %		
0	80.6(3)	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -4.6(3)	VPO_4 -14.8(3)	-	
0.25	92.5(3)	-	-	NaVOPO_4 – 7.5(3)	
0.5	100	-	-	-	
0.6	86.6(5)	Na_3VF_6 – 2.9(2)	NaV_2O_5 – 4.0(2)	Na_3PO_4 – 6.5(5)	
0.75	78.9(4)	Na_3VF_6 – 6.6(3)	NaV_2O_5 – 4.8(2)	Na_3PO_4 – 9.7(5)	

В таблице 3.7 приведены параметры элементарной ячейки основной кристаллической фазы $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, общей для всех образцов, полученные из уточнения структуры по методу Ритвельда.

Таблица 3.7. Параметры элементарной ячейки основной кристаллической фазы $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (пр. гр. $P4_2/mnm$) в образцах с различным значением x .

$x =$	$a=b$, Å	c , Å	V , Å ³
0.0	9.0376(2)	10.7588(3)	878.77(5)
0.25	9.0372(1)	10.7545(2)	878.32(3)
0.5	9.0393(1)	10.7520(2)	878.54(2)
0.6	9.0386(2)	10.7524(3)	878.43(4)
0.75	9.0389(2)	10.7533(3)	878.55(4)

Параметры элементарной ячейки $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ во всех образцах совпадают друг с другом и близки к литературным данным (табл. 3.3 и 1.3). Таким образом, нет причин предполагать образование твёрдых растворов в данной системе. Кроме того, рассчитанные объёмы элементарных ячеек указывают на образование соединений без значительного замещения ионов F^- ионами O^{2-} , характерного для смешано-валентных фаз $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2\delta}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2\delta}$ ($0 \leq \delta \leq 2$), поскольку объём ячейки последних значительно ниже (табл. 1.3).

Недавно авторами работы [83] был получен однофазный NaVPO_4F в условиях гидротермального синтеза и определена его структура. Данное соединение является изоструктурным минералу тавориту ($\text{LiFePO}_4(\text{OH})$) и кристаллизуется в моноклинной сингонии с пр. гр. $C2/c$. Поскольку, как было показано выше, в условиях твердофазного синтеза с медленным охлаждением образуется преимущественно $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, было принято решение провести отжиг реакционной смеси с $x = 0$ с последующей закалкой. Дифрактограмма полученного продукта приведена на рисунке 3.18 после проведения полноправильного анализа методом Ритвельда. Видно, что продукт не является однофазным, основные рефлексы принадлежат двум фазам: $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (пр. гр. $P4_2/mnm$) и NaVPO_4F (пр. гр. $C2/c$) [83]; кроме того, присутствуют рефлексы, не поддающиеся идентификации. Параметры элементарной ячейки моноклинной фазы NaVPO_4F (см. вставка рис. 3.18) согласуются с литературными данными [83]. Соотношение фаз NaVPO_4F и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ по массе близко к единице (41% и 59%).

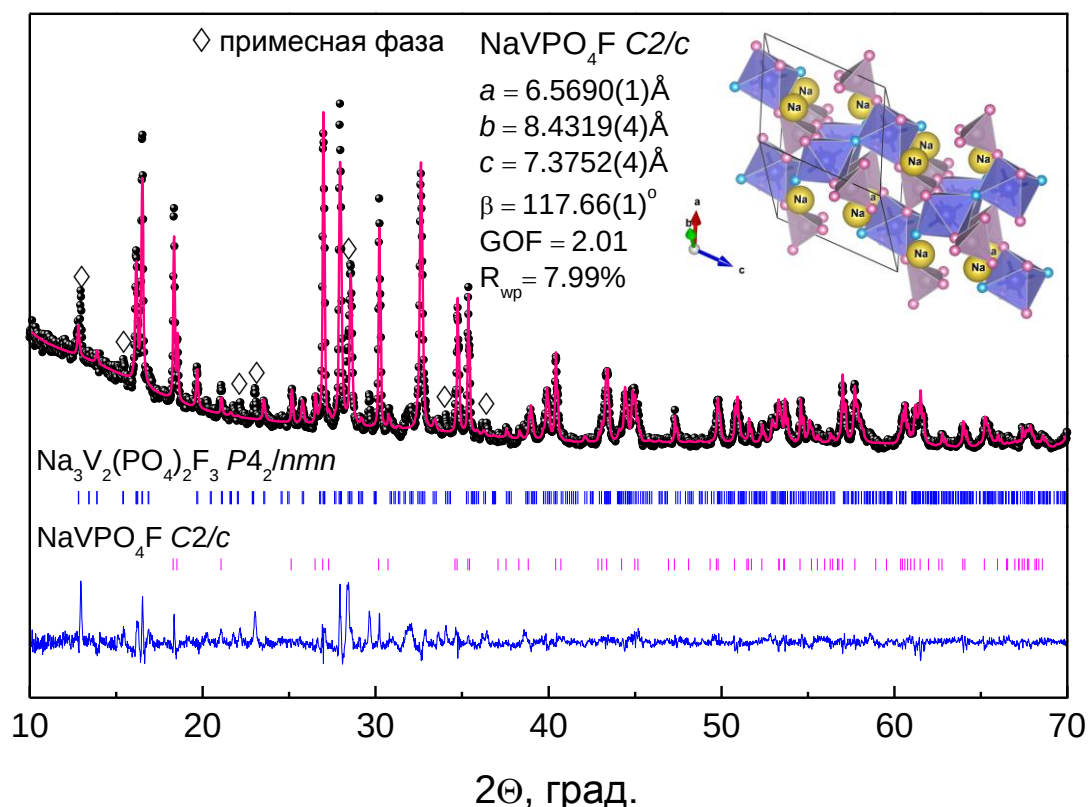


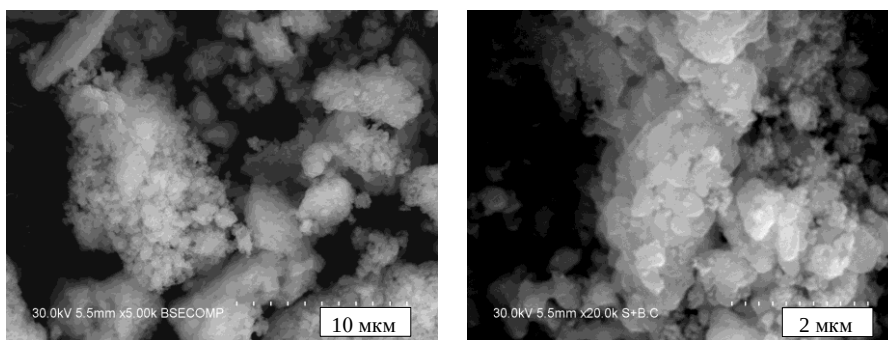
Рисунок 3.18. Дифрактограмма образца с $x = 0$, полученного высокотемпературным отжигом с последующей закалкой, после полнопрофильного анализа методом Ритвелда. На вставке приведены параметры элементарной ячейки и структура NaVPO₄F в пр. гр. C2/c.

Полученные результаты указывают на то, что моноклинная модификация фторид-фосфата NaVPO₄F является метастабильной, получить которую возможно только в условиях «мягкой химии» [83] или закалки.

3.2.3 Морфология и элементный состав

Морфологические характеристики образцов “Na_{1+x}VPO₄F_{1+x}”, полученных твердофазным синтезом с медленным охлаждением, были исследованы с помощью СЭМ. Установлено, что образцы состоят из смеси мелких (первичных) частиц неправильной формы со средним размером частиц около 100-200 нм и крупных (вторичных) частиц микронного размера (от 0.5 мкм до нескольких микрометров), возникших в результате агломерации первичных частиц (рис. 3.19). Из микрофотографий заметно, что размер частиц образца с $x = 0$ несколько меньше, вероятно, за счёт образования многофазного состава и одновременного подавления роста отдельных кристаллитов каждой фазы при отжиге активированных смесей.

$$x = 0$$



$$x = 0.5$$

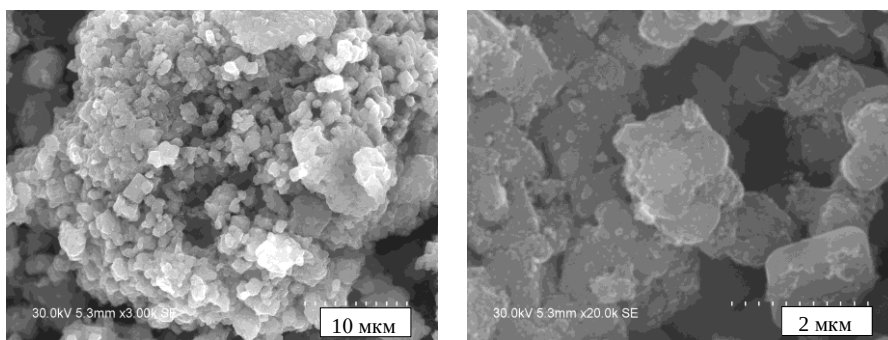


Рисунок 3.19. Микрофотографии образцов “ $\text{Na}_{1+x}\text{VPO}_4\text{F}_{1+x}$ ” с $x = 0$ и 0.5 при различном увеличении.

На микрофотографиях ПЭМ (рис. 13.20) образца с $x = 0.5$ ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$) наблюдается наличие мелких первичных частиц (100-200 нм) и более крупных агломератов (рис. 13.20а), а по данным ПЭМ ВР на поверхности частиц присутствует тонкий слой углерода (рис. 13.20б).

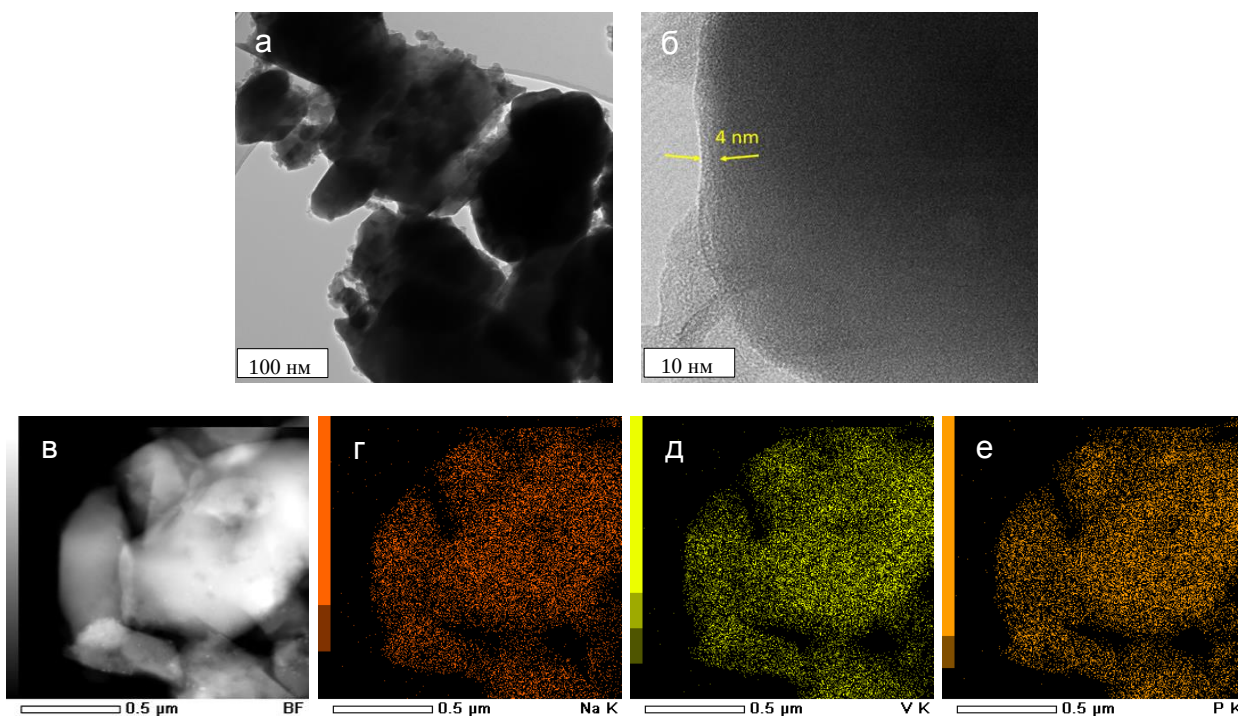


Рисунок 13.20. Фотографии ПЭМ (а), ПЭМ ВР (б), карты распределения элементов (г-е).

Действительно, все образцы имеют серый цвет, вызванный наличием остаточного углерода, поскольку точное определение необходимого количества сажи, используемой для карботермического восстановления V^{+5} до V^{+3} , затруднено из-за выделения газов CO и CO_2 в различном соотношении (реакция 2, глава 2). По данным термогравиметрии содержание остаточной сажи в конечном продукте не превышает 3 масс.%. Карты распределения элементов Na, V и P в образце с $x = 0.5$, приведены на рисунке 13.20 (г-е). Видно, что перечисленные элементы распределены равномерно по всему объему частиц.

3.2.4 Локальная структура

Образцы “ $Na_{1+x}VPO_4F_{1+x}$ ” были охарактеризованы с помощью ИК спектроскопии. Как следует из рисунка 13.21, значительных различий в ИК спектрах образцов с различным значением x не наблюдается. На спектрах преобладают полосы, соответствующие колебаниям аниона PO_4^{3-} (точечная группа T_d). В спектральной области моды, соответствующие симметричным ν_1 (синглетным) и асимметричным ν_3 (трижды вырожденным) валентным колебаниям PO_4 группы, расположены в области высоких волновых чисел ($900-1150\text{ см}^{-1}$) и хорошо отделены от полос асимметричных ν_4 (трижды вырожденных) и симметричных ν_2 (дублет) деформационных колебаний, которые появляются в области низких волновых чисел ($400-600\text{ см}^{-1}$). Таким образом, интенсивные моды при $1140-1058\text{ см}^{-1}$ и 558 см^{-1} в экспериментальных спектрах соответствуют валентным ν_3 и деформационным ν_4 колебаниям связей P-O в тетраэдре PO_4 соответственно. Наличие моды при 944 см^{-1} для образцов с $x = 0$ и 0.75 указывает, скорее всего, на присутствие значительного количества фосфатных примесей, таких как VPO_4 .

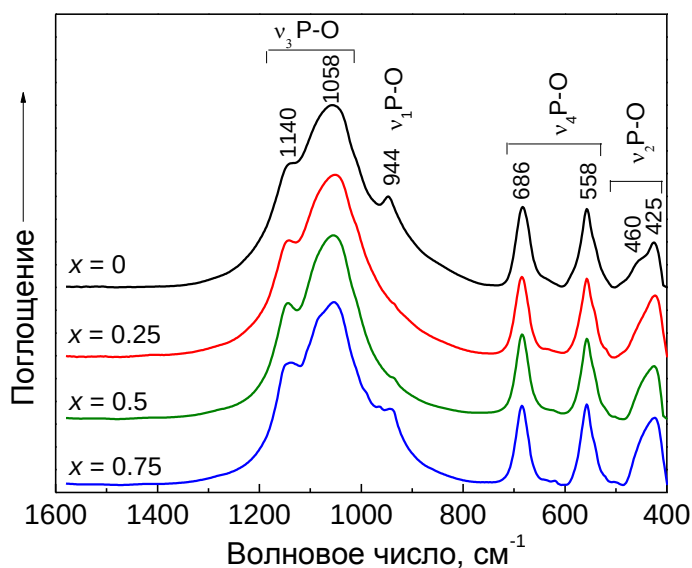


Рисунок 13.21 ИК спектры образцов $Na_{1+x}VPO_4F_{1+x}$ ($0 \leq x \leq 0.75$).

3.2.5 Электрохимические свойства

На рисунке 3.22 приведены профили гальваностатического циклирования и соответствующие им кривые дифференциальной ёмкости первых циклов для $\text{Na}_{1+x}\text{VPO}_4\text{F}_{1+x}$ в натриевых (а,б) и литиевых (в,г) электрохимических ячейках (анод – $\text{Na}(\text{Li})$, электролит – $\text{Na}(\text{Li})\text{PF}_6$).

При циклировании в натриевых электрохимических ячейках на профилях зарядно-разрядных кривых для всех образцов наблюдается наличие двух основных плато при напряжениях ~ 3.7 и ~ 4.2 В, состоящих, в свою очередь, из двух слабо разделенных плато (рис. 3.22а). Такая форма профилей циклирования характерна для фторид-фосфата $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и объясняется обратимой (де)интеркаляцией ионов натрия: при более низком напряжении происходит извлечение ионов натрия из позиций Na(2) в структуре $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, а затем, при больших напряжениях, натрий извлекается из позиций Na(1); весь процесс сопровождается сложной последовательностью фазовых превращений [103]. Стоит отметить, что относительная интенсивность как низковольтовых, так и высоковольтовых окислительно-восстановительных пиков не меняется при циклировании, что отражает обратимость процессов. Для образца с $x = 0$ наблюдается дополнительное низковольтовое плато, соответствующее ОВ пику при 3.4 В на кривых дифференциальной ёмкости, что связано с наличием электрохимически активной в выбранном диапазоне напряжений примеси – $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, (см. рис. 3.5а, б). Настоящий эффект иллюстрирует то, как данный метод может использоваться для качественного определения электрохимически активных примесей.

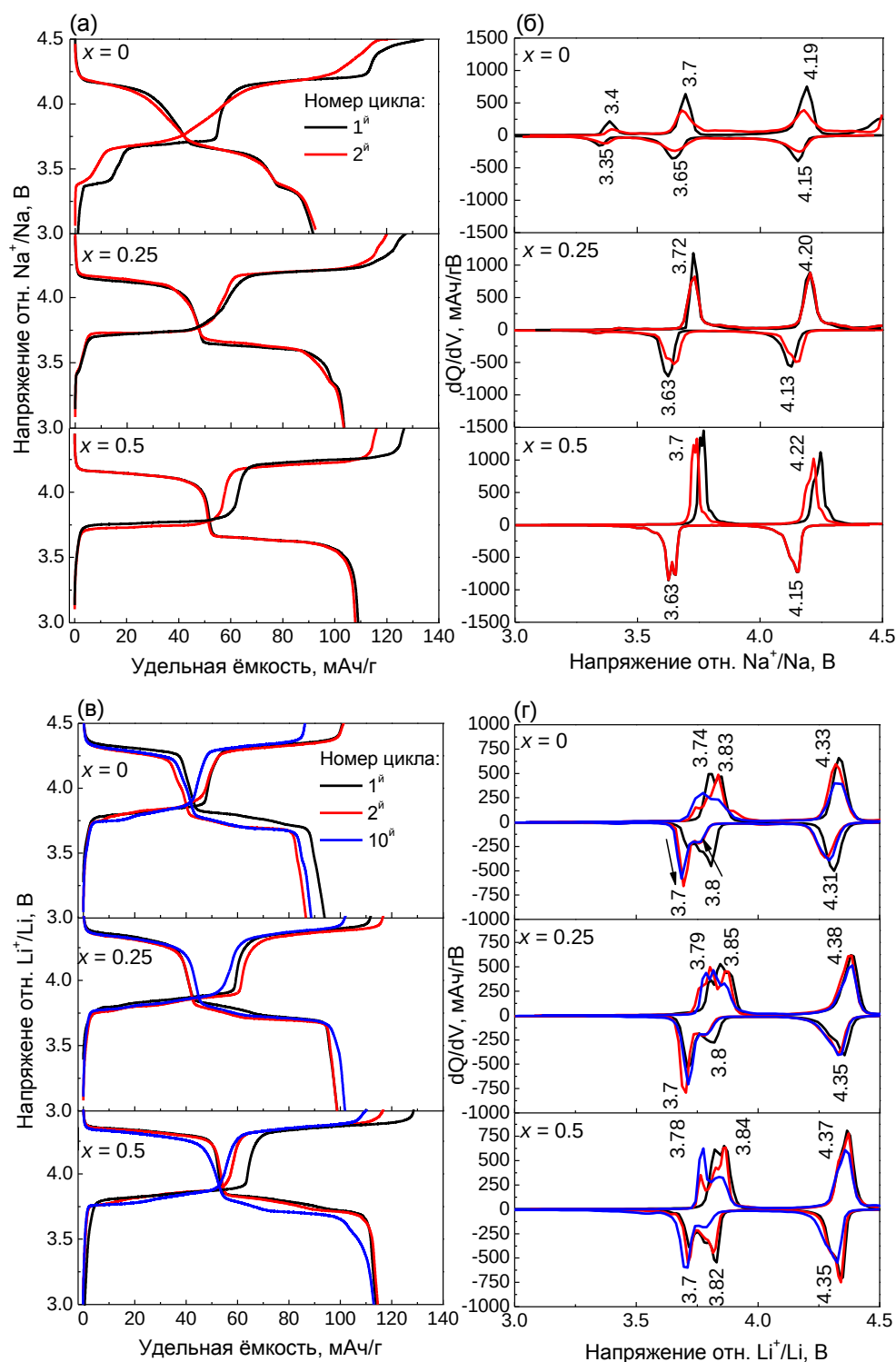


Рисунок 3.22. Зарядно-разрядные кривые и кривые дифференциальной ёмкости первых циклов образцов $\text{Na}_{1+x}\text{VPO}_4\text{F}_{1+x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) в натриевых (а,б) и литиевых (в,г) электрохимических ячейках.

Несколько другая ситуация наблюдается при циклировании образцов $\text{Na}_{1+x}\text{VPO}_4\text{F}_{1+x}$ в литиевых электрохимических ячейках. В этом случае при первом заряде происходит образование смешанного Na/Li электролита за счет деинтеркаляции ионов Na^+ из $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в электролит. На рисунке 3.22 показаны профили циклирования (в) и графики зависимости

dQ/dV от напряжения (г) первых двух и 10-го циклов для образцов с $x = 0, 0.25$ и 0.5 . Видно, что форма профилей циклирования совпадает с формой профилей, наблюдаемых в натриевых ячейках, однако оба плато находятся теперь при более высоких напряжениях, а для образца с $x = 0$ отсутствует добавочное третье плато при 3.4 В. Такое повышение напряжения связано с заменой анода с металлического натрия на литий, и, как следствие, большей разностью потенциалов между электродами ($E^0(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2.7$ В, $E^0(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3.0$ В относительно СВЭ). Однако при сравнении положений окислительно-восстановительных пиков видно, что разность напряжений при смене электрода составляет лишь ~ 0.15 В. Это меньше, чем ожидаемое повышение напряжения на 0.3 В, оцениваемое по разнице значений окислительно-восстановительных потенциалов пар Na^+/Na и Li^+/Li , и ранее наблюдавшееся для $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, где положение пика смещалось от 3.4 В в натриевой ячейке до 3.7 В в литиевой. Это объясняет отсутствие добавочного низковольтового пика для образца с $x = 0$, поскольку теперь данный пик, соответствующий примеси $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, располагается при том же напряжении, что и пики $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

Необходимо также отметить, что при циклировании в литиевых ячейках низковольтовое плато явно разделяется на два, чему соответствуют ОВ пики при ~ 3.7 В и ~ 3.8 В, причем их относительная интенсивность меняется в течение первых нескольких циклов. Такой эффект ранее был обнаружен Баркером с соавт. [63] при изучении циклирования полной ячейки $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4\|\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Авторы предположили, что изменение относительной интенсивности низковольтовых ОВ пиков на дифференциальных кривых связано со сменой преимущественной интеркаляции ионов натрия на преимущественную интеркаляцию ионов лития, в то время как в области более высоких напряжений доминирует интеркаляция Na^+ , что заметно по сохранению интенсивности дифференциального пика при ~ 4.3 В. Таким образом, обмен Na^+ на Li^+ для фторид-фосфата ванадия(III)-натрия происходит сложнее, чем в случае фосфата, что может быть следствием различия структур соединений или наличия в структуре первого высоко электроотрицательных атомов фтора.

Несмотря на вероятно более сложные электрохимические процессы, протекающие при циклировании $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в литиевой ячейке, обратимая разрядная ёмкость оказалась сопоставимой с ёмкостью в натриевой ячейке для образцов с одинаковым значением x . Наибольшая обратимая удельная ёмкость была достигнута при циклировании образца с $x = 0.5$ и составила 110 мАч/г в Na-ячейке и 116 мАч/г в Li-ячейке, что соответствует 90% от теоретической ёмкости (128 мАч/г). Для образца с $x = 0$ достигаемые значения ёмкости составили 91 и 87 мАч/г, а для $x = 0.25$ – 103 и 102 мАч/г в натриевых и литиевых ячейках соответственно. Такая разница в значениях удельной ёмкости коррелирует с массовым содержанием электрохимически активных фаз в образце (см. таблицу 3.6).

Полученные образцы показали исключительную стабильность в ресурсных испытаниях (рис. 3.23а), проведённых в литиевых ячейках, и неплохие результаты при циклировании при высоких скоростях (повышенных плотностях тока) (рис. 3.23б).

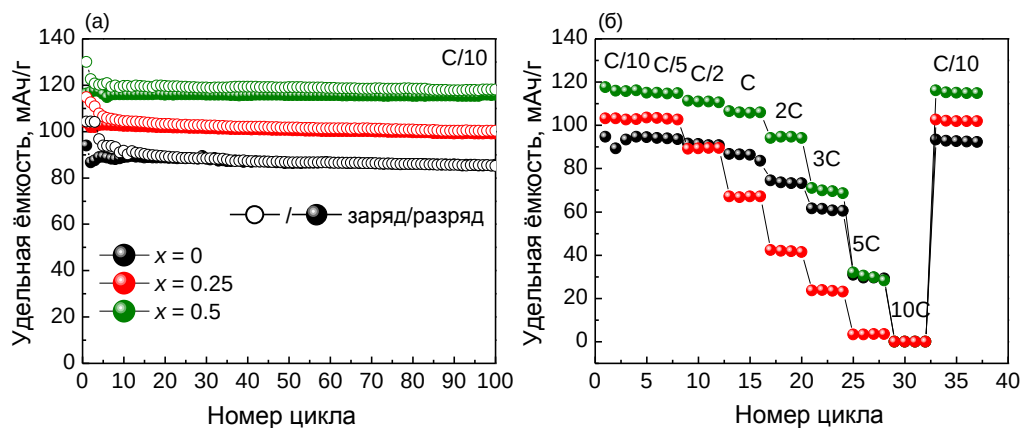


Рисунок 3.23. Графики зависимости удельной ёмкости от номера цикла (а) и от скорости циклирования (б) для $\text{Na}_{1+x}\text{VPO}_4\text{F}_{1+x}$ ($x = 0, 0.25, 0.5$).

Так, когда скорость циклирования увеличивается от $C/10$ до $1C$, удельная разрядная емкость образца с $x = 0,5$ уменьшается лишь на 10%: от 116 мАч/г до 106 мАч/г. При уменьшении скорости от $10C$ до $C/10$, разрядная емкость образцов восстанавливается до её первоначального значения, что отражает высокую структурную стабильность NVPF при циклировании.

Для оценки изменения структуры и степени Na/Li электрохимического обмена при заряде/разряде $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в литиевой ячейке были проведены *ex situ* исследования методами РФА и ЭДС. Образец $x = 0.5$ извлекали из ячейки в конце $12^{\text{го}}$ заряда или разряда (образец А), промывали ДМК, сушили при комнатной температуре; при этом все манипуляции проводили в инертной атмосфере. Полученные дифрактограммы после проведения полнопрофильного анализа методом Ритвельда приведены на рисунке 3.24 (а, б). На дифрактограмме заряженного образца наблюдается набор рефлексов, соответствующий фазе $\text{Na}_{1+\delta}\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ($\delta < 0.3$) с пр. гр. $I4/mmm$, которую наблюдали ранее на заряде при циклировании $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в натриевой ячейке [103]. Последующий разряд и интеркаляция ионов щелочных металлов приводит к возвращению исходной структуры катодного материала с пр. гр. $P4_2/mnm$ (рис. 3.23б), причем рефлексы немного смещены в сторону больших углов из-за частичной замены ионов Na^+ на Li^+ с меньшим ионным радиусом. Таким образом, нами был впервые подтверждён обратимый структурный переход $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ $I4/mmm \rightleftharpoons P4_2/mnm$ при циклировании в литиевой электрохимической ячейке.

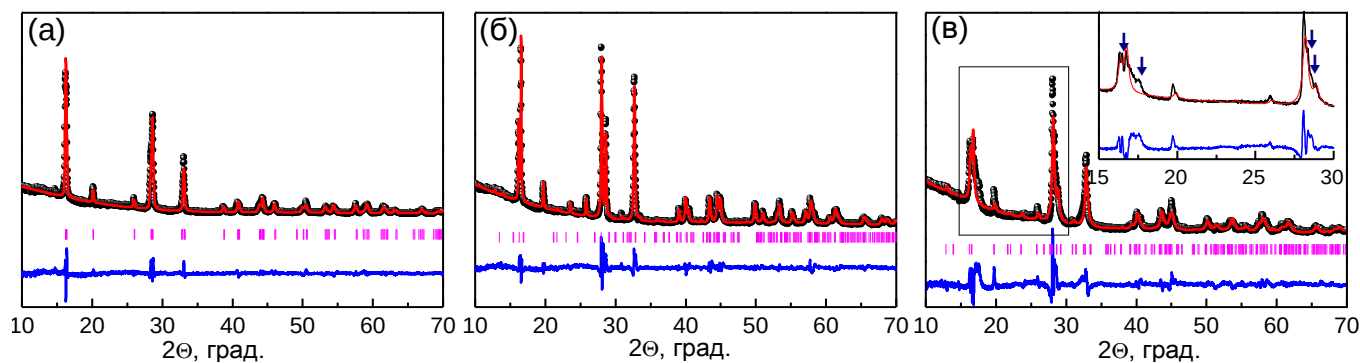


Рисунок 3.24. *Ex situ* дифрактограммы образца с $x = 0.5$ после 12^{го} заряда (а) и разряда (б) в литиевой ячейке; (в) – образец после электрохимического извлечения Na^+ в натриевой ячейке и последующего циклирования в литиевой в конце 7^{го} разряда. Стрелками указаны рефлексы, не поддающиеся идентификации.

Согласно ЭДС, отношение Na/V уменьшается с 1.46(2) для исходного образца до 1.26(2) для образца после электрохимического ионного обмена (в конце 12^{го} разряда). Уточнение заселённости позиций натрия приводит к суммарному содержанию натрия 2.60(6) на формульную единицу (табл. 3.8). Усреднив полученные значения, получаем примерный состав $\text{Na}_{2.56}\text{Li}_{0.44}\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Это означает, что только ~15 мол.% от всех ионов Na^+ заменилось на ионы Li^+ во время циклирования. Такая степень обмена значительно ниже той, что ранее наблюдалось для $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, где по некоторым данным возможен полный химический обмен натрия на литий. Таким образом, результаты указывают на то, что во время циклирования $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в литиевой ячейке происходит конкурирующая интеркаляция ионов натрия и лития, однако вклад от интеркаляции натрия является преобладающим.

Чтобы достичь более глубокую степень Na/Li ионного обмена, был проведен следующий эксперимент: образец однофазного $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ помещали в натриевую ячейку и начинали циклирование со стадии заряда (деинтеркаляции натрия), а в конце заряда циклирование останавливали и катодный материал извлекали из ячейки в аргоновом боксе. Извлечённый порошок промывали ДМК, затем высушивали и помещали в литиевую электрохимическую ячейку. Циклирование в литиевой ячейке останавливали в конце седьмого разряда, катодный порошок извлекали (образец В) и изучали методом РФА (рис. 3.24в) и ЭДС. Согласно ЭДС, полученное соотношение Na/V в образце В после его циклирования в литиевой ячейке составляло ~0.70(5). По уточнению заселенности позиций суммарное количество натрия на формульную единицу составляло 1.60(12) (таблица 3.8). Примерный состав можно описать формулой $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{1.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Как видно из дифрактограммы (рис. 3.24в), большинство рефлексов для образца В совпадают с наблюдаемыми для образца А (рис. 3.24б). Однако соотношение интенсивностей рефлексов заметно меняется; появляются некоторые новые интенсивные рефлексы при 16.5°, 17.5°, 28.3° и 28.6° 2 θ , которые трудно отнести к каким-либо

известным фазам, что указывает на структурную перестройку $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, вызванную достигнутой высокой степенью Na/Li обмена, или на образование новой фазы.

Параметры решетки полученных образцов и среднее содержание натрия на формульную единицу, оцененное из результатов уточнения структуры, приведены в таблице 3.8 в сравнении с представленными в литературе [103]. Параметры решётки заряженного образца хорошо согласуются с данными, полученными в работе [103], указывая на близкую стехиометрию продуктов. При этом изменение объёма элементарной ячейки крайне мало и составило 2.6%, что отражает высокую устойчивость структуры фторид-фосфата к многократным процессам (де)интеркаляции щелочного металла. Параметры образца, разряженного непосредственно в Li-ячейке (образец *A*), несколько ниже, чем исходного. Эта разница становится ещё более заметной для образца, разряженного в литиевой ячейке после предварительного извлечения ионов натрия (образец *B*). Уменьшение параметров связано с замещением ионов натрия на ионы лития с меньшим ионным радиусом и коррелирует с рассчитанным содержанием остаточного натрия во фторид-фосфате ванадия(III)-натрия.

Таблица 3.8. Параметры решетки и содержание натрия на формульную единицу для образцов, полученных на разных стадиях циклирования в Li-ячейке.

Образец	Стадия	Пр. гр.	$a = b$, Å	c , Å	V , Å ³	$\text{Na}^+/\text{ф.ед.}$
$x=0.5$	исходный	$P4_2/mnm$	9.0393(1)	10.7520(2)	878.54(2)	3
$x=0.5$	заряд	$I4/mmm$	6.2496(2)	10.9568(7)	427.94(4)	1.08(4)
$x=0.5$ (образец <i>A</i>)	разряд	$P4_2/mnm$	9.025(1)	10.752(1)	875.8(1)	2.60(6)
$x=0.5$ (образец <i>B</i>)	разряд	$P4_2/mnm$	9.018(1)	10.700(2)	870.1(3)	1.60(12)
$\text{Na}_{0.65}\text{VPO}_4\text{F}_{1.5}$ (103)	заряд	$I4/mmm$	6.2481(1)	10.9222(2)	426.39(1)	1.30

Чтобы сравнить электрохимические свойства образцов *A* и *B* при циклировании в литиевых ячейках, мы провели анализ методом гальваностатического прерывистого титрования (GITT). На рисунке 3.25 представлены зарядно-разрядные кривые для второго цикла, полученные методом GITT, иллюстрирующие зависимость напряжения от удельной ёмкости при наложении тока и последующем его отключении (релаксации). Циклирование проводили при плотности тока 12.8 мА/г ($C/10$), ток включался импульсами по 20 минут с последующей паузой в течение 40 минут, чтобы потенциал электрода достиг своего равновесного значения. Видно, что образцы имеют разные профили: вместо двух плато на кривой образца *A*, для образца *B* наблюдается только одно плато при более низком напряжении и наклонный характер кривой при более высоком напряжении, что предположительно свидетельствует о смене

механизма (де)интеркаляции с двухфазного на однофазный в этой области. Величина релаксационных периодов на кривых GITT отражает скорость релаксации: чем они короче, тем ближе состав электродного материала к равновесному при данном напряжении. Точки на концах релаксационных периодов на кривой GITT составляют так называемую равновесную кривую (кривую напряжения разомкнутой цепи, НРЦ); соответствующие дифференциальные кривые показаны на рисунке 3.25(в). При 3.7 В четко наблюдается только один окислительно-восстановительный пик вместо двух пиков при 3.7 и 3.8 В для образца *A*, положение второго пика при 4.3 В сохраняется, однако его интенсивность значительно снижается, пик становится более размытым. Кроме того, дополнительный низкоинтенсивный окислительно-восстановительный пик наблюдается при ~4 В. Это косвенно свидетельствует о смене механизма (де)интеркаляции с двухфазного на однофазный и возможном образовании новой кристаллической фазы, что подтверждается возникновением дополнительных рефлексов на дифрактограмме (рис. 3.24в).

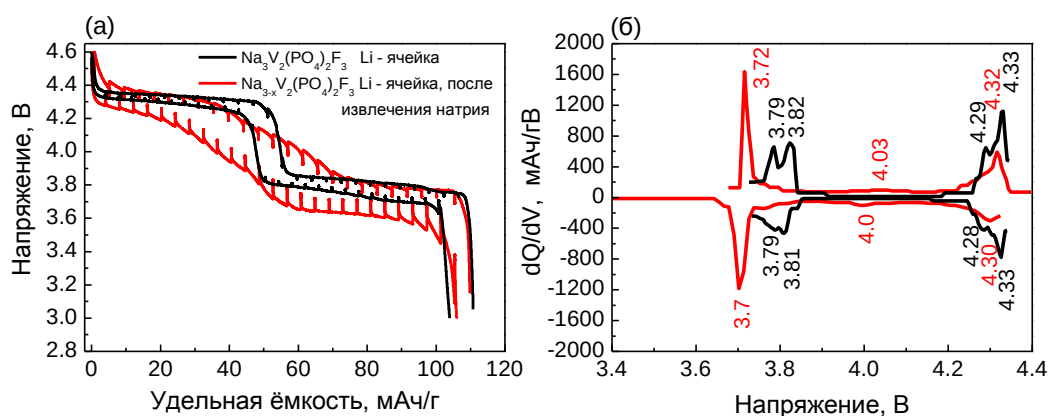


Рисунок 3.25. Кривые GITT исходного $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и после извлечения натрия (образец *B*) в литиевых ячейках (а) и соответствующие зависимости dQ/dV (б).

Таким образом, полученные результаты подтверждают наше предположение о затруднённости Na/Li ионного обмена в $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, протекающего по механизму твёрдых растворов. Значительную степень замещения натрия на литий удастся достигнуть только после предварительного извлечения натрия и последующего циклирования такого дефицитного по натрию образца в литиевой ячейке (образец *B*), что сопровождается возникновением новых рефлексов на дифрактограмме литированного образца и заметным изменением профиля циклирования. Примечательно, что на дифференциальных кривых образца *B* форма низковольтного пика при 3.7 В (рис. 3.25б) уже на первом заряде соответствует форме, наблюдаемой после нескольких циклов при помещении исходного $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в литиевую ячейку (рис. 3.22г), что подтверждает нашу гипотезу о постепенной смене преобладающей интеркаляции ионов Na на Li в низковольтной области. В высоковольтной области

интеркаляция лития в дефицитный по натрию образец *B* вызывает возникновение нового ОВ пика при 4.03 В и размытие пика при 4.3 В, чего не происходит при циклировании исходного $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, и также подтверждает предположение о превалирующей интеркаляции ионов натрия в этой области.

Изменение валентного состояния ванадия в $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ при циклировании в литиевой ячейке изучали с использованием метода спектроскопии рентгеновского поглощения (XAS). На рисунке 3.26(а) показана зависимость положения края полосы поглощения ванадия от стадии заряда, на которой производилась запись спектра. Все стадии проиллюстрированы точками соответствующих цветов на зарядной кривой на вставке рисунка 3.26а.

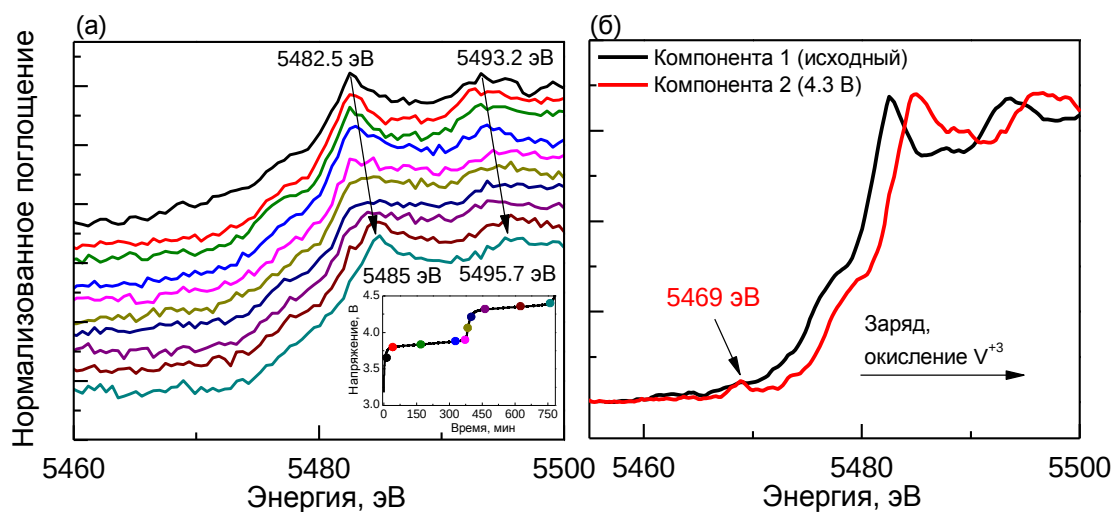


Рисунок 3.26. Спектры рентгеновского поглощения $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, записанные на разных стадиях заряда в литиевой ячейке (а), и спектры компонент, полученные путем разложения (б).

Постепенное смещение основного края поглощения на 2.5 эВ в сторону более высоких энергий (от 5482.5 эВ до 5485.0 эВ) согласуется с увеличением средней степени окисления ванадия при деинтеркаляции натрия и совпадает с данными, наблюдаемыми ранее в литературе при циклировании в натриевой ячейке [105]. Был проведен анализ главных компонент для всей серии спектров и сделан вывод, что в спектрах присутствует две основные компоненты (рис 3.26б). Чёрным цветом на рисунке обозначен спектр компоненты, соответствующей исходному соединению, красным — спектр, соответствующий соединению в конце заряда после деинтеркаляции натрия. Вид предкраевой области спектра исходного соединения соответствует спектру $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, где весь ванадий находится в степени окисления +3 [105], что согласуется с результатами титрования. В то же время, появление пика при 5469 эВ на спектре второй компоненты говорит об окислении ванадия. Следуя литературным данным, такая форма и положение пика указывают на наличие V^{+5} в конечном соединении, что подтверждает наличие диспропорционирования V^{+4} в соединении $\text{Na}_1\text{V}^{+4}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ на два состояния V^{+3} и V^{+5} .

после деинтеркаляции лития. Таким образом, изменение электронного состояния ванадия при заряде $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в литиевой ячейке совпадает с наблюдаемым в натриевой системе [105].

3.2.6 Циклирование $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в полных электрохимических ячейках

Фторид-фосфат ванадия(III)-натрия является крайне перспективным катодным материалом, на основе которого в некоторых европейских странах уже начинают изготавливать прототипы НИА. Противозлектродом в таких системах обычно выступает твёрдый углерод ввиду неспособности графита к интеркаляции ионов натрия. Примеры таких электрохимических ячеек известны в литературе, а некоторые их характеристики приведены в таблице 1.4. Однако, как было показано выше, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ способен к устойчивому циклированию и в гибридных Na/Li электрохимических системах, что открывает возможность использовать литиевый противозлектрод. На рисунке 3.27 приведены профили кривых гальваностатического циклирования (а, в, д, ж) и дифференциальные зависимости dQ/dU (б, г, е, з) полных электрохимических ячеек, в качестве катода в которых выступает $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, а в качестве анода $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (а,б), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (в,е) и графит (ж,з). Профиль первого заряда выглядит аналогично для всех конструкций и является суперпозиций электрохимического отклика $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и материала анода, а различие в напряжениях плато возникает из-за использования разных материалов противозлектрода, обладающих различными рабочими напряжениями. Форма профиля первого заряда не воспроизводится на последующих циклах, что говорит о протекании необратимых процессов, в том числе взаимодействие электродов с электролитом.

На рисунках 3.27(а, б) приведены данные циклирования натрий-ионной ячейки с противозлектродом на основе другого натрий-содержащего интеркаляционного соединения $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Обратимая разрядная ёмкость составила 38 мАч/г, среднее рабочее напряжение – 2.54 В. В низковольтном диапазоне $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ способен интеркалировать один дополнительный ион натрия на формульную единицу, в то время как катодный материал – два иона. Исходя из этого, необходимо варьировать соотношение масс катода и анода таким образом, чтобы добиться максимальной ёмкости ячейки.

Рисунки 3.27(г, е) соответствуют комбинации $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ с противозлектродом из $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, однако в одном случае в состав электролита входит соль NaPF_6 , а во втором – LiPF_6 . Долгое время считалось, что литий-титановая шпинель, способна лишь к интеркаляции лития по реакции: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + 3\text{Li}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Недавно было обнаружено, что $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ может выступать в качестве анода и для натрий-ионных аккумуляторов и интеркалировать добавочный натрий, что приводит к образованию двух фаз по реакции: $2\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + 6\text{Na}^+ + 6\text{e}^-$

$\leftrightarrow \text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12} + \text{Na}_6\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ [154], причем рабочее напряжение составляет 0.9 В отн. Na^+/Na , что значительно ниже, чем напряжение $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в литиевой ячейке – 1.5 В [155].

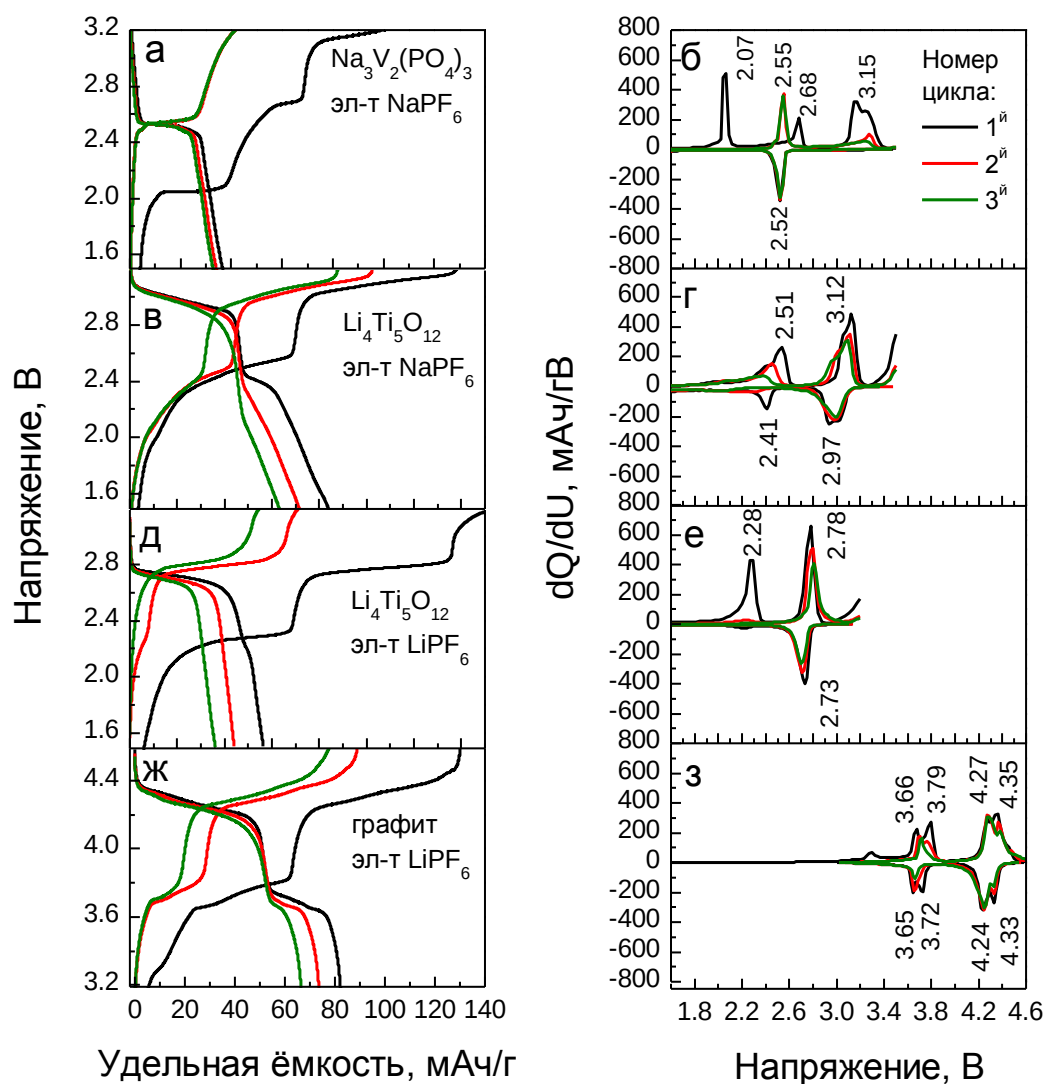


Рисунок 3.27. Зарядно-разрядные кривые и кривые дифференциальной ёмкости полных электрохимических ячеек различной конфигурации с катодом на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

Это объясняет различие в средних рабочих напряжениях полных ячеек с анодом на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и разной солью в электролите (~3 В и ~2.75 В): большая концентрация ионов натрия в электролите приводит к образованию $\text{Na}_6\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ и более высокому среднему рабочему напряжению ячейки. Обратимая удельная ёмкость находится в диапазоне 75–40 мАч/г.

Наконец, последние два рисунка демонстрируют каким образом можно обойти крайне низкую интеркаляционную способность графита по отношению к ионам Na^+ посредством использования гибридной электрохимической ячейки. В состав электролита в данном случае входит LiPF_6 , что обеспечивает высокую концентрацию ионов лития и их интеркаляцию в структуру графита. При этом среднее рабочее напряжение такой электрохимической ячейки

4.02 В и обратимая разрядная ёмкость 70 мАч/г являются наибольшими, по сравнению с остальными примерами.

Заключение к разделу 3.2

Установлено, что среди фторид-фосфатов ванадия(III)-натрия $\text{Na}_{1+x}\text{VPO}_4\text{F}_{1+x}$ ($0 \leq x \leq 0.75$), полученных механически стимулированным твердофазным методом синтеза, однофазный образец образуется только при $x = 0.5$ и соответствует соединению со стехиометрией $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, кристаллизующемуся в тетрагональной сингонии (пр. гр. $P4_2/mnm$). Для образцов с $x < 0.5$ и $x > 0.5$ основной кристаллической фазой также является $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (пр. гр. $P4_2/mnm$), наряду с образованием примесей [156, 157]. Показано, что соединение со стехиометрией NaVPO_4F (пр. гр. $C2/c$) является метастабильным, его получение в условиях керамического синтеза с медленным охлаждением невозможно. Образование NaVPO_4F (пр. гр. $C2/c$) наблюдается только при использовании метода закалки. Методом двойного обратного окислительно-восстановительного титрования подтверждено, что ванадий в образце с $x = 0.5$ находится в степени окисления +3, что согласуется с рассчитанными параметрами элементарной ячейки и результатами спектроскопии рентгеновского поглощения [158].

Фторид-фосфаты ванадия(III)-натрия $\text{Na}_{1+x}\text{VPO}_4\text{F}_{1+x}$ можно считать многофункциональными катодными материалами для изготовления литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов [157, 159]. Достигнутая обратимая разрядная ёмкость в литиевых ячейках составила 116 мАч/г для $x = 0.5$; 103 мАч/г и 87 мАч/г для $x = 0.25$ и 0 соответственно. Снижение значения удельной разрядной ёмкости находится в соответствии с количеством электрохимически активной фазы – $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в образцах. Кривые дифференциальной ёмкости в литиевой ячейке указывают на то, что катодная реакция преимущественно обусловлена (де)интеркаляцией ионов натрия.

Изучение фазовых переходов при циклировании $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в литиевой ячейке методом *ex situ* РФА подтверждает наличие обратимого превращения пр. гр. $P4_2/mnm \rightarrow$ пр. гр. $I4/mmm$, сопровождающее деинтеркаляцию щелочного металла, аналогичное трансформации в натриевой ячейке. Результаты исследования методом спектроскопии рентгеновского поглощения, проведенного *in situ* при заряде в литиевой ячейке, подтверждают наличие диспропорционирования 2V^{+4} на V^{+3} и V^{+5} , ранее наблюдаемого в литературе при циклировании в натриевой ячейке [157, 160].

Результаты ЭДС и уточнения заселённости позиций натрия указывают на малую степень электрохимического Na^+/Li^+ электрохимического обмена (~ 15 мол.%), что приводит к примерному составу $\text{Na}_{2.56}\text{Li}_{0.44}\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [157, 160]. Это значительно ниже, чем степень обмена, наблюдаемая для других натрий-содержащих катодных материалов, таких как

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [41] и $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ [161], где возможно заменить на литий все ионы натрия, участвующие в электрохимической реакции. Это указывает на то, что структуры натриевых соединений, используемых в качестве катодных материалов, обладают разной селективностью к типу интеркалируемого щелочного металла [162, 163]. Чтобы увеличить степень электрохимического обмена Na на Li в $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, сначала необходимо максимально извлечь натрий, а затем полученное дефицитное по натрию соединение проциклировать в литиевой ячейке. Таким образом, удастся повысить степень ионного обмена до ~50 мол.%, что сопровождается появлением новых интенсивных рефлексов на дифрактограмме и изменением профиля циклирования [157].

Были проиллюстрированы примеры использования $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в качестве катодного материала для электрохимических систем различной конфигурации. Полученные результаты показывают, что $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ является универсальным электродным материалом, который можно использовать с различными противоэлектродами и электролитами.

3.3 Модифицирование $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ионами Li^+

3.3.1 Синтез и кристаллическая структура

Замещение натрия на литий в $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ проводили посредством химического ионного обмена из заранее синтезированного $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и механически стимулированным твердофазным методом синтеза, варьируя соотношение NaF/LiF в исходной реакционной смеси (см. глава 2, реакции 5 и 6). Продуктам твердофазного синтеза давали название по количеству добавленного в реакционную смесь LiF : NL01, NL04, NL06 для $y(\text{LiF}) = 0.1, 0.4, 0.6$ соответственно; продукту химического ионного обмена присвоено обозначение NL-IE, исходному незамещённому образцу $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3 - \text{NVPF}$.

На рисунке 3.28 приведены дифрактограммы продуктов твердофазного синтеза смешанных $(\text{Na},\text{Li})_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и химического ионного обмена.

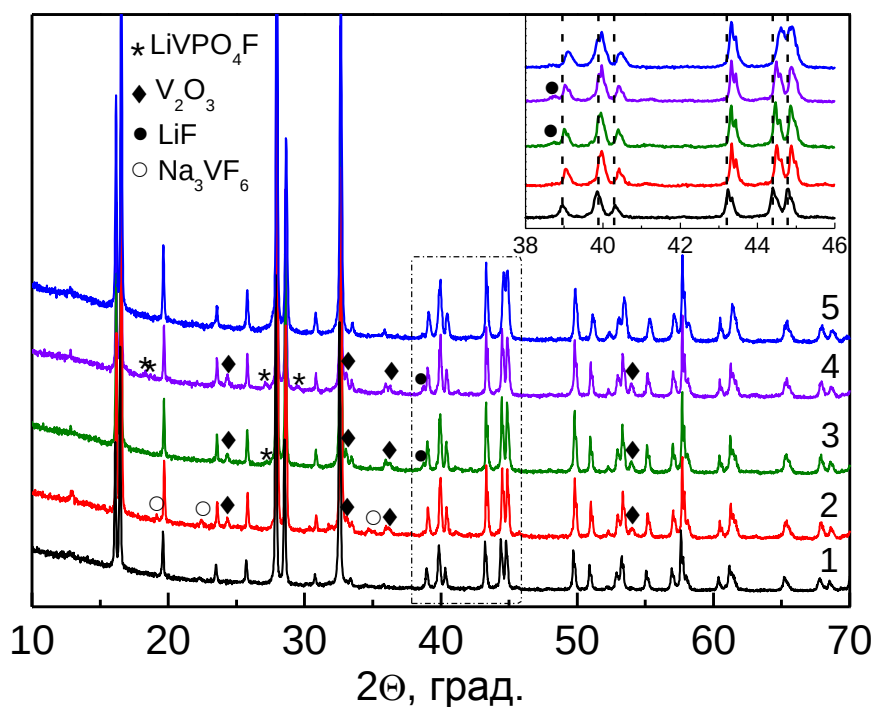


Рисунок 3.28. Дифрактограммы чистого NVPF (1), продуктов твердофазного Na^+/Li^+ замещения: NL01 (2), NL04 (3) и NL06 (4) и продукта химического ионного обмена NL-IE (5).

Все образцы хорошо окристаллизованы, однако только два из них являются однофазными: $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ без Na/Li замещения ($y = 0$) и NL-IE после химического ионного обмена. Дифрактограмма образца NL-IE совпадает с дифрактограммой $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (пр. гр. $P4_2/mnm$), причём рефлексы сдвинуты в сторону больших углов, что указывает на уменьшение параметров элементарной ячейки за счет замещения ионов натрия на ионы лития с меньшим

ионным радиусом. Для образцов NL01-NL06 рефлексы основной кристаллической фазы также совпадают с $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, однако наблюдается присутствие некоторых примесных рефлексов. Общей примесной фазой для всех этих образцов, является V_2O_3 [PDF 00-034-0187]. Кроме того, для образца NL01 был обнаружен Na_3VF_6 [PDF 00-029-1286], а в образцах NL04 и NL06 также присутствуют LiF [PDF 00-004-0857] и LiVPO_4F , изоструктурный тавориту $\text{LiFe}(\text{PO}_4)(\text{OH})$ [PDF 00-041-1376]. Рефлексы основной кристаллической фазы в образцах NL01-NL06 также характеризуются сдвигом в сторону больших углов (см. вставку на рис. 3.28). Кроме того, чем выше значение y , тем сильнее смещение рефлексов, что указывает на постепенное увеличение степени замещения натрия на литий.

На рисунке 3.29 представлена дифрактограмма образца NL06 после проведения полнопрофильного анализа методом Ритвельда с использованием пр. гр. $P4_2/mnm$. В уточнение были включены основные примесные фазы – V_2O_3 и LiVPO_4F .

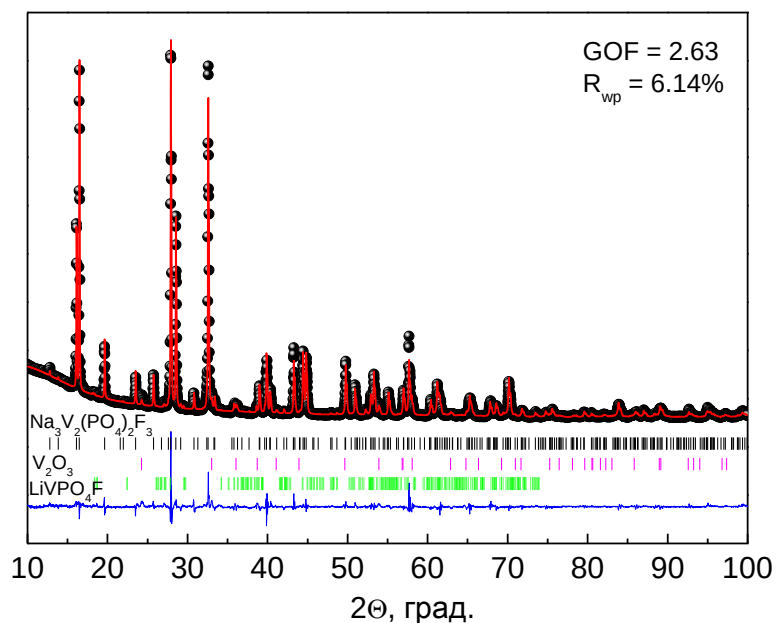


Рисунок 3.29. Дифрактограмма образца NL06, полученного твердофазным синтезом, после полнопрофильного анализа методом Ритвельда.

Уточнённые параметры решётки основной кристаллической фазы во всех образцах приведены в таблице 3.9 вместе с массовым содержанием этой фазы и примеси V_2O_3 , оцененных из полнопрофильного анализа дифрактограмм.

Таблица 3.9. Уточнённые параметры решётки основной кристаллической фазы, массовое содержание V_2O_3 и содержание натрия на формульную единицу.

Образец	$Na_3V_2(PO_4)_2F_3$	NL01	NL04	NL06	NL-IE
a , Å	9.0393(1)	9.0393(1)	9.0373(1)	9.0362(1)	9.0280(2)
c , Å	10.7520(2)	10.7497(2)	10.7529(1)	10.7480(2)	10.7026(3)
V , Å ³	878.54(2)	878.34(2)	878.23(2)	877.61(2)	872.31(4)
$Na_{3-\delta}Li_{\delta}V_2(PO_4)_2F_3$, %	100	98.0(1)	96.7(1)	96.0(1)	100
V_2O_3 , %	-	2.0(1)	3.2(1)	4.1(1)	-
Na на ф.ед.	3.0	2.98*	2.97*	2.93*	2.54(2)

*Определено по закону Вегарда (рис. 3.30)

Как можно видеть, параметры решетки постепенно уменьшаются при переходе от $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ к смешанным Na/Li составам, что указывает на образование твердых растворов замещения $Na_{3-\delta}Li_{\delta}V_2(PO_4)_2F_3$. С другой стороны, малые изменения параметров решетки и увеличение содержания примеси V_2O_3 с увеличением LiF в реакционной смеси указывают на то, что степень Na/Li замещения при твердофазном синтезе значительно ниже по сравнению с химическим ионным обменом. Содержание натрия в образце NL-IE определялась путем уточнения заселённости позиций натрия и дополнительно подтверждалась результатами ЭДС. Среднее значение приведено в таблице 3.9 и соответствует примерной формуле $Na_{2.54}Li_{0.46}V_2(PO_4)_2F_3$. Стоит отметить, что степень химического Na/Li ионного обмена сопоставима со степенью электрохимического обмена, описанного в разделе 3.2. Такой результат в целом является закономерным, поскольку оба этих процесса протекают в неравновесных условиях.

Несколько позднее, процессы химического Na/Li ионного обмена в родственном соединении $Na_3(VO)_2(PO_4)_2F_1$ изучались авторами работы [113] с помощью *in situ* РФА. Было установлено, что существует лишь ограниченный диапазон концентрации лития в твёрдых растворах $Na_{3-x}Li_x(VO)_2(PO_4)_2F_1$ (пр. гр. $P4_2/mnm$), где значение x не превышает 0.6 при температуре синтеза 80°C, что согласуется с результатами, полученными в настоящей работе. Дальнейшее повышение температуры до 160°C приводит к образованию новой кристаллической фазы с высоким содержанием лития ($0.5 < x < 1.34$), обладающей орторомбической симметрией с пр. гр. $Pnnm$ [113]. Примечательно, что электрохимическая (де)интеркаляция ионов щелочных металлов из вновь образованной фазы происходит при напряжении ~4В, что совпадает с возникновением нового окислительно-восстановительного пика при 4В и изменением профиля циклирования, наблюдаемого в настоящей работе после извлечения ионов натрия из $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ и последующего циклирования в Li-ячейке (Рис. 3.25).

Из-за более низкой степени замещения и наличия примесей в образцах, полученных твердофазным синтезом, трудно извлечь общее содержание натрия в них напрямую из уточнения заселённости позиций или результатов ЭДС. Поэтому для оценки степени Na/Li замещения было решено использовать закон Вегарда – линейную зависимость объема элементарной ячейки NLVPF от содержания Na в твердых растворах. Для этого путём химического ионного обмена было синтезировано несколько образцов, различающихся временем проведения реакции, и для них определяли содержание натрия по уточнению заселённости его позиций (Рис. 3.30). На графике полученной линейной зависимости отмечали параметры решётки основной кристаллической фазы образцов NL01-06 и делали вывод о примерном содержании в них натрия. На основании полученных результатов степень замещения Na на Li при твердофазном синтезе не превышает 2.3 мол.%, что соответствует приблизительному составу $\text{Na}_{2.93}\text{Li}_{0.07}\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ для образца NL06.

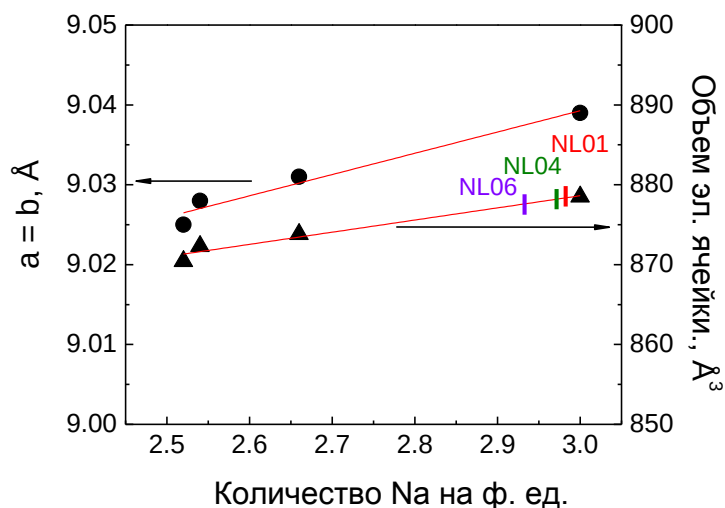


Рисунок 3.30. Объем (▲) и параметр a (●) элементарной ячейки образцов, полученных Na/Li химическим ионным обменом с различной продолжительностью реакции, и соответствующее им содержание Na, оцененное по уточнению заселённости позиций. Штрихи на прямой соответствуют объему элементарной ячейки в образцах NL01, NL04 и NL06.

Твердофазный метод синтеза с медленным охлаждением позволяет получить только термодинамически стабильные соединения, в то время как методы мягкой химии (химический ионный обмен, сольвотермальный синтез и др.) позволяют получать метастабильные фазы (164, 165). Результаты настоящей работы указывают на то, что термодинамически стабильные твердые растворы $\text{Na}_{3-\delta}\text{Li}_\delta\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ могут быть получены лишь в очень ограниченном диапазоне составов, а фазы с большей степенью замещения являются метастабильными и могут быть получены в условиях электрохимического или химического ионного обмена. Причина, по всей видимости, состоит в значительном различии кристаллических структур конечных составов: LiVPO_4F кристаллизуется в тригональной сингонии (пр. гр. $P-1$, $a = 5.173$ Å, $b = 5.309$

$\text{\AA}$, $c = 7.250 \text{ \AA}$, $\alpha = 72.479$, $\beta = 107.767$, $\gamma = 81.375$ [166]), в то время как $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в тетрагональной (пр. гр. $P4_2/mnm$, $a = b = 9.039$, 10.752). На настоящий момент в литературе исследование смешанных Na/Li фаз для фторофосфатов ванадия в ходе прямого твердофазного синтеза проводилось только вблизи LiVPO_4F ; был получен однофазный продукт предполагаемого состава $\text{Li}_{0.98}\text{Na}_{0.02}\text{VPO}_4\text{F}$ [167]

3.3.2 Морфология и элементный состав

На рисунке 3.31 представлены микрофотографии СЭМ образцов, полученных твердофазным синтезом. Для всех образцов наблюдается нерегулярная форма частиц, что характерно для механически стимулированного синтеза, и наличие агломератов первичных частиц субмикронного размера. Размер первичных частиц в образцах NL01, NL04 и NL06 несколько ниже, чем в исходном образце из-за образования примесей в ходе синтеза, которые препятствуют росту частиц основной фазы.

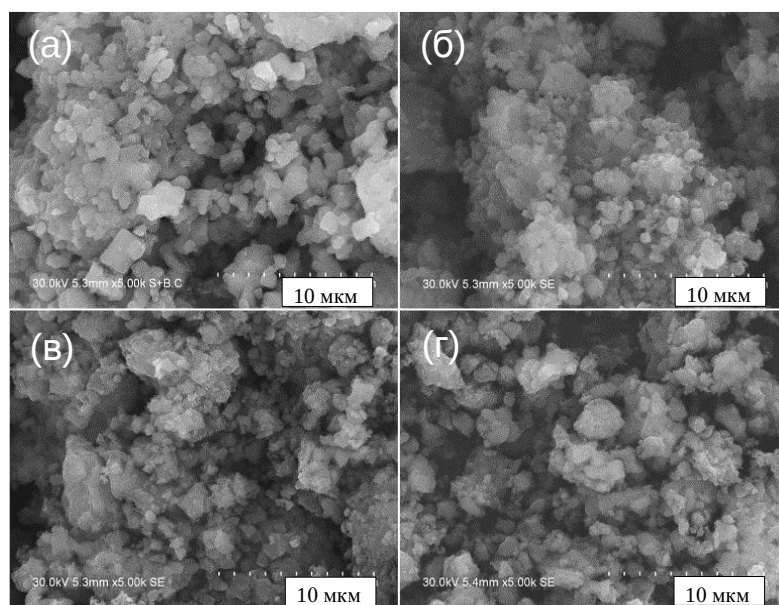


Рисунок 3.31. Микрофотографии СЭМ образцов NVPF (а) и NL01, NL04 и NL06 (б-г).

На рисунке 3.32 показаны микрофотографии ПЭМ образца NL06 при различном увеличении (а, б) вместе с результатами ЭДС анализа (в, г). Хорошо видно, что образец состоит из двух типов частиц, существенно отличающихся по размеру: крупных частиц неправильной формы в диапазоне от 400 до 600 нм и мелких частиц менее 100 нм, вероятно, соответствующих присутствующей в материале саже.

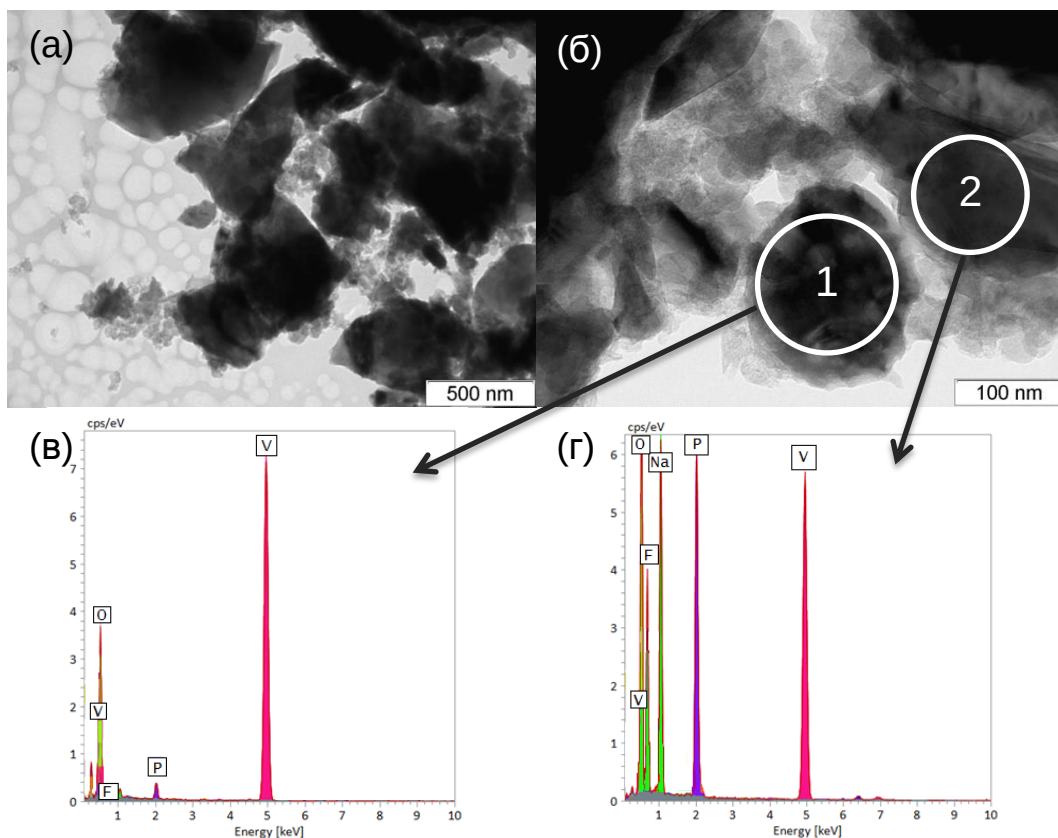


Рисунок 3.32. Изображения просвечивающей электронной микроскопии образца NL06 (а, б) при различных увеличениях и результаты анализа ЭДС (в, г)

Элементный состав частиц 1 и 2 на рисунке 3.32(б) существенно различается. Как видно на энергодисперсионном спектре частицы 1, на нем присутствуют в основном пики ванадия и кислорода; таким образом, эту частицу можно отнести к оксиду ванадия V_2O_3 , что согласуется с данными РФА. Более крупную частицу 2 можно отнести к основной фазе - $Na_{3-\delta}Li_{\delta}V_2(PO_4)_2F_3$. Стоит также отметить, что, согласно литературным данным [168, 169], для V_2O_3 наблюдается фазовый переход полупроводник-металл при температурах выше 150 К. Таким образом, частицы V_2O_3 вместе с частицами углерода, расположенными, по всей видимости, на поверхности и между частицами основной фазы, могут формировать перколяционную сеть, положительно влияющую на электронную проводимость такого композиционного катодного материала.

3.3.3 Локальная структура

Локальную структуру полученных образцов изучали методом ИК спектроскопии в диапазоне частот $500-1600\text{ см}^{-1}$. Как следует из рисунка 13.33, на ИК спектрах исходного $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ и смешанных фторид-фосфатов $Na_{3-\delta}Li_{\delta}V_2(PO_4)_2F_3$ не наблюдается значительных различий независимо от метода их получения.

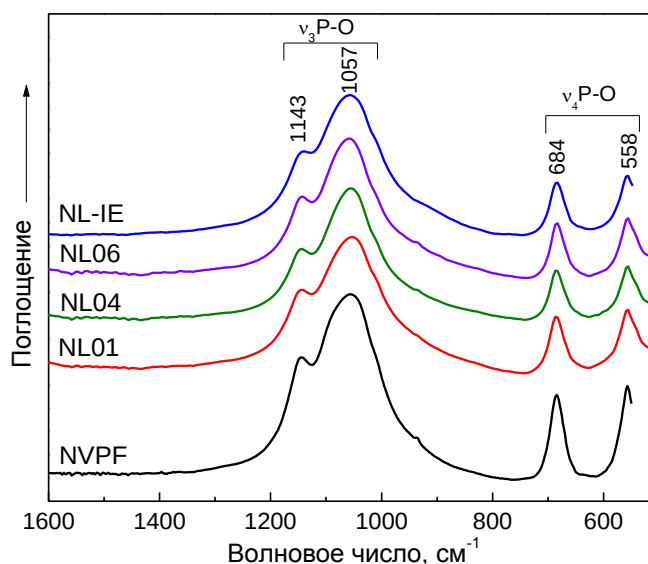


Рисунок 3.33. ИК спектры исходного NVPF и смешанных составов NL01-06 и NL-IE.

Поскольку на всех спектрах преобладают полосы поглощения, характерные для колебаний аниона PO_4^{3-} , можно полагать, что замещение натрия на литий не влияет на локальное окружение фосфора и не понижает симметрию тетраэдров PO_4 .

3.3.4 Проводящие и электрохимические свойства

На рисунке 3.34 показаны зарядно-разрядные профили и дифференциальные кривые dQ/dV первых трех циклов образца NL04 относительно Na^+/Na (рис. 3.34 в, г) и Li^+/Li (рис. 3.34 ж, з) в диапазоне напряжений 3.0–4.5 В при скорости циклирования $C/10$. Для сравнения добавлены графики циклирования чистого $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в тех же условиях (рис. 3.34 а, б, д, е). Видно, что в натриевых ячейках зарядные-разрядные профили циклирования имеют одинаковую форму: кривые состоят из двух плато при среднем напряжении ~ 3.7 В и ~ 4.2 В. Можно видеть, что окислительно-восстановительные пики, как низко- так и высоковольтные, состоят из двух плохо разделенных пиков; а их относительная интенсивность не изменяется при циклировании в натриевой ячейке. В случае образца NL04 это указывает на то, что присутствие крошечных количеств ионов Li^+ в образце вряд ли влияет на процессы (де)интеркаляции при циклировании в натриевых ячейках. Однако окислительно-восстановительные пики образца NL04 более интенсивные и имеют меньшее расхождение по напряжению, чем пики $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, что указывает на лучшую кинетику электрохимической реакции. При циклировании в литиевых ячейках рабочее напряжение увеличивается на ~ 0.1 В (рис. 3.34 д – з). Хотя высоковольтные пики заметно не меняются при циклировании, расщепление низковольтных пиков становится более выраженным, меняется их относительная интенсивность. Выше уже обсуждался подобный эффект, который предположительно был

отнесён к смене щелочного иона, чья (де)интеркаляция преобладает в данной области напряжений.

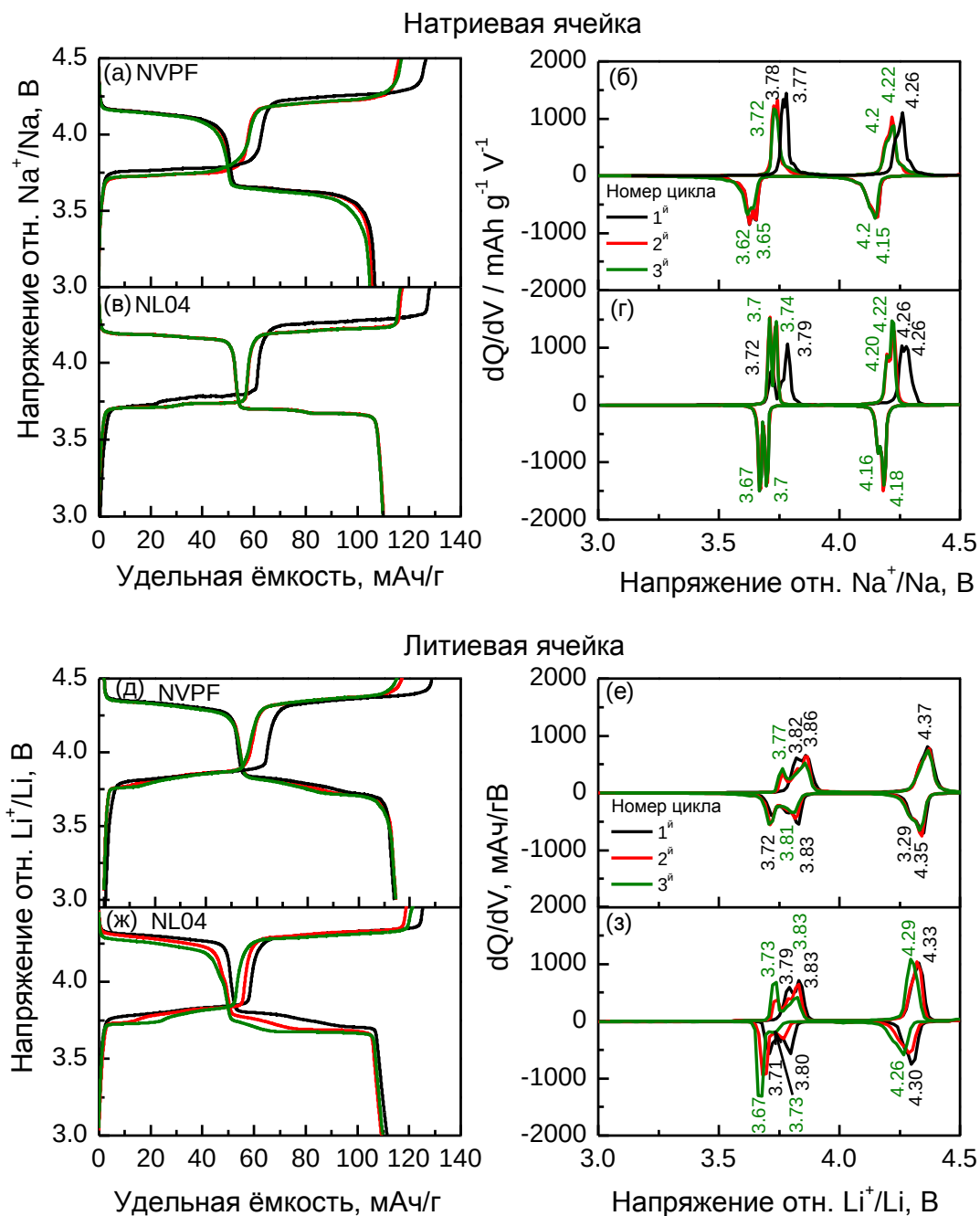


Рисунок 3.34. Профили гальваностатического циклирования и зависимости dQ/dV для образцов NVPF (а, б, д, е) и NL04 (в, г, ж, з) для первых трех циклов при скорости $C/10$ в натриевой (а – г) и литиевой (д – з) ячейках.

Ещё более быстрая смена относительной интенсивности низковольтных пиков наблюдается при циклировании в литиевых ячейках образца NL-IE (рис. 3.35). В данном образце посредством «мягкой химии» была достигнута степень замещения натрия на литий близкая к той, что наблюдается при непосредственном продолжительном электрохимическом Na/Li обмену. Схожесть составов косвенно подтверждается быстрой сменой формы зарядно-

разрядных кривых и положения ОВ пиков на кривых дифференциальной ёмкости: уже на втором цикле наблюдается стабилизация формы кривых, в то время как при циклировании исходного $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ изменения прекращаются не раньше 10^{го} цикла. Наблюдаемый эффект говорит о значительно более быстром переходе образца NL-IE к конечному составу.

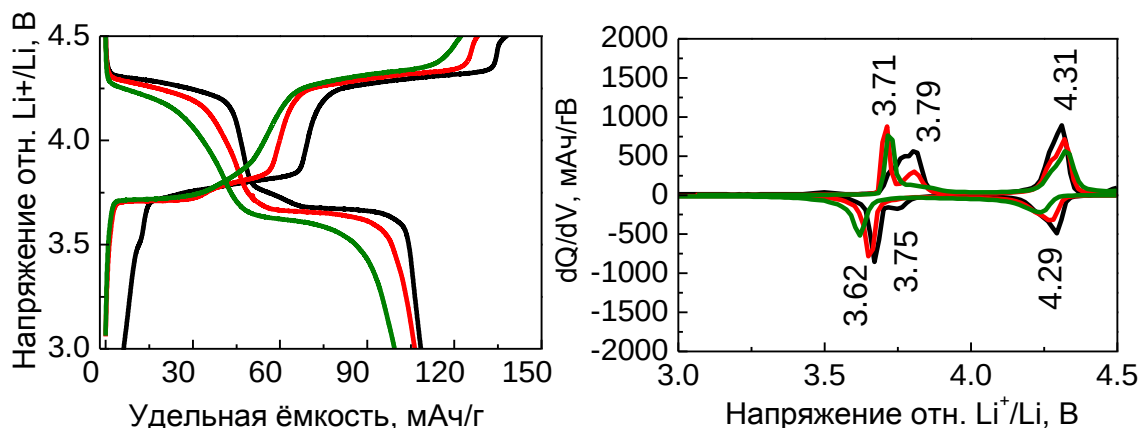


Рисунок 3.35. Профили гальваностатического циклирования (а) и дифференциальные зависимости dQ/dV (б) для образца NL-IE для первых трех циклов при скорости C/10 в литиевой-ячейке.

На рисунке 3.36 показана зависимость удельной разрядной ёмкости от скорости циклирования всех образцов в Na- и Li-ячейках. Для наглядности значения удельной ёмкости при разных скоростях циклирования приведены в таблице 3.10. Хорошо видно, что твердые растворы $\text{Na}_{3-\delta}\text{Li}_\delta\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, полученные твердофазным синтезом, демонстрируют лучшие характеристики при циклировании при высоких скоростях в обоих типах электрохимических ячеек.

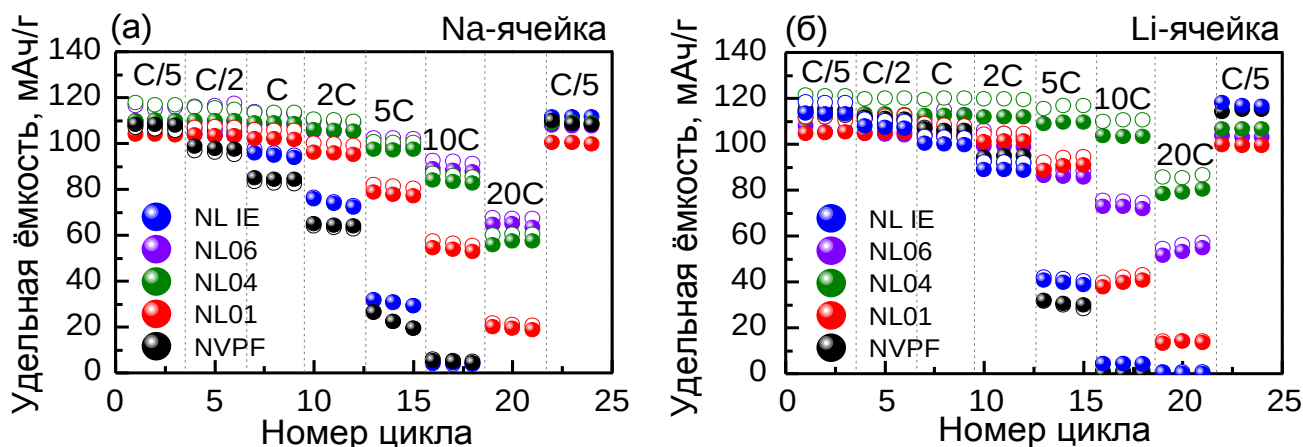


Рисунок 3.36. Зависимости удельной ёмкости от скорости циклирования (от C/5 до 20C) образцов NVPF, NL01, NL04, NL06 и NL-IE при циклировании в натриевых (а) и литиевых электрохимических ячейках (б) в области 3–4.5 В.

Например, при циклировании в натриевой ячейке, когда скорость увеличивается от C/5 до 2C, удельная разрядная ёмкость $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ уменьшается с 108 мАч/г до 65 мАч/г, в то время как циклирование смешанных продуктов твердофазного синтеза приводит к заметному улучшению мощностных характеристик. Так, удельная ёмкость образца $y = 0.1$ (образец NL01) изменяется от 106 мАч/г при C/5 до 96 мАч/г при 2C. При дальнейшем увеличении содержания LiF в исходной реакционной смеси (образцы NL04, NL06) циклирование при высоких скоростях улучшается. Так, при скорости 20C образцы NL01, NL04 и NL06 достигают удельной разрядной ёмкости 20, 58, 65 мАч/г при циклировании в Na-ячейках, и 14, 78, 53 мАч/г в Li-ячейках соответственно, в то время как исходный $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ не проявляет электрохимической активности при этой скорости циклирования.

Таблица 3.10. Удельной разрядная ёмкость (мАч/г) образцов NL01-06 в сравнении с NVPF.

Тип ячейки Образец/Скорость	Натриевая			Литиевая		
	C/5	2C	20C	C/5	2C	20C
NVPF	108	65	0	116	94	0
NL01	106	96	20	105	101	14
NL04	110	106	58	113	112	78
NL06	108	106	65	108	99	53

Интересно, что мощностные характеристики образца NL-IE, полученного химическим Na/Li ионным обменом из $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, сопоставимы с таковыми для чистого $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Принимая во внимание тот факт, что содержание лития в образце NL-IE выше по сравнению с образцами NL, становится ясно, что улучшение мощностных характеристик вряд ли связано со степенью Na/Li замещения. Скорее всего, это связано с образованием проводящих примесных фаз на поверхности частиц $\text{Na}_{3-\delta}\text{Li}_\delta\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Для выяснения причин улучшения мощностных свойств были использованы методы ЦВА и СЭИ.

На рисунке 3.37а приведены кривые ЦВА образца NL04 при разных скоростях развёртки потенциала в натриевой ячейке. Наблюдаются две пары окислительно-восстановительных пиков, соответствующих двум плато на профилях циклирования; их расположение близко к положениям окислительно-восстановительных пиков на дифференциальных кривых.

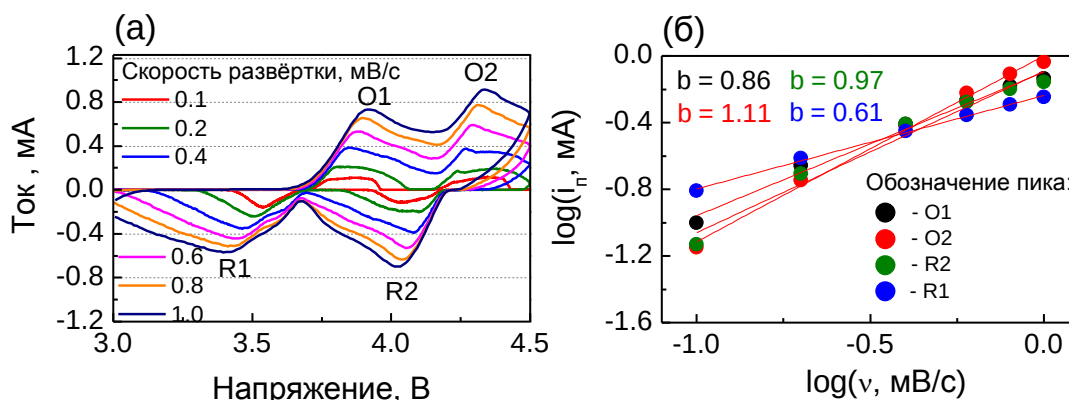


Рисунок 3.37. Кривые ЦВА образца NL04 при различных скоростях развёртки потенциала (а) и зависимость токов пиков от скорости развёртки в логарифмических координатах (б).

С увеличением скорости развёртки, интенсивность пиков постепенно увеличивается, а положение пиков по напряжению несколько смещаются. Ток, генерируемый в ходе электрохимического процесса, может иметь диффузионную природу, если процесс лимитируется диффузией. В отсутствии диффузионных ограничений по переносу заряда ток может иметь ёмкостную природу, если влияние поверхностных явлений достаточно велико. Природу токов можно определить по критерию Семерана b [136], который находят из зависимости токов пиков от скорости развёртки потенциала v (см. глава 2):

$$I_p = a \cdot v^b \quad (3.1)$$

При представлении данной зависимости в логарифмических координатах (Рис. 3.36б) угол наклона прямой будет отражать значение коэффициента b в уравнении. Величина угла наклона для каждого ОВ пика приведена на рисунке 3.37б. Как правило, когда $b = 0.5$, электрохимическая реакция лимитируется диффузией, тогда как при $b = 1.0$ преобладает ёмкостный ток от поверхностных электрохимических процессов (псевдоёмкость и ёмкость ДЭС). Видно, что значение b для всех пиков превышает 0.5, что говорит о снятии диффузионных ограничений по переносу заряда и значительном вкладе ёмкостного тока в общий ток пика. Представив последний в виде суммы ёмкостного и диффузионного токов (см. глава 2), можно разделить вклады от каждого процесса (рисунок 3.38). Видно, что уже при скорости развёртки потенциала 0.1 мВ/с, наблюдается значительный вклад ёмкостного тока.

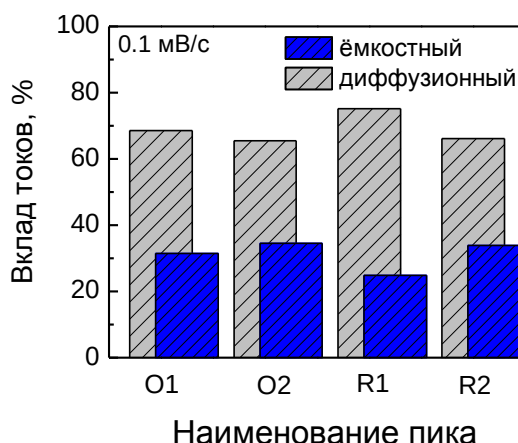


Рисунок 3.38. Вклады ёмкостного и диффузионного токов в общие токи пиков при скорости развёртки потенциала 0.1 мВ/с.

Впервые подобный эффект был обнаружен авторами работы [69] на композиционном катодном материале, состоящем из наночастиц $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ в пористом графене. Подобное поведение было объяснено авторами значительным вкладом псевдоёмкости, что обеспечивало достижение высоких значений удельной ёмкости в ходе циклирования при высоких скоростях. Аналогичным образом авторы [136] объяснили улучшенное накопление энергии в гибридных материалах на основе сплава FeCoNi. Ёмкостные эффекты тесно связаны с удельной поверхностью и электронной проводимостью электродных материалов [69]. Известно, что ионная проводимость $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ значительно превышает электронную составляющую. Повышением электронной проводимости можно объяснить снятие ограничений по переносу заряда и преобладание ёмкостных токов при высоких скоростях развёртки потенциала (~ 1 мВ/с).

На рисунке 3.39 приведены графики Боде частотной зависимости проводимости образцов NVPF и NL01-06 в логарифмических координатах. Измерения проводили методом импедансной спектроскопии на таблетках с серебряными электродами при комнатной температуре.

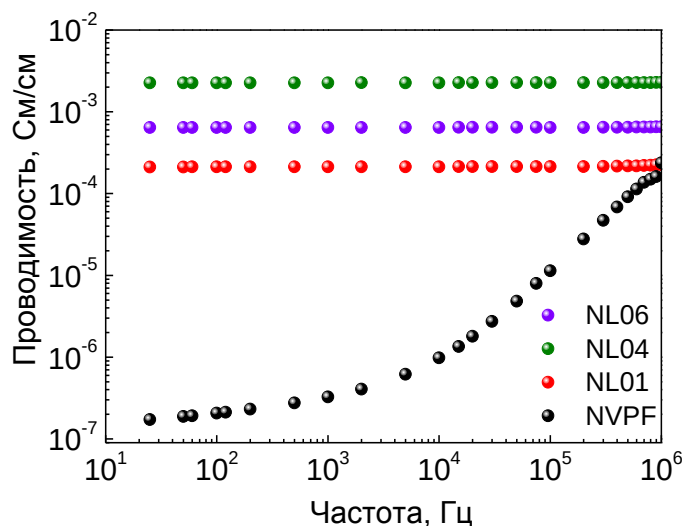


Рисунок 3.39. Частотная зависимость проводимости образцов NVPF и NL01-06 в логарифмических координатах.

Для образцов NL01-06, модифицированных литием в процессе твердофазной реакции, значение проводимости не меняется с изменением частоты измерения. Такое поведение характерно для материалов, в которых вклад электронной проводимости в общее значение σ преобладает над ионной проводимостью. Частотная зависимость проводимости образца $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ является характерной для материалов с ионной проводимостью и соответствует наличию годографа при построении спектра импеданса в координатах Найквиста. Плато на кривых в области низких частот можно отнести к проводимости на постоянном токе σ_{dc} . Значительное увеличение σ_{dc} (более чем на 4 порядка) для образцов NL01-06 по сравнению с $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ коррелирует с их значительно более высокими мощностными характеристиками (циклирование при высоких скоростях), а отсутствие частотной зависимости проводимости указывает на значительное повышение электронной составляющей проводимости в полученных композиционных катодных материалах.

Температурные зависимости электропроводности, полученные из данных импедансной спектроскопии в диапазоне 24–350 °C, представлены на рисунке 3.40. Видно, что проводимость образцов NL01, NL04 и NL06 заметно превышает проводимость $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и NL-IE, и эта разница более выражена при низких температурах ($T < 80^\circ\text{C}$). Максимальное значение проводимости наблюдается для образца NL06 и достигает $\sim 5 \cdot 10^{-1}$ См/см при 350 °C. Видно, что наклон прямой, описывающей зависимость логарифма проводимости от температуры для образцов NVPF и NL-IE, больше, чем для образцов NL01-06, что указывает на меньшее значение энергии активации проводимости последних.

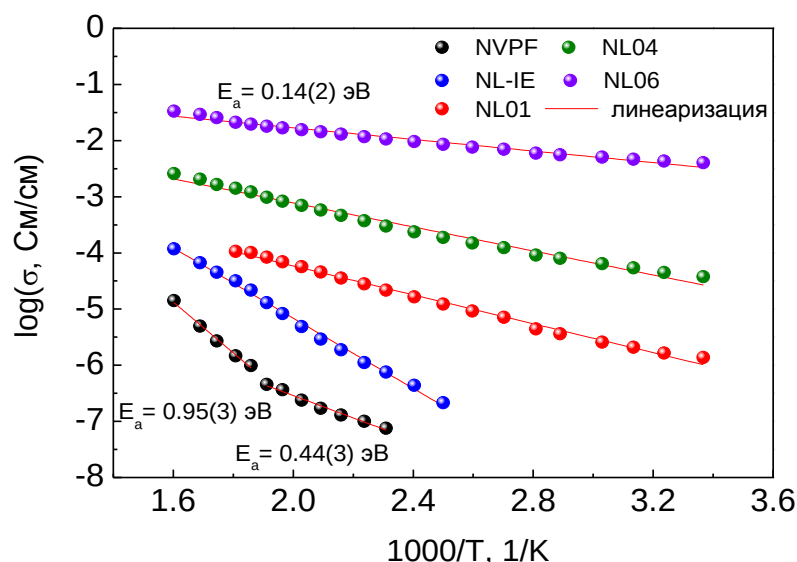


Рисунок 3.40. Температурная зависимость электропроводности, полученная из данных импедансной спектроскопии образцов NVPF, NL-IE и NL01-06 в области 24–350°C.

Значения энергии активации E_a были рассчитаны по уравнению Аррениуса:

$$\sigma \cdot T = A \cdot \exp(-E_a/kT) \quad (3.2)$$

E_a определяли из коэффициента наклона прямой ($-E_a/k$), полученной из построения температурной зависимости σ в логарифмических координатах $\ln(\sigma \cdot T) - 1/T$, где k – константа Больцмана, T – абсолютная температура. Для образцов NVPF и NL-IE энергия активации составляет 0.95 ± 0.03 эВ и 0.66 ± 0.01 эВ соответственно, в то время как для образцов NL01, NL04 и NL06 значения E_a намного ниже: 0.30 ± 0.01 эВ, 0.25 ± 0.01 эВ и 0.14 ± 0.02 эВ соответственно. Среднее значение E_a образцов NVPF и NL-IE близко к энергии активации ионной проводимости, определённой ранее для фторид-фосфата ванадия(III)-натрия в работах [67, 115]. С другой стороны, низкие значения энергии активации для образцов NL01-06 указывают на значительный вклад электронной проводимости в общую электропроводность.

Значительные изменения проводящих свойств композиционных катодных материалов NL01-06 по сравнению со свойствами чистого $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и смешанного $\text{Na}_{2.54}\text{Li}_{0.46}\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, полученного химическим ионным обменом, могут быть объяснены присутствием в них примесной фазы V_2O_3 , обладающей металлическим характером проводимости выше 150 К. Поверхностное покрытие, состоящее из электропроводящего углерода и V_2O_3 , образованное *in situ* в ходе синтеза, улучшает общую электронную проводимость композиционного катодного материала посредством образования перколяционной электропроводящей сетки между частицами $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [170]. Это предположение подтверждается ещё и наличием корреляции между содержанием примеси V_2O_3 в образцах (таблица 3.9) и ростом проводимости материалов.

Для проверки настоящей гипотезы был проведен синтез $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ с добавлением в реакционную смесь ванадата аммония с целью получения V_2O_3 *in situ* во время синтеза по следующей реакции: $3\text{NaF} + 2\text{VPO}_4 + (\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{C}) \rightarrow \text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3 @ \text{V}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$. Количество NH_4VO_3 рассчитывали таким образом, чтобы после его разложения массовое содержание V_2O_3 в продукте соответствовало 3 мас.%. Для восстановления V^{+5} до V^{+3} в реакционную смесь добавляли стехиометрическое количество углерода. Дифрактограмма полученного продукта после уточнения структуры и количественного фазового анализа методом Ритвельда приведена на рисунке 3.41.

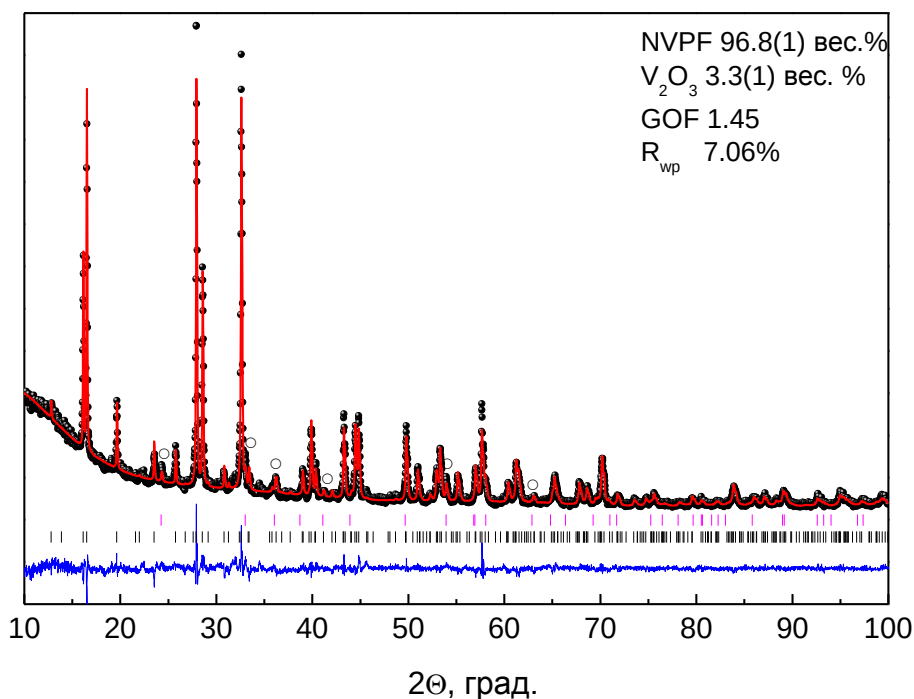


Рисунок 3.41. Дифрактограмма образца $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3 @ \text{V}_2\text{O}_3$ после полнопрофильного анализа методом Ритвельда.

Основные рефлексы на данной дифрактограмме соответствуют $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ с параметрами $a = b = 9.0388(2) \text{ \AA}$, $c = 10.7417(3) \text{ \AA}$. Присутствуют также рефлексы оксида ванадия (III). Массовое содержание V_2O_3 в конечном продукте, оцененное из количественного фазового анализа, соответствует теоретическому значению.

Проводимость и результаты циклирования $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3 @ \text{V}_2\text{O}_3$ при высоких скоростях в натриевой электрохимической ячейке приведены на рисунке 3.42. Обратимая разрядная ёмкость составила 104 мАч/г при скорости C/5, а при увеличении скорости в десять раз падения ёмкости не наблюдается. Незначительное падение ёмкости до 99 мАч/г наблюдается только после увеличения скорости в 25 раз (до 5C); более того, даже при скорости циклирования 40C, что соответствует разряду ячейки за 1.5 минуты, достигается обратимая ёмкость 35 мАч/г.

Измерение проводимости методом импедансной спектроскопии при комнатной температуре показало воспроизведение результата, наблюдаемого ранее для образцов NL01-06, а именно отсутствие частотной зависимости проводимости и преобладание электронной проводимости над ионной. Более того, значение $\sigma_{dc} = 3.4 \cdot 10^{-3}$ См/см для $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3@V_2\text{O}_3$ близко к значению $\sigma_{dc} = 2.3 \cdot 10^{-3}$ См/см для образца NL06.

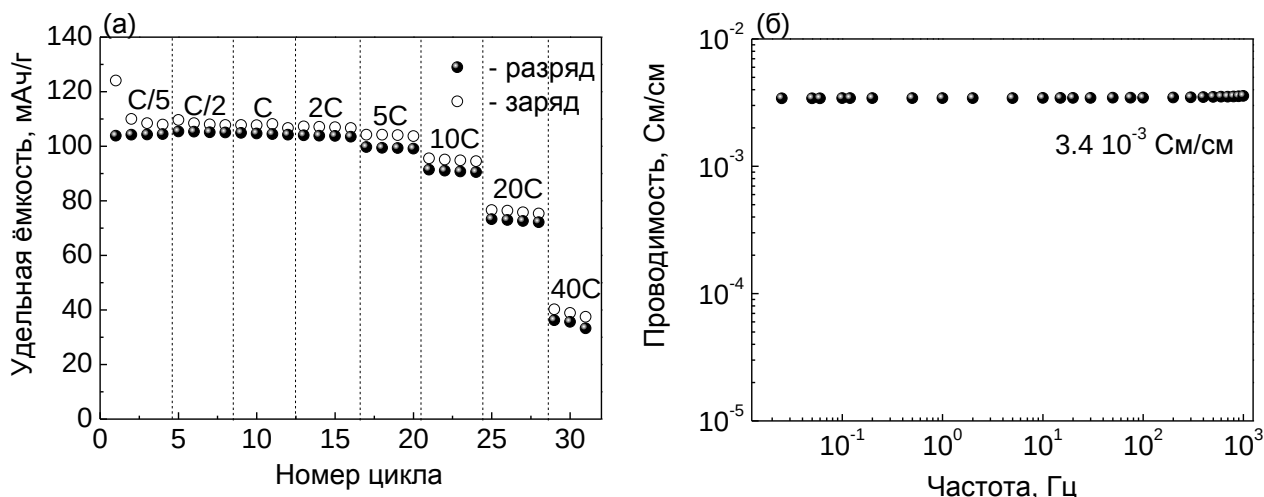


Рисунок 3.42. Зависимость удельной ёмкости от скорости циклирования (от C/5 до 40C) $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3@V_2\text{O}_3$ при циклировании в натриевой ячейке в области 3–4.5 В (а) и график Боде для проводимости в логарифмических координатах (б).

Таким образом, образование V_2O_3 в ходе синтеза способствует повышению электронной проводимости композиционного материала на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. По всей вероятности, наличие остаточного углерода совместно с V_2O_3 действительно приводит к образованию электропроводящей матрицы и, как следствие, заметному улучшению мощностных характеристик катодного материала.

Заключение к разделу 3.3.

Образцы $\text{Na}_{3-\delta}\text{Li}_\delta\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ с тетрагональной структурой (*S.G.P4₂/mnm*) были получены методом механически стимулированного твердофазного синтеза и химическим ионным Na/Li обменом. Было показано, что заметное замещение натрия на литий происходит только в случае синтеза методом «мягкой химии», позволяющим получать метастабильные фазы, при этом около 16 мол.% натрия замещается на литий при сохранении структуры предшественника. Степень Na/Li замещения в образцах, полученных твердофазным синтезом, очень мала и не превышает 2.3 мол.%, что приблизительно соответствует составу $\text{Na}_{2.93}\text{Li}_{0.07}\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Твердофазная реакция сопровождается образованием поверхностных примесных фаз, в том числе V_2O_3 . Таким образом, был сделан вывод, что твёрдые растворы $\text{Na}_{3-\delta}\text{Li}_\delta\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ являются термодинамически неустойчивыми [171].

Было показано, что присутствие V_2O_3 с высокой электронной проводимостью в составе углеродной матрицы способствует значительному увеличению электронной проводимости композиционных катодных материалов. Общая электропроводность повышается на 4 порядка и значительно снижается энергия активации проводимости в сравнении с чистым $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, что позволяет достигать высоких значений удельной ёмкости в ходе циклирования при высоких скоростях. С помощью метода ЦВА было показано, что при циклировании $Na_{3-\delta}Li_\delta V_2(PO_4)_2F_3/V_2O_3$ при высоких скоростях снимаются диффузионные ограничения по переносу заряда и наблюдается значительный вклад ёмкостных токов в общий генерируемый в ячейке ток. Это может быть следствием удачного дизайна материалов, включающего в себя образование субмикронных частиц материала катода, и наличие электропроводящего покрытия из углерода и V_2O_3 , образующего электропроводящую матрицу между частицами катодного материала [171].

3.4 Модифицирование $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ионами Al^{3+} , Fe^{3+} , La^{3+}

3.4.1 Синтез и кристаллическая структура

Допирование или катионное замещение является распространённым подходом, применяемым к электродным материалам для улучшения их электрохимических характеристик. Оно может приводить к различным эффектам, в том числе увеличение размера диффузионных каналов и образование структурных дефектов, оказывающих положительное влияние на скорость диффузии ионов щелочных металлов и ионную проводимость материала, или изменение электронной структуры, что влияет на электронную проводимость материала. Известно, что гомовалентное допирование является энергетически более выгодным [116], чем гетеровалентное, поэтому в рамках данной работы для замещения ионов V^{3+} ($r = 0.640 \text{ \AA}$) были выбраны только ионы трёхвалентных *p*- и *d*-металлов: Al^{3+} ($r = 0.535 \text{ \AA}$), Fe^{3+} ($r = 0.645 \text{ \AA}$) и La^{3+} ($r = 1.032 \text{ \AA}$).

На рис. 3.43 приведены дифрактограммы предполагаемых твёрдых растворов $\text{Na}_3\text{V}_{0.95}\text{M}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{La}$; образцы Al05, Fe05 и La05 соответственно), полученных механически стимулированным твердофазным синтезом. Образцы Al05 и Fe05 являются однофазными, на их дифрактограммах отсутствуют рефлексы примесных фаз, в то время как образец La05 содержит значительное количество примесей, таких как LaPO_4 [PDF 00-035-0731], Na_3VF_6 [PDF 00-029-1286] и Na_3PO_4 (кубическую [PDF 01-031-1323] и тетрагональную [PDF 01-072-7303] модификации).

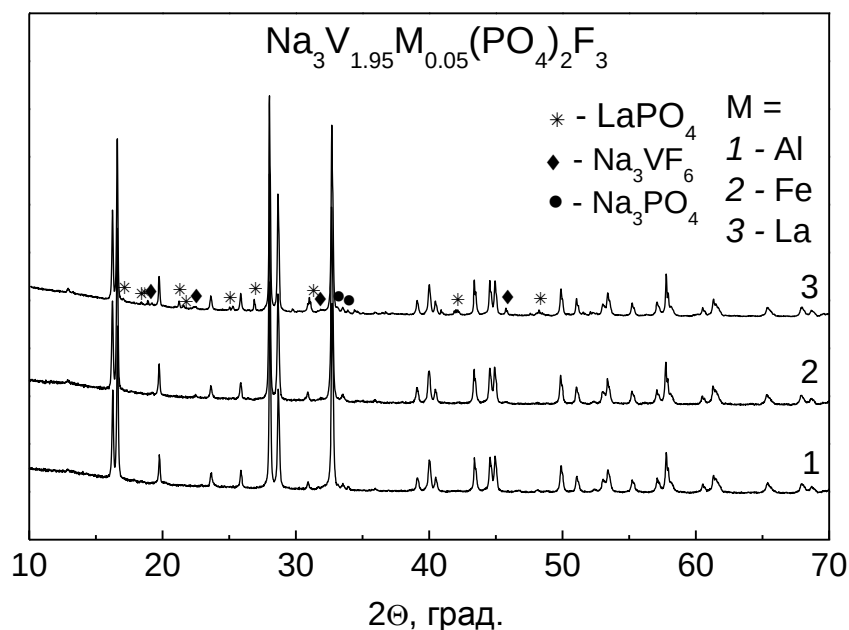


Рисунок 3.43. Дифрактограммы продуктов твердофазного синтеза $\text{Na}_3\text{V}_{0.95}\text{M}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{La}$).

Дифрактограммы индицируются в тетрагональной сингонии с пространственной группой $P4_2/mnm$ и соответствуют $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Параметры элементарной ячейки и фазовый состав образцов, полученные из полнопрофильного анализа методом Ритвельда, приведены в таблице 3.11. Для образца Al05 параметры несколько ниже, чем для остальных образцов, что может быть объяснено меньшим радиусом ионов Al^{3+} по сравнению с ионами V^{3+} , хотя различие очень мало. Параметры элементарной ячейки образца Fe05 совпадают с параметрами незамещённого NVPF, что неудивительно, учитывая, что ионные радиусы V^{3+} и Fe^{3+} практически равны. Несмотря на близкие параметры, отсутствие каких-либо алюминий- или железосодержащих примесей может косвенно свидетельствовать об успешном введении соответствующих ионов в структуру $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

С другой стороны, разница между ионными радиусами La^{3+} и V^{3+} значительна, а параметры образца La05 не отличаются от параметров незамещённого $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Принимая во внимание присутствие примесной фазы LaPO_4 в образце и её рассчитанное содержание (см. таблицу 3.11), которое совпадает с добавленным в реакционную смесь LaPO_4 , становится ясно, что замещение ванадия на лантан не произошло. Причиной, вероятно, является значительно больший ионный радиус La^{3+} по сравнению с ионами V^{3+} , хотя ранее было показано успешное замещение ванадия на Y^{3+} ($r = 0.9 \text{ \AA}$) в структуре $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [122]. Таким образом, добавленный к реагентам LaPO_4 не вступил в реакцию, что в итоге привело к увеличению соотношения NaF/VPO_4 и образованию других натрий-содержащих примесных фаз, причём их качественный состав близок к наблюдаемому ранее при увеличении содержания NaF в реакционной смеси (рис. 3.15).

Таблица 3.11. Параметры элементарной ячейки и содержание примесей в $\text{Na}_3\text{V}_{0.95}\text{M}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, полученные из уточнения структуры методом Ритвельда.

Образец	NVPF	Al05	Fe05	La05
$a, \text{ \AA}$	9.0393(1)	9.0373(1)	9.0403(1)	9.0394(2)
$c, \text{ \AA}$	10.7520(2)	10.7577(2)	10.7466(2)	10.7497(2)
$V, \text{ \AA}^3$	878.54(2)	877.80(3)	878.29(3)	878.37(4)
LaPO_4 , вес. %	-	-	-	2.4(1)
Na_3VF_6 , вес. %	-	-	-	2.2(2)
Na_3PO_4 (общ.), вес. %	-	-	-	2.0(2)

Анализ длин связей не показал наличия в образцах заметного искажения структурных полиэдров, вызванного катионным замещением: все длины связей соответствуют исходному $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

3.4.2 Морфология и элементный состав

На рисунке 3.44 представлены микрофотографии СЭМ образцов $\text{Na}_3\text{V}_{0.95}\text{M}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ при одинаковом увеличении. Образцы обладают схожей морфологией: присутствуют крупные частицы микронных размеров и значительно более мелкие частицы размером порядка 200-500 нм, равномерно распределённые по всему объёму порошка.

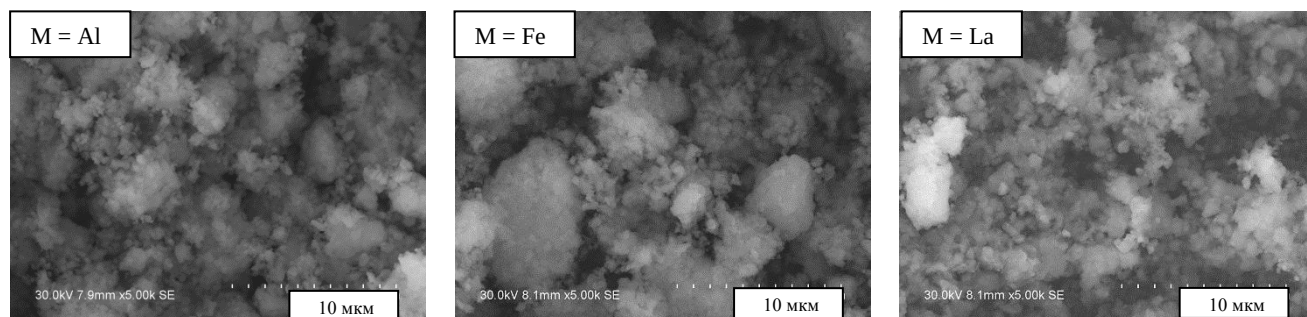


Рисунок 3.44. Микрофотографии СЭМ образцов $\text{Na}_3\text{V}_{0.95}\text{M}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (M = Al, Fe, La).

Исследовано пространственное распределение элементов в образцах чистого $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и модифицированного La05. Как следует из рисунка 3.45, натрий, ванадий и фосфор равномерно распределены в обоих образцах. В то же время, LaPO_4 образует отдельные кристаллиты со средним размером частиц около 200–300 нм, которые распределены случайным образом между частицами $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

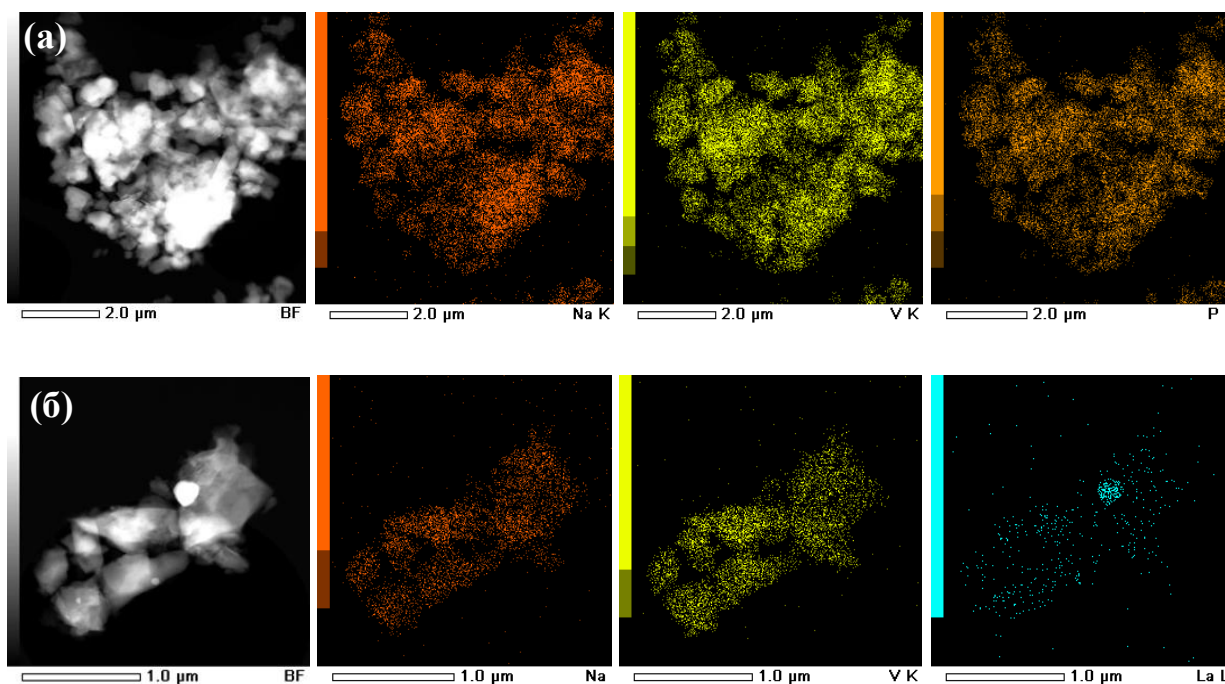


Рисунок 3.45. Карты распределения элементов в образцах исходного $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (a) и La05(b).

3.4.3 Локальная структура

Для изучения распределения ионов Fe^{3+} в структуре $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ использовали спектроскопию ядерного гамма-резонанса (ЯГР). Спектр ЯГР образца Fe05, записанный при комнатной температуре, приведён на рисунке 3.46. Экспериментальные данные хорошо аппроксимируются одним симметричным дублетом. При этом дополнительных линий не наблюдается. Низкая интенсивность спектра свидетельствует о малом количестве железа в образце. Значение химического сдвига и квадрупольного расщепления равны 0.41 мм/с и 0.63 мм/с соответственно. Данные значения характерны для ионов железа в степени окисления +3, находящихся в октаэдрическом окружении.

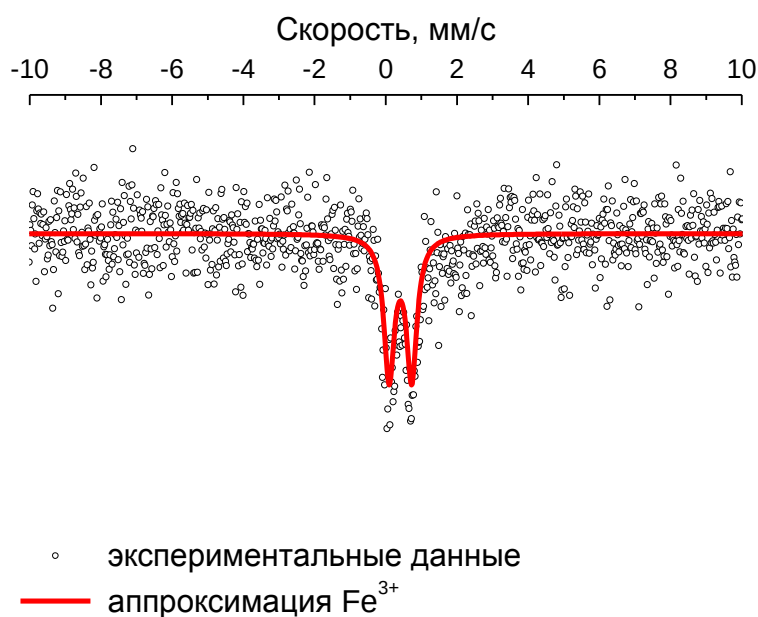


Рисунок 3.46. Спектр ЯГР твёрдого раствора $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (образец Fe05).

Исходя из литературных данных, химический сдвиг для ионов Fe^{3+} в октаэдрическом окружении наблюдается в диапазоне 0.3-0.5 мм/с, в то время как для тетраэдрического окружения диапазон сдвигается ближе к нулю 0.13-0.3 мм/с [172]. Учитывая, что в качестве источника железа был использован FePO_4 , в котором ионы железа находятся в тетраэдрах FeO_4 , симметричный дублет на настоящем спектре подтверждает успешное замещение ванадия ионами железа в позициях $8j$ с октаэдрическим окружением в структуре $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

3.4.4 Проводящие и электрохимические свойства

Проводящие свойства $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ после модифицирования ионами Al^{3+} , Fe^{3+} и La^{3+} изучали методом импедансной спектроскопии. Измерения проводили на таблетках с

блокирующими серебряными электродами в частотном диапазоне $25 - 1 \cdot 10^6$ Гц. Полученные годографы импеданса приведены на рисунке 3.47 в координатах Найквиста. Из данных зависимостей можно извлечь значение общего сопротивления (проводимости) образцов, которое для поликристаллических материалов складывается из объёмного сопротивления зёрен и сопротивления границ зёрен. При наличии на спектрах импеданса нескольких полуокружностей удаётся определить значения каждой составляющей. В данном случае для образцов Al05, Fe05, La05 наблюдается только одна полуокружность, которая описывается эквивалентной схемой, приведённой на вставке рисунка 3.47. Годограф импеданса $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, по-видимому, состоит из двух сильно перекрывающихся полуокружностей, для описания которого лучше подходит схема, состоящая из последовательно соединённых двух параллельных цепочек R_1C_1 и R_2C_2 . Первая часть (R_1C_1) соответствует объёмному сопротивлению и ёмкости отдельных зёрен (кристаллитов) поликристаллических образцов, вторая часть (R_2C_2) относится к сопротивлению и ёмкости границ зёрен.

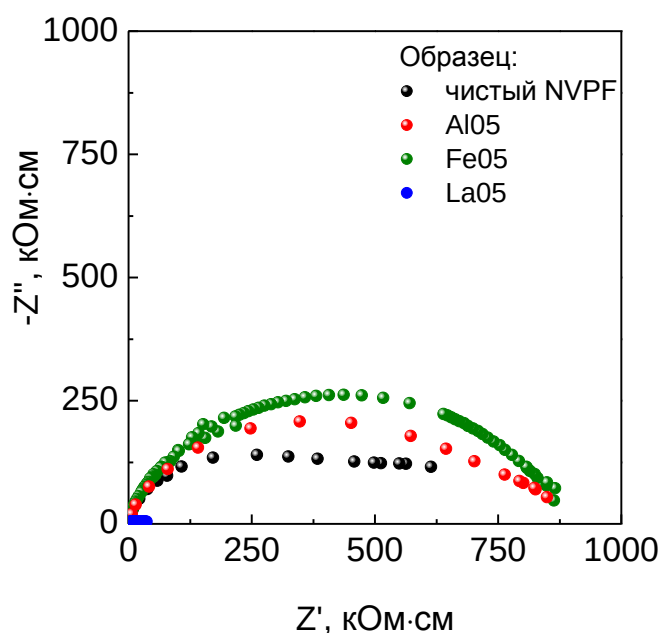


Рисунок 3.47. Годографы электрохимического импеданса в координатах Найквиста для образцов $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (чёрный), Al05 (красный), Fe05 (зелёный), La05 (синий).

Однако ввиду невозможности точного разделения составляющих для всех образцов удаётся извлечь только величину общего электрического сопротивления, определяемую в точке пересечения полуокружности оси Z' . Было также определено значение ёмкостного параметра C в максимуме полуокружностей по уравнению: $C = 1/R\omega_{\max}$. Полученные значения приведены в таблице 3.12. Значения ёмкостного параметра находятся в диапазоне, характерном для границ зёрен [138], что говорит о доминирующем вкладе этой составляющей в общее сопротивление

поликристаллического образца. Необходимо также отметить, что электрическое сопротивление образца La05 значительно ниже остальных образцов, что говорит о его лучшей проводимости. Такое поведение, однако, является необычным, поскольку по результатам РФА и уточнения структуры ионы La^{3+} не встраиваются в структуру $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. С другой стороны, частичное замещение ионов V^{3+} на ионы Al^{3+} и Fe^{3+} не привело к увеличению электрической проводимости материала.

Таблица 3.12. Значения комплексного сопротивления модифицированных NVPF.

Образец	NVPF	Al05	Fe05	La05
Сопротивление, $\text{кОм}\cdot\text{см}$	611	830	890	18
Ёмкость, Ф	$8\cdot 10^{-10}$	$1.2\cdot 10^{-10}$	$3.2\cdot 10^{-10}$	$4\cdot 10^{-10}$

Значительное увеличение электропроводности образца La05 вероятно связано с поверхностными явлениями, что дополнительно подтверждается значением ёмкостного параметра, остающегося в диапазоне, характерном для границ зёрен (Табл. 3.12). В литературе известны случаи, когда непреднамеренное образование поверхностных фаз оказывало значительное влияние на проводящие свойства катодного материала, например, при попытке допировать LiFePO_4 супервалентными катионами, такими как Zr^{4+} [173] и Nb^{5+} [174]. В обоих случаях наблюдалось увеличение проводимости катодного материала на 4-7 порядков даже при введении незначительных количеств (~ 1 мол. %) катионов-допантов. Авторы пришли к выводу, что причиной увеличения электропроводности является именно образование в ходе синтеза примесных фаз, таких как Fe_3P и остаточного углерода, создающих электропроводящую перколяционную сеть.

Наблюдаемые в образце La05 примесные фазы имеют такой же качественный состав (за исключением LaPO_4), что и для образцов с соотношением $\text{NaF}/\text{VPO}_4 > 1.5$ в реакционной смеси (рис. 3.48а). На рисунке 3.48б приведено сравнение годографов импеданса в координатах Найквиста образцов La05 и $\text{NaF}/\text{VPO}_4 = 1.75$ (образец $\text{N}_{1.75}\text{VPF}_{1.75}$). Оба спектра имеют одинаковую форму полуокружности, которая хорошо аппроксимируется одной RC цепочкой. Можно видеть, что общее сопротивление для обоих образцов имеет один и тот же порядок величины ($1.5\cdot 10^4$ Ом·см для $\text{N}_{1.75}\text{VPF}_{1.75}$ и $1.9\cdot 10^4$ Ом·см для La05), что намного ниже, чем у исходного $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.

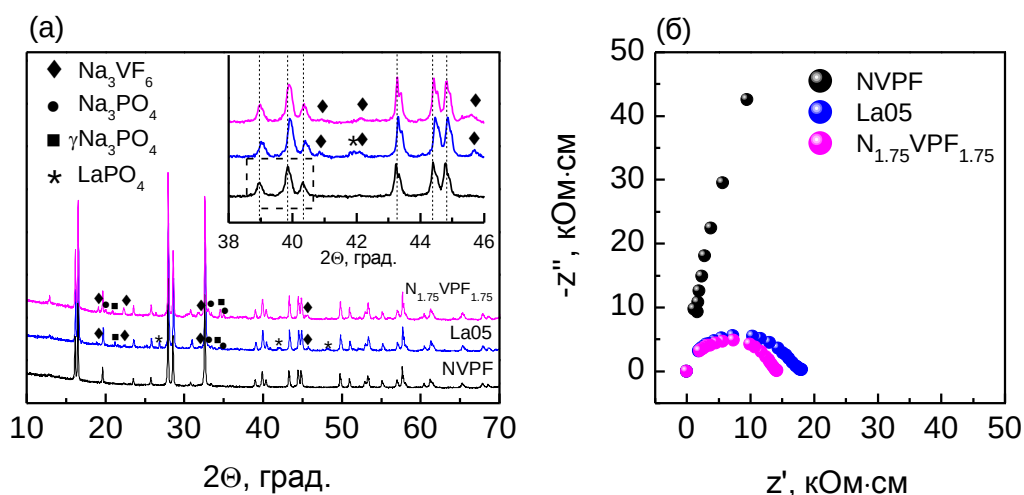


Рисунок 3.48. Дифрактограммы (а) и годографы(б) электрохимического импеданса в координатах Найквиста образцов однофазного $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (черный), La05 (синий) и $\text{N}_{1.75}\text{VPF}_{1.75}$ (розовый).

Схожесть спектров электрохимического импеданса подтверждает предположение, что увеличение электропроводности образца La05 связано с образованием проводящих примесных фаз, вызванным отклонением состава реакционной смеси от стехиометрии за счет введения LaPO_4 . Среди идентифицированных примесей можно выделить Na_3VF_6 , обладающую, по литературным данным, высокой электронной проводимостью [175] и, таким образом, способную значительно увеличивать электропроводность полученного композиционного материала. Более того, нами было установлено, что добавление исключительно LaPO_4 к катодному материалу не приводит к подобному эффекту.

На рисунке 3.49 приведены графики зависимости удельной электрохимической ёмкости от скорости циклирования всех модифицированных образцов в натриевых (а) и литиевых (б) электрохимических ячейках. Видно, разрядная ёмкость модифицированных образцов при скорости $C/5$ несколько ниже, чем ёмкость чистого $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, что может быть обусловлено наличием примесей (в случае La05 , $\text{N}_{1.75}\text{VPF}_{1.75}$) и уменьшением концентрации активного d -металла - ванадия (в случае Al05 , Fe05), принимающего участие в окислительно-восстановительной реакции. Замещение ионов V^{3+} в структуре $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ионами Al^{3+} и Fe^{3+} не приводит к заметным улучшениям электрохимических свойств катодного материала при циклировании при высоких скоростях. Введение катионов-допантов не влияет на форму наблюдаемых кривых циклирования, однако за счет повышения общего сопротивления материала достигаются меньшие значения удельной разрядной ёмкости в ходе циклирования при высоких скоростях. Таким образом, гомовалентное допирование ионами железа и алюминия не приводит к улучшению электрохимических свойств $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. С другой стороны, для образцов La05 и $\text{N}_{1.75}\text{VPF}_{1.75}$ при высоких скоростях достигаются большие значения удельной ёмкости по сравнению с чистым $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Когда скорость

циклирования увеличивается до 1C, удельная разрядная ёмкость La05 составляет 92 мАч/г в натриевой ячейке и 103 мАч/г – в литиевой. При скорости 5C материал показывает ёмкость 41 мАч/г и 77 мАч/г при циклировании в натриевой и литиевой ячейках соответственно. Для сравнения, удельная разрядная ёмкость чистого $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ составляет 85 мАч/г в Na-ячейке и 106 мАч/г в Li-ячейке при 1C; а при 5C – 21 мАч/г и 32 мАч/г соответственно. Такое улучшение циклируемости при высоких скоростях согласуется с более высокой электропроводностью данных образцов, вызванной наличием поверхностных фаз с высокой электронной проводимостью.

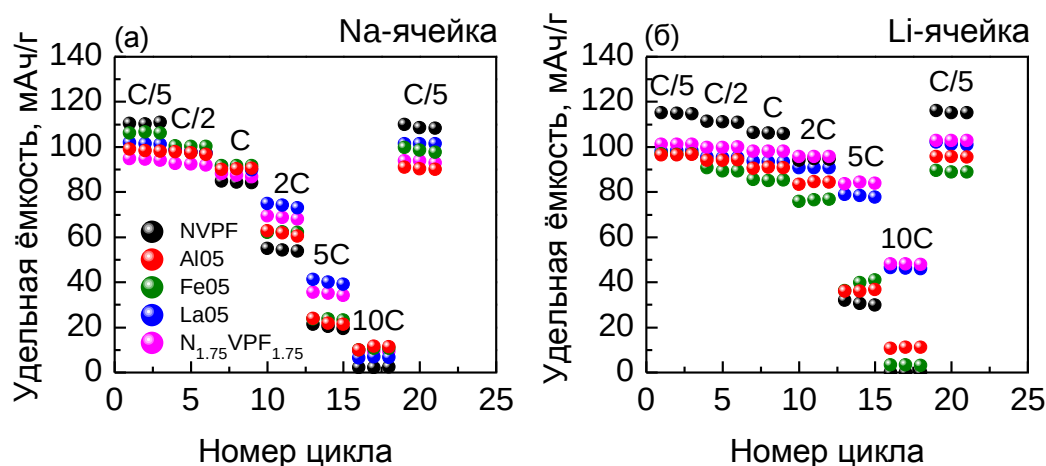


Рисунок 3.49. Графики зависимости удельной ёмкости от скорости циклирования (от C/5 до 10C) образцов NVPF, Al05, Fe05, La05 и $\text{N}_{1.75}\text{VPF}_{1.75}$ при циклировании (а) в натриевых и (б) в литиевых ячейках в диапазоне 3.0–4.5 В.

Интересно, что этот эффект более выражен при циклировании в литиевой ячейке, когда после первого заряда образуется смешанный Li^+/Na^+ электролит. Это явление может указывать на улучшение кинетики за счет смешанной интеркаляции ионов Li^+ и Na^+ . Авторы [176] показали, что для щелочных ионов разного размера изменение энергии реакции интеркаляции/деинтеркаляции в AVPO_4F может быть связано с разным вкладом десольватации ионов, с одной стороны, и перехода ионов через межфазную границу электрод-электролит с другой. Поскольку ионный радиус ионов Li^+ меньше, чем у ионов Na^+ , они имеют более высокую энергию десольватации, но в то же время могут легче диффундировать через межфазную границу электрод-электролит и в структуре катодного материала. Таким образом, улучшение скорости совместной (де)интеркаляции Na/Li в смешанном электролите может быть объяснено конкурентным эффектом энергии десольватации и скорости диффузии ионов.

Заключение к разделу 3.4.

С помощью механически стимулированного твердофазного синтеза были получены образцы $\text{Na}_3\text{V}_{0.95}\text{M}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, где $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{La}$. Однофазные продукты образуются только в случае Al и Fe , что косвенно указывает на успешное замещение ванадия ионами алюминия и железа. Параметры решётки полученных допированных соединений близки к параметрам исходного $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ввиду близких ионных радиусов допантов и V^{3+} . Методом спектроскопии ЯГР показано, что ионы железа в $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ находятся в степени окисления +3 в октаэдрическом окружении, характерном для $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, что доказывает наличие катионного замещения. При этом допирование не оказывает значимого положительного влияния на проводящие и электрохимические свойства полученных катодных материалов [177].

При использовании La^{3+} в качестве иона-допанта наблюдается выделение фосфата лантана в виде отдельной кристаллической фазы и образование других примесей. Основной кристаллической фазой является $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, причем параметры кристаллической решётки совпадают с немодифицированным $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, что, учитывая значительную разницу ионных радиусов La^{3+} и V^{3+} , указывает на маловероятность реализации такого катионного замещения. С другой стороны, модифицированные La^{3+} образцы показывают улучшенную электропроводность и циклируемость при высоких скоростях. Установлено, что положительный эффект вызван наличием примесных фаз Na_3PO_4 и Na_3VF_6 , обладающих высокой ионной и электронной проводимостью. Данные примесные фазы образуются при превышении стехиометрического соотношения $\text{NaF}/\text{VPO}_4 > 1.5$. Таким образом, было показано, что в данной системе посредством варьирования стехиометрии реакционной смеси можно получать композиционные катодные материалы с улучшенными электрохимическими характеристиками за счёт проводящих поверхностных примесных фаз, образующихся *in situ* в ходе синтеза [178].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны методики твердофазного синтеза $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и NaVPO_4F с применением механической активации. Показано, что в случае фосфата $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ оптимальным является одностадийный процесс, а в случае фторид-фосфата $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ – двухстадийный. При варьировании исходного соотношения реагентов NaF/VPO_4 основным продуктом является $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (пр. гр. $P4_2/mnm$). Соединение NaVPO_4F (пр. гр. $C2/c$) является метастабильным и в условиях твердофазного синтеза может быть получено только путем закалки;

2. Проведён анализ кристаллической, локальной структуры и морфологии $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и NaVPO_4F . Установлено, что во фторид-фосфате $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ионы ванадия находятся в степени окисления +3, и образования смешанно-валентных продуктов $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$ ($0 < x \leq 2$) не происходит;

3. Изучены электрохимические свойства $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ как в натриевых, так и в литиевых электрохимических ячейках. Показано, что циклирование в литиевой ячейке происходит с одновременным участием ионов Na^+ и Li^+ ;

4. Проведены сравнительные исследования продуктов электрохимического и химического Na/Li ионного обмена в $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Установлено, что обмен протекает в ограниченном интервале концентраций: в случае $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в обмене участвует 66 мол. % ионов натрия, а в случае $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ – лишь 16 мол. %, при этом изменения симметрии кристаллической решетки предшественника не происходит;

5. Исследовано влияние гомовалентного катионного замещения натрия и ванадия в $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ионами Li^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} , La^{3+} на его проводящие и электрохимические свойства. Показано, что степень замещения Na^+ на Li^+ при твердофазном синтезе значительно ниже наблюдаемой при химическом и электрохимическом ионном обмене, а замещение V^{3+} на ионы La^{3+} не происходит; в обоих случаях введение ионов-допантов сопровождается выделением примесных фаз с высокой электронной проводимостью, что позволяет получить композиционные материалы на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ с улучшенными электрохимическими свойствами;

6. Разработан способ получения композиционных катодных материалов с улучшенными мощностными характеристиками на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, внедренного в электронопроводящую матрицу углерода с V_2O_3 , образованную *in situ* в ходе синтеза;

7. Показана возможность использования $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в качестве электродных материалов в полных смешанно-ионных электрохимических ячейках с противоэлектродами на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, графита.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ЛИА – литий-ионный аккумулятор

НИА – натрий-ионный аккумулятор

МИА – металл-ионный аккумулятор

КПУ – кубическая плотнейшая упаковка

ГПУ – гексагональная плотнейшая упаковка

МА – механическая активация

ЭК – этиленкарбонат

ДМК – диметилкарбонат

ПК – пропиленкарбонат

СВЭ – стандартный водородный электрод

НРЦ – напряжение разомкнутой цепи

СЭИ – спектроскопия электрохимического импеданса

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

РФА – рентгенофазовый анализ

DI – коэффициент искажения

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ПЭМ (ВР) – просвечивающая электронная микроскопия (высокого разрешения)

ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия

XAS – рентгеновская спектроскопия поглощения

GITT – прерывистое гальваностатическое титрование

ИК – инфракрасная спектроскопия

ЯГР – спектроскопия ядерного гамма-резонанса

ДЭС – двойной электрический слой

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vaalma C., Buchholz D., Weil M., Passerini S. A cost and resource analysis of sodium-ion batteries // *Nature Reviews Materials*. – 2018. – V. 3. – №4. – P. 11.
2. Stephen E. Faradion electric bike: prototype powered by sodium-ion batteries // *Green car reports*. – 2015. – URL: https://www.greencarreports.com/news/1098434_faradion-electric-bike-prototype-powered-by-sodium-ion-batteries.
3. Skundin A.M., Kulova T.L., Yaroslavtsev A.B. Sodium-ion batteries // *Russian journal of electrochemistry*. – 2018. – V. 54. – №2. – P. 113-152.
4. Masquelier C., Croguennec L. Polyanionic (phosphates, silicates, sulfates) frameworks as electrode materials for rechargeable Li (or Na) batteries // *Chemical Reviews*. – 2013. – V. 113. – №8. – P. 6552-6591.
5. Ni Q., Bai Y., Wu F., Wu C. Polyanion-type electrode materials for sodium-ion batteries // *Advanced Science*. – 2017. – V. 4 – №3. – P. 24.
6. Kubota K., Komaba S. Practical issues and future perspective for na-ion batteries // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2015. – V. 162. – №14. – P. A26538-A26550.
7. Nazri G.-A., Pistoia G. *Lithium Batteries: Science and Technology* / USA: Kluwer Academic Publishers, 2003. – 706 p.
8. Julien C., Mauger A., Vijn A., Zaghib K. *Lithium batteries* / Springer, 2016. – 619 p.
9. Таганова А.А., Бубнов Ю.И., Орлов С.Б. Герметичные химические источники тока: Элементы и аккумуляторы. Оборудование для испытаний и эксплуатации: Справочник / СПб.: ХИМИЗДАТ, – 2005. – 264 с.
10. Mizushima K., Jones P.C., Wiseman P.J., Goodenough J.B. Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 0$): A new cathode material for batteries of high-energy density // *Materials Research Bulletin*. – 1980. – V. 15. – №6. – P. 783-789.
11. Ohzuku T., Ueda A. Solid-state redox reactions of LiCoO_2 (R-3m) for 4 volt secondary lithium cells // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1994. – V. 141. – №11. – P. 2972-2977.
12. Thackeray M.M., Johnson P.J., Depicciotto L.A., Bruce P.G., Goodenough J.B. Eelectrochemical extraction of lithium from LiMn_2O_4 // *Materials Research Bulletin*. – 1984. – V. 19. – №2. – P. 179-187.
13. Thackeray M.M. Manganese oxides for lithium batteries // *Progress in Solid State Chemistry*. – 1997. – V. 25. – №1-2. – P. 1-71.
14. Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Goodenough J.B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1997. – V. 144. – №4. – P. 1188-1194.

15. Yamada A., Chung S.C., Hinokuma K. Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2001. – V. 148. – №3. – P. A224-A229.
16. Ferg E., Gummow R.J., Dekock A., Thackeray M.M. Spinel anodes for lithium-ion batteries // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1994. – V. 141. – №11. – P. L147-L50.
17. Ohzuku T., Ueda A., Yamamoto N. Zero-strain insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4]$ for rechargeable lithium cells // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1995. – V. 142. – №5. – P. 1431-1435.
18. Aldon L., Kubiak P., Womes M., Jumas J.C., Olivier-Fourcade J., Tirado J.L., Corredor J.I., Pérez Vicente C. Chemical and electrochemical Li-insertion into the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel // *Chemistry of Materials*. – 2004. – V. 16. – №26. – P. 5721-5725.
19. Jiang Z., Alamgir M., Abraham K.M. The electrochemical intercalation of Li into graphite in Li polymer electrolyte graphite cells // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1995. – V. 142. – №2. – P. 333-340.
20. Wang L., Zhou Y., Yan X., Hou F., Wen L., Luo W., Liang J., Dou S. Engineering of lithium-metal anodes towards a safe and stable battery // *Energy Storage Materials*. – 2018. – V. 14. – P. 22-48.
21. Kenneth B. Periodic Table of elements // *EnvironmentalChemistry.com*. – 1995. – URL: <https://environmentalchemistry.com/yogi/periodic>.
22. Shannon R.D. Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica Section A*. – 1976. – V. 32. – P. 751-67.
23. Masse R.C., Uchaker E., Cao G.Z. Beyond Li-ion: electrode materials for sodium- and magnesium-ion batteries // *Science China-Materials*. – 2015. – V. 58. – №9. – P. 715-766.
24. Elia G.A., Marquardt K., Hoeppe K., Fantini S., Lin R.Y., Knipping E., Petters W., Drillet J.-F., Passerini S., Hahn R. An overview and future perspectives of aluminum batteries // *Advanced Materials*. – 2016. – V. 28. – №35. – P. 7564-7579.
25. Kubota K., Dahbi M., Hosaka T., Kumakura S., Komaba S. Towards K-ion and Na-ion batteries as "Beyond Li-ion" // *Chemical Record*. – 2018. – V. 18. – №4. – P. 459-479.
26. Komaba S., Murata W., Ishikawa T., Yabuuchi N., Ozeki T., Nakayama T., Ogata A., Gotoh K., Fujiwara K. Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-ion batteries // *Advanced Functional Materials*. – 2011. – V. 21. – №20. – P. 3859-3867.
27. Nayak P.K., Yang L., Brehm W., Adelhelm P. From lithium-ion to sodium-ion batteries: advantages, challenges, and surprises // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2018. – V. 57. – №1. – P. 102-120.

28. Ong S.P., Chevrier V.L., Hautier G., Jain A., Moore C., Kim S., Ma X., Ceder C. Voltage, stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithium-ion intercalation materials // *Energy & Environmental Science*. – 2011. – V. 4. – №9. – P. 3680-3688.
29. Anantharamulu N., Rao K.K., Rambabu G., Kumar B.V., Radha V., Vithal M. A wide-ranging review on Nasicon type materials // *Journal of Materials Science*. – 2011. – V. 46. – №9. – 2821-2837.
30. Nanjundaswamy K.S., Padhi A.K., Goodenough J.B., Okada S., Ohtsuka H., Arai H., Yamaki J. Synthesis, redox potential evaluation and electrochemical characteristics of NASICON-related-3D framework compounds // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 92. – №1-2. – P. 1-10.
31. Song W., Ji X., Wu Z., Zhu Y., Yang Y., Chen J., Jing M., Li F., Banks C.E. First exploration of Na-ion migration pathways in the NASICON structure $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – V. 2. – №15. – P. 5358-5362.
32. Plashnitsa L.S., Kobayashi E., Noguchi Y., Okada S., Yamaki J. Performance of NASICON Symmetric cell with ionic liquid electrolyte // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2010. – V. 157. – №4. – A536-A543.
33. Jian Z., Sun Y., Ji X. A new low-voltage plateau of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as an anode for Na-ion batteries // *Chemical Communications*. – 2015. – V. 51. – №29. – P. 6381-6383.
34. Lim S.Y., Kim H., Shakoor R.A., Jung Y., Choi J.W. Electrochemical and thermal properties of NASICON structured $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as a sodium rechargeable battery cathode: a combined experimental and theoretical study // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2012. – V. 159. – №9. – P. A1393-A1397.
35. Jian Z., Han W., Lu X., Yang H., Hu Y., Zhou J., Zhou J., Li J., Chen W., Chen D., Chen L. Superior electrochemical performance and storage mechanism of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode for room-temperature sodium-ion batteries. *advanced energy materials*. – 2013. – V. 3. – №2. – P. 156-160.
36. Jian Z., Zhao L., Pan H., Hu Y., 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 // *Electrochemistry Communications*. – 2012. – V. 14. – №1. – P. 86-89.
37. Wang D., Chen N., Li M., Wang C., Ehrenberg H., Bie X., Wei Y., Chen G., Du F. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite as the intercalation-type anode material for sodium-ion batteries with superior rate capability and long-cycle life // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3. – №16. – P. 8636-8642.
38. Song W., Ji X., Pan C., Zhu Y., Chen Q., Banks C. A $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode material for use in hybrid lithium ion batteries // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – V. 15. – №34. – P.14357-14363.
39. Du K., Guo H., Hu G., Peng Z., Cao Y. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as cathode material for hybrid lithium ion batteries // *Journal of Power Sources*. – 2013. – V. 223. – №284. – P.8.

40. Babbar P., Ivanishchev A., Churikov A., Dixit A. Electrochemical behavior of carbonic precursor with $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ nanostructured material in hybrid battery system // *Ionics*. – 2017. – V. 23. – №11. – P. 3067-3071.
41. Karuppiah S., Nallathamby K. In situ formed $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$: potential cathode for lithium ion batteries // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – V. 121. – №24. – P.13101-13105.
42. Gopalakrishnan J., Rangan K.K. $\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ - A novel nasicon-type vanadium phosphate synthesized by oxidative deintercalation of sodium from $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ // *Chemistry of Materials*. – 1992. – V. 4. – №4. – P. 745-747.
43. Gaubicher J., Wurm C., Goward G., Masquelier C., Nazar L. Rhombohedral form of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as a cathode in Li-ion batteries // *Chemistry of Materials*. – 2000. – V. 12. – №11. – P. 3240-3242.
44. Jian Z., Han W., Liang Y. Lan Y., Fang Z., Hu Y., Yao Y. Carbon-coated rhombohedral $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as both cathode and anode materials for lithium-ion batteries: electrochemical performance and lithium storage mechanism // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – V.2. – №47. – P. 20231-20236.
45. Cushing B.L., Goodenough J.B. $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$: A 3.7 V lithium-insertion cathode with the rhombohedral NASICON structure // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2001. – V. 162. – №2. – P. 176-181.
46. An Q., Xiong F., Wei Q., Sheng J., He L., Ma D., Yao Y., Mai L. Nanoflake-assembled hierarchical $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ microflowers: superior li storage performance and insertion/extraction mechanism // *Advanced Energy Materials*. – 2015. – V. 5. – P. 1401963.
47. Mao W., Ma Y., Liu S., Tang Z., Fu Y. Facile Synthesis of hybrid phase $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ and its application in lithium ion full cell: $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ parallel to $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 147. – P. 498-505.
48. Zhang Y., Nie P., Shen L.F., Xu G.Y., Deng H.F., Luo H.F., Zhang X. Rhombohedral NASICON-structured $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ with single voltage plateau for superior lithium storage // *Rsc Advances*. – 2014. – V. 4. – №17. – P. 8627-8631.
49. Shao L., Shu J., Tang Y., Li P., Lin X., Shui M., Long N., Wang D. Phase diagram and electrochemical behavior of lithium sodium vanadium phosphates cathode materials for lithium ion batteries // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – №3. – P. 5164-5171.
50. Li P., Shao L., Wang P., Yu H., Qian S., Shui M., Long N., Shu J. Lithium sodium vanadium phosphate and its phase transition as cathode material for lithium ion batteries // *Electrochimica Acta*. – 2015. – V. 180. – P.120-128.

51. Wang P., Shao L., Qian S., Yi T., Yu H., Yan L., Li P., Lin X., Shui M., Shu J. $\text{Li}_{3-x}\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 3$): Possible anode materials for rechargeable lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 200. – P. 1-11.
52. Noguchi Y., Kobayashi E., Plashnitsa L.S., Okada S., Yamaki J. Fabrication and performances of all solid-state symmetric sodium battery based on NASICON-related compounds // *Electrochimica Acta*. – 2013. – V. 101. – P. 59-65.
53. Wang W., Xu Q., Liu H., Wang Y., Xia Y. A flexible symmetric sodium full cell constructed using the bipolar material $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – V. 5. – №18. – P. 8440-8450.
54. Zhang Y., Zhao H., Du Y. Symmetric full cells assembled by using self-supporting $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ bipolar electrodes for superior sodium energy storage // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – V. 4. – №19. – P. 7155-7159.
55. Zhu C., Kopold P., van Aken P.A., Maier J., Yu Y. High power-high energy sodium battery based on threefold interpenetrating network // *Advanced Materials*. – 2016. – V. 28. – №12. – 2409-2416.
56. Yao X., Zhu Z., Li Q., Wang X., Xu X., Meng J., Ren W., Zhang X., Huang Y., Mai L. 3.0 V High energy density symmetric sodium-ion battery: $\text{Na}_4\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ || $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ // *Acs Applied Materials & Interfaces*. – 2018. – V. 10. – №12. – P. 10022-10028.
57. Duan W., Zhu Z., Li H., Hu Z., Zhang K., Cheng F., Chen J. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ @C core-shell nanocomposites for rechargeable sodium-ion batteries // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – V. 2. – №23. – P. 8668-8675.
58. Jiang X., Zeng Z., Xiao L., Ai X., Yang H., Cao Y. An all-phosphate and zero-strain sodium-ion battery based on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Cathode, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ anode, and trimethyl phosphate electrolyte with intrinsic safety and long lifespan // *Acs Applied Materials & Interfaces*. – 2017. – V. 9. – №50. – P. 43733-43738.
59. Ren W., Yao X., Niu C., Zheng Z., Zhao K., An Q., Wei Q., Yan M., Zhang L., Mai L. Cathodic polarization suppressed sodium-ion full cell with a 3.3 V high-voltage // *Nano Energy*. – 2016. – V. 28. – P. 216-223.
60. Yuan Z., Si L., Zhu X. Three-dimensional hard carbon matrix for sodium-ion battery anode with superior-rate performance and ultralong cycle life // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3. – №46. – 23403-23411.
61. Chenchen W., Dongfeng D., Mingming S., Yunhai W., Fujun L. A High-Power $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -Bi Sodium-Ion Full Battery in a Wide Temperature Range // *Advanced Energy Materials*. – 2019. – P. 1900022.

62. Gover R.K.B., Bryan A., Burns P., Barker J. The electrochemical insertion properties of sodium vanadium fluorophosphate, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ // *Solid State Ionics*. 2006. – V. 177. – №17-18. – P. 1495-1500.
63. Barker J., Gover R.K.B., Burns P., Bryan A.J. $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4 \parallel \text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$: An example of a hybrid-ion cell using a non-graphitic anode // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2007. – V. 154. – №9. – P. A882-A887.
64. Le Meins J.M., Crosnier-Lopez M.P., Hemon-Ribaud A., Courbion G. Phase transitions in the $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ family ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$): Synthesis, thermal, structural, and magnetic studies // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1999. – V. 148. – № 2. – P. 260-277.
65. Bianchini M., Brisset N., Fauth F., Weill F., Elkaim E., Suard E., Masquelier C., Croguennec L. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ revisited: a high-resolution diffraction study // *Chemistry of Materials*. – 2014. – V. 26. – №14. – P. 4238-4247.
66. Massa W., Yakubovich O.V., Dimitrova O.V. Crystal structure of a new sodium vanadyl(IV) fluoride phosphate $\text{Na}_3\{\text{V}_2\text{O}_2\text{F}(\text{PO}_4)_2\}$ // *Solid State Sciences*. – 2002. – V. 4. – P. 495-501.
67. Sauvage F., Quarez E., Tarascon J.M., Baudrin E. Crystal structure and electrochemical properties vs. Na^+ of the sodium fluorophosphate $\text{Na}_{1.5}\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$ // *Solid State Sciences*. – 2006. – V. 8. – №10. – P. 1215-1221.
68. Tsirlin A.A., Nath R., Abakumov A.M., Furukawa Y., Johnston D.C., Hemmida M., Krug von Nidda H.-A., Loidl A., Geibel C., Rosner H. Phase separation and frustrated square lattice magnetism of $\text{Na}_{1.5}\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$ // *Physical Review B*. – 2011. – V. 84. – P. 014429.
69. Xiang X., Lu Q., Han M., Chen J. Superior high-rate capability of $\text{Na}_3(\text{VO}_{0.5})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ nanoparticles embedded in porous graphene through the pseudocapacitive effect // *Chemical Communications*. – 2016. – V. 52. – №18. – P. 3653-3656.
70. Serras P., Palomares V., Goni A., Kubiak P., Rojo T. Electrochemical performance of mixed valence $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}/\text{C}$ as cathode for sodium-ion batteries // *Journal of Power Sources*. – 2013. – V. 241. – P. 56-60.
71. Broux T., Bamine T., Fauth F., Simonelli L., Olszewski W., Marini C., Ménétrier M., Carlier D., Masquelier C., Croguennec L. Strong impact of the oxygen content in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$ ($0 \leq y \leq 0.5$) on its structural and electrochemical properties // *Chemistry of Materials*. – 2016. – V. 28. – №21. – P. 7683-7692.
72. Barker J., Saidi M.Y., Swoyer J.L. A sodium-ion cell based on the fluorophosphate compound NaVPO_4F // *Electrochemical and Solid State Letters*. – 2003. – V. 6. – №1. – P. A1-A4.
73. Ruan Y.L., Wang K., Song S.D., Han X., Cheng B.W. Graphene modified sodium vanadium fluorophosphate as a high voltage cathode material for sodium ion batteries // *Electrochimica Acta*. – 2015. – V. 160. – P. 330-336.

74. Zhao J., He J., Ding X., Zhou J., Ma Y., Wu S., Huang R. A novel sol-gel synthesis route to NaVPO_4F as cathode material for hybrid lithium ion batteries // *Journal of Power Sources*. – 2010. – V. 195. – №19. – P. 6854-6859.
75. Barker J., Saidi M.Y., Swoyer J.L. A comparative investigation of the Li insertion properties of the novel fluorophosphate phases, NaVPO_4F and LiVPO_4F // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2004. – V. 151. – №10. – P. A1670-A1677.
76. Xu M., Cheng C., Sun Q., Bao S., Niu Y., He H., Li Y., Song J. A 3D porous interconnected $\text{NaVPO}_4\text{F}/\text{C}$ network: preparation and performance for Na-ion batteries // *Rsc Advances*. – 2015. – V. 5. – №50. – P. 40065-40069.
77. Zhuo H., Wang X., Tang A., Liu Z., Gamboa S., Sebastian P.J. The preparation of $\text{NaV}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4\text{F}$ cathode materials for sodium-ion battery // *Journal of Power Sources*. – 2006. – V. 160. – №1. – P. 698-703.
78. Liu Z., Wang X., Wang Y., Tang A., Yang S., He L. Preparation of $\text{NaV}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{PO}_4\text{F}$ cathode materials for application of sodium-ion battery // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2008. – V. 18. – №2. – P. 346-350.
79. Lu Y., Zhang S., Li Y., Xue L., Xu G., Zhang X. Preparation and characterization of carbon-coated NaVPO_4F as cathode material for rechargeable sodium-ion batteries // *Journal of Power Sources*. – 2014. – V. 247. – P. 770-777.
80. Jin T., Liu Y.C., Li Y., Cao K.Z., Wang X.J., Jiao L.F. Electrospun $\text{NaVPO}_4\text{F}/\text{C}$ nanofibers as self-standing cathode material for ultralong cycle life na-ion batteries // *Advanced Energy Materials*. – 2017. – V. 7. – №15. – P. 1700087.
81. Chang C., Li Y., He W., Li G., Guo W., Zhu P., Yao M., Feng J. NaVPO_4F prepared under air as a cathode material for sodium-ion batteries // *Materials Letters*. – 2017. – V. 209. – P. 82-85.
82. Law M., Balaya P. NaVPO_4F with high cycling stability as a promising cathode for sodium-ion battery. *Energy Storage Materials*. – 2018. – V. 10. – P. 102-113.
83. Boivin E., Chotard J.N., Bamine T., Carlier D., Serras P., Palomares V., Rojo T., Iadecola A., Dupont L., Bourgeois L., Fauth F., Masquelier C., Croguennec L. Vanadyl-type defects in tavorite-like NaVPO_4F : from the average long range structure to local environments // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – V. 5. – №47. – P. 25044-25055.
84. Shakoor R.A., Seo D.H., Kim H., Park Y.U., Kim J., Kim S.W., Gwon H., Lee S., Kang K. A combined first principles and experimental study on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ for rechargeable Na batteries // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22. – №38. – P. 20535-20541.
85. Qi Y., Mu L., Zhao J., Hu Y., Liu H., Dai S. pH-regulative synthesis of $\text{Na}_3(\text{VPO}_4)_2\text{F}_3$ nanoflowers and their improved Na cycling stability // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2016. – V. 4. – №19. – P. 7178-7184.

86. Song W., Cao X., Wu Z., Chen J., Zhu Y., Hou H., Lan Q., Ji H. Investigation of the sodium ion pathway and cathode behavior in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ combined via a first principles calculation // *Langmuir*. – 2014. – V.30. – №41. – P. 12438-12446.
87. Song W., Wu Z., Chen J., Lan Q., Zhu Y., Yang Y., Pan C., Hou H., Jing M., Ji X. High-voltage NASICON sodium ion batteries: merits of fluorine insertion // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V.146. – P. 142-150.
88. Jiang T., Chen G., Li A., Wang C.Z., Wei Y.J. Sol-gel preparation and electrochemical properties of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$ composite cathode material for lithium ion batteries // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V.478. – P. 604-607.
89. Liu Q., Wang D.X., Yang X., Chen N., Wang C., Bie X., Wei Y., Chen G., Du F. Carbon-coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ nanoparticles embedded in a mesoporous carbon matrix as a potential cathode material for sodium-ion batteries with superior rate capability and long-term cycle life // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3. – №43. – P. 21478-21485.
90. Serras P., Palomares V., Alonso J., Sharma N., del Amo J.M.L., Kubiak P., Fdez-Gubieda M.L., Rojo T. Electrochemical Na Extraction/Insertion of $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ // *Chemistry of Materials*. – 2013. – V.25. – №24. – P. 4917-4925.
91. Palomares V., Serras P., Brand H.E.A., Rojo T., Sharma N. Structural evolution of mixed valent ($\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$) and V^{4+} sodium vanadium fluorophosphates as cathodes in sodium-ion batteries: comparisons, overcharging and mid-term cycling // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3. – №45. – P. 23017-23027.
92. Serras P., Palomares V., Rojo T., Brand H.E.A., Sharma N. Structural evolution of high energy density $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ mixed valent $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ ($x=0.8$) sodium vanadium fluorophosphate using in situ synchrotron X-ray powder diffraction // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – V. 2. – №21. – P. 7766-7779.
93. Kumar P.R., Jung Y.H., Lim C.H., Kim D.K. $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$: a stable and high-voltage cathode material for aqueous sodium-ion batteries with high energy density // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – V. 3. – №12. – P. 6271-6275.
94. Kumar P.R., Jung Y.H., Ahad S.A., Kim D.K. A high rate and stable electrode consisting of a $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ -rGO composite with a cellulose binder for sodium-ion batteries // *Rsc Advances*. – 2017. – V. 7. – №35. – P. 21820-21826.
95. Kumar P.R., Jung Y.H., Kim D.K. Influence of carbon polymorphism towards improved sodium storage properties of $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2017. – V. 21. – №1. – P. 223-232.

96. Guo J.Z., Wang P.F., Wu X.L., Zhang X.H., Yan Q.Y., Chen H., Zhang J.P., Guo Y.G. High-energy/power and low-temperature cathode for sodium-ion batteries: in situ XRD study and superior full-cell performance // *Advanced Materials*. – 2017. – V. 29. – №33. – P. 1701968.
97. Park Y.U., Seo D.H., Kim H., Kim J., Lee S., Kim B., Kang K. A family of high-performance cathode materials for Na-ion batteries, $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 1$): combined first-principles and experimental study // *Advanced Functional Materials*. – 2014. – V. 24. – №29. – P. 4603-4614.
98. Park Y.U., Seo D.H., Kwon H.S., Kim B., Kim J., Kim H., Kim I., Yoo H.I., Kang K. A new high-energy cathode for a Na-ion battery with ultrahigh stability // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – V. 135. – №37. – P. 13870-13878.
99. Serras P., Palomares V., Goni A., de Muro I.G., Kubiak P., Lezama L., Rojo T. High voltage cathode materials for Na-ion batteries of general formula $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22. – №41. – P. 22301-22308.
100. Chihara K., Kitajou A., Gocheva I.D., Okada S., Yamaki J.-I. Cathode properties of $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ M = Ti, Fe, V for sodium-ion batteries // *Journal of Power Sources*. – 2013. – V. 27. – P. 80-85.
101. Liu Z., Hu Y.Y., Dunstan M.T., Huo H., Hao X., Zou H., Zhong G., Yang Y., Grey C.P. Local structure and dynamics in the na ion battery positive electrode material $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ // *Chemistry of Materials*. – 2014. – V. 26. – №8. – P. 2513-2521.
102. Sharma N., Serras P., Palomares V., Brand H.E.A., Alonso J., Kubiak P., Fdez-Gubieda M.L., Rojo T. Sodium distribution and reaction mechanisms of a $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ electrode during use in a sodium-ion battery // *Chemistry of Materials*. – 2014. – V. 26. – №11. – P. 3391-3402.
103. Bianchini M., Fauth F., Brisset N., Weill F., Suard E., Masquelier C., Croguennec L. 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 // *Chemistry of Materials*. – 2015. – V. 27. – №8. – P. 3009-3020.
104. Palomares V., Blas M., Setien S., Lezama L., Pramudita J.C., Quadir Z., Sharma N. Investigating low-valent compositions in the $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ family: structural transitions and their consequences // *Dalton Transactions*. – 2018. – V. 47. – №8. – P. 2610-2618.
105. Broux T., Bamine T., Simonelli L., Stievano L., Fauth F., Menetrier M., Carlier D., Masquelier C., Croguennec L. V-IV disproportionation upon sodium extraction from $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ observed by operando X-ray absorption spectroscopy and solid-state NMR // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – V. 121. – №8. – P. 4103-4111.
106. Xu M.W., Xiao P.H., Stauffer S., Song J., Henkelman G., Goodenough J.B. Theoretical and Experimental Study of Vanadium-Based Fluorophosphate Cathodes for Rechargeable Batteries // *Chemistry of Materials*. – 2014. – V. 26. – №10. – P. 3089-3097.

107. Dacek S.T., Richards W.D., Kitchaev D.A., Ceder G. Structure and dynamics of fluorophosphate Na-ion battery cathodes // *Chemistry of Materials*. – 2016. – V. 28. – №15. – P. 5450-5460.
108. Zhang B., Dugas R., Rouse G., Rozier P., Abakumov A.M., Tarascon J.M. Insertion compounds and composites made by ball milling for advanced sodium-ion batteries // *Nature Communications*. – 2016. – V. 7. – P. 10308.
109. Bianchini M., Xiao P.H., Wang Y., Ceder G. Additional sodium insertion into polyanionic cathodes for higher-energy Na-ion batteries // *Advanced Energy Materials*. – 2017. – V. 7. – №18. – P. 1700514.
110. Yan G.C., Mariyappan S., Rouse G., Jacquet Q., Deschamps M., David R., Mirvaux B., Freeland J.W., Tarascon J.-M. Higher energy and safer sodium ion batteries via an electrochemically made disordered $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ material // *Nature Communications*. – 2019. – V. 10. – P. 585.
111. Feng Q., Peng K., Huang Z., Yan W., Tang S., Liu Q. An investigation of $\text{Li}_{0.6}\text{Na}_{2.4}\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ cathode with NASICON structure in lithium-ion battery // *Journal of Power Sources*. – 2015. – V. 280. – P. 703-709.
112. Park Y.U., Seo D.H., Kim B., Hong K.P., Kim H., Lee S., Shakoor R.A., Miyasaka K., Tarascon J.-M., Kang K. Tailoring a fluorophosphate as a novel 4 V cathode for lithium-ion batteries // *Scientific Reports*. – 2012. – V. 2. – P. 704.
113. Park Y.U., Bai J.M., Wang L.P., Yoon G., Zhang W., Kim H., Lee S., Kim S.-W., Looney J.P., Kang K., Wang F. In situ tracking kinetic pathways of Li^+/Na^+ substitution during ion-exchange synthesis of $\text{Li}_x\text{Na}_{1.5-x}\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$ // *Journal of the American Chemical Society*. – 2017. – V. 139. – №36. – P. 12504-12516.
114. Xiong H., Liu Y., Shao H., Yang Y. Understanding the electrochemical mechanism of high sodium selective material $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ in Li^+/Na^+ dual-ion batteries // *Electrochimica Acta*. – 2018. – V. 292. – P. 234-246.
115. Zhu C., Wu C., Chen C., Kopold P., van Aken P.A., Maier J., Yan Y. A high power-high energy $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ sodium cathode: investigation of transport parameters, rational design and realization // *Chemistry of Materials*. – 2017. – V. 29. – №12. – P. 5207-5215.
116. Fisher C.A.J., Prieto V.M.H., Islam M.S. Lithium battery materials LiMPO_4 (M = Mn, Fe, Co, and Ni): insights into defect association, transport mechanisms, and doping behavior // *Chemistry of Materials*. – 2008. – V. 20. – №18. – P. 5907-5915.
117. Dimesso L., Spanheimer C., Jaegermann W. Influence of isovalent ions (Ca and Mg) on the properties of $\text{LiCo}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{PO}_4$ powders // *Journal of Power Sources*. – 2013. – V. 243. – P. 668-675.

118. Ning F., Xu B., Shi J., Wu M., Hu Y., Ouyang C. Structural, electronic, and Li migration properties of RE-doped (RE = Ce, La) LiCoO₂ for Li-ion batteries: a first-principles investigation // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – V. 120. – №33. – 18428-18434.
119. Zhao L., Zhao H., Du Z., Chen N., Chang X., Zhang Z., Gao F., Tenczek-Zajac A., Świerczek K. Computational and experimental understanding of Al-doped Na₃V_{2-x}Al_x(PO₄)₃ cathode material for sodium ion batteries: Electronic structure, ion dynamics and electrochemical properties // *Electrochimica Acta*. – 2018. – V. 282. – P. 510-519.
120. Pineda-Aguilar N., Gallegos-Sanchez V.J., Sanchez E.M., Torres-Gonzalez L.C., Garza-Tovar L.L. Aluminum doped Na₃V₂(PO₄)₂F₃ via sol-gel Pechini method as a cathode material for lithium ion batteries // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2017. – V. 83. – №2. – P. 405-412.
121. Matts I.L., Dacek S., Pietrzak T.K., Malik R., Ceder G. Explaining performance-limiting mechanisms in fluorophosphate Na-Ion battery cathodes through inactive transition-metal mixing and first-principles mobility calculations // *Chemistry of Materials*. – 2015. – V. 27. – №17. – P. 6008-6015.
122. Liu W., Yi H., Zheng Q., Li X., Zhang H. Y-doped Na₃V₂(PO₄)₂F₃ compounds for sodium ion battery cathodes: electrochemical performance and analysis of kinetic properties // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – V. 5. – №22. – 10928-10935.
123. Yi H., Ling M., Xu W., Li X., Zheng Q., Zhang H. VSC-doping and VSU-doping of Na₃V_{2-x}Ti_x(PO₄)₂F₃ compounds for sodium ion battery cathodes: analysis of electrochemical performance and kinetic properties // *Nano Energy*. – 2018. – V. 47. – P. 340-352.
124. Rudola A., Saravanan K., Devaraj S., Gong H., Balaya P. Na₂Ti₆O₁₃: a potential anode for grid-storage sodium-ion batteries // *Chemical Communications*. – 2013. – V. 49. – №67. – P. 7451-7453.
125. Broux T., Fauth F., Hall N., Chatillon Y., Bianchini M., Bamine T., Leriche J.-B., Suard E., Carlier D., Reynier Y., Simonin L., Masquelier C., Croguennec L. High rate performance for carbon-coated Na₃V₂(PO₄)₂F₃ in Na-ion batteries // *Small methods*. – 2018. – P. 1800215.
126. Dugas R., Zhang B., Rozier P., Tarascon J.M. Optimization of Na-ion battery systems based on polyanionic or layered positive electrodes and carbon anodes // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2016. – V. 163. – №6. – A867-A874.
127. Yan G., Dugas R., Tarascon J.M. The Na₃V₂(PO₄)₂F₃/Carbon Na-ion battery: its performance understanding as deduced from differential voltage analysis // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2018. – V. 165. – №2. – P. A220-A227.
128. Порай-Кошиц М.А. Основы структурного анализа химических соединений / Москва: Высшая школа, – 1989. – 192 с.
129. Чижов П.С., Левин Э.Е., Митяев А.С., Тимофеев А.А. Приборы и методы рентгеновской и электронной дифракции : учеб. пособие / Москва: Издательство МФТИ, – 2011. – 151 с.

130. Cheary R.W., Coelho A.A., Cline J.P. Fundamental parameters line profile fitting in laboratory diffractometers // *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*. – 2004. – V. 109. – №1. – P. 1-25.
131. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Москва: Металлургия, – 1982. – 632 с.
132. Колесов Б.А. Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии / Новосибирск: Издательство СО РАН, – 2009. – 189 с.
133. Кочубей Д.И., Канажевский В.В. Рентгеновская спектроскопия поглощения - инструмент для исследования и создания новых материалов // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2013. – V. 21. – P. 21-36.
134. Хенце Г. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика / пер.: Гармаш А.В., Каменев А.И. / Москва: Бином. Лаборатория знаний, – 2008. – 284 с.
135. Шольц Ф. Электроаналитические методы. Теория и практика. / Москва: Бином. Лаборатория знаний, – 2006. – 326 с.
136. López M.C., Ortiz G.F., Lavela P., Alcántara R., Tirado J.L.. Improved energy storage solution based on hybrid oxide materials // *ACS Sustainable Chem Eng*. – 2013. – 1:10.
137. Емельянова Ю.В., Морозова М.В., Михайловская З.А., Буянова Е.С. Импедансная спектроскопия: теория и применение / Екатеринбург: Издательство Уральского университета, – 2017. – 156 с.
138. Irvine T.S.J., Sinclair D.C., West A.R. Electroceramics: Characterization by impedance spectroscopy. *Advanced Materials*. – 1990. – V. 2. – №3. – P. 132-138.
139. Zatorovsky I.V. NASICON-type $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ // *Acta Crystallographica Section E-Structure Reports Online*. – 2010. – V. 66. – P. i12.
140. Kee Y., Dimov N., Staikov A., Barpanda P., Lu Y.C., Minami K., Okada S. Insight into the limited electrochemical activity of NaVP_2O_7 // *Rsc Advances*. – 2015. – V. 5. – №80. – P. 64991-64996.
141. Barj M., Lucazeau G., Delmas C. Raman and infrared-spectra of some chromium nasicon-type materials - short-range disorder characterization // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1992. – V. 100. – №1. – P. 141-150.
142. Jian Z., Yuan C., Han W., Lu X., Gu L., Xi X., Hu Y.-S., Li H., Chen W., Chen D., Ikuhara Y., Chen L. Atomic structure and kinetics of NASICON $\text{Na}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode for sodium-ion batteries // *Advanced Functional Materials*. – 2014. – V. 24. – №27. – P. 4265-4272.

143. Saravanan K., Mason C.W., Rudola A., Wong K.H., Balaya P. The first report on excellent cycling stability and superior rate capability of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ for sodium ion batteries // *Advanced Energy Materials*. – 2013. – V. 3. – №4. – P. 444-450.
144. Burba C.M., Frech R. Vibrational spectroscopic studies of monoclinic and rhombohedral $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ // *Solid State Ionics*. – 2007. – V. 177. – №39-40. – P. 3445-3454.
145. Zhang H., Hasa I., Qin B.S., Diemant T., Buchholz D., Behm R.J., Passerini S. Excellent cycling stability and superior rate capability of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathodes enabled by nitrogen-doped carbon interpenetration for sodium-ion batteries // *Chemelectrochem*. – 2017. – V. 4. – №5. – P. 1256-1263.
146. Mao W., Tang H., Tang Z., Yan J., Xu Q. Configuration of Li-ion vanadium batteries: $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (cathode) || $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (anode) // *Ecs Electrochemistry Letters*. – 2013. – V. 2. – №7. – P. A69-A71.
147. Третьяков Ю.Д.. Твердофазные реакции / Москва: Химия, – 1978. – 360 p.
148. Chen S., Wu J., Su Z., Deng L. Kinetic studies on the synthesis of monoclinic $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ via solid-state reaction // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2014. – V. 118. – №21. – P. 3711-3716.
149. Li Q., Wen Z., Fan C., Zeng T., Han S. Chemical reaction characteristics, structural transformation and electrochemical performances of new cathode $\text{LiVPO}_4\text{F/C}$ synthesized by a novel one-step method for lithium ion batteries // *Rsc Advances*. – 2018. – V. 8. – №13. – P. 7044-7054.
150. Kosova N.V., Devyatkina E.T., Slobodyuk A.B. In situ and ex situ X-ray study of formation and decomposition of $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$ under heating and cooling. Investigation of its local structure and electrochemical properties // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 225. – P. 570-574.
151. Tulsky E.G., Long J.R. Dimensional reduction: a practical formalism for manipulating solid structures // *Chemistry of Materials*. – 2001. – V. 13. – №4. – P. 1149-1166.
152. Baur W.H. The geometry of polyhedral distortions. Predictive relationships for the phosphate group // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1974. – V. 30. – №5. – P. 1195-1215.
153. IAN B.D. The chemical bond in inorganic chemistry / New York: Oxford university press, – 2002. – 278 p.
154. Ghosh S., Mitra S., Barpanda P. Sonochemical synthesis of nanostructured spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ negative insertion material for Li-ion and Na-ion batteries // *Electrochimica Acta*. – 2016. – V. 222. – P. 898-903.
155. Yu X., Pan H., Wan W., Ma C., Bai J., Meng Q., Ehrlich S., Hu Y., Yang X. A size-dependent sodium storage mechanism in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ investigated by a novel characterization technique combining in situ X-ray diffraction and chemical sodiation // *Nano Letters*. – 2013. – V. 13. – №10. – P. 4721-4727.

156. Резепова Д.О. Новые электродные материалы для натрий-ионных и гибридных натрий-литий-ионных аккумуляторов: синтез, структура и электрохимические свойства // В кн.: Наука. Технологии. Инновации. Сборник научных трудов 10-й Всерос. науч. конф. молод. ученых в 9 ч. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2016. – Часть 3. – с. 179 – 180.
157. Kosova N.V., Rezepova D.O. $\text{Na}_{1+y}\text{VPO}_4\text{F}_{1+y}$ ($0 \leq y \leq 0.5$) as cathode materials for hybrid Na/Li Batteries // *Inorganics*. – 2017. – V. 5. – P. 19.
158. Semykina D.O., Kosova N.V., Podgornova O.A. The influence of the synthesis methods on structure and electrochemistry of sodium-vanadium fluorophosphates // 22nd International Conference on Solid State Ionics, 16-21 June 2019, PyeongChang, Korea. Book of abstracts. – P-TUE-114.
159. Косова Н.В., Резепова Д.О. Натрий-содержащие соединения как матрицы для обратимой интеркаляции ионов лития // *Электрохимическая энергетика*. – 2016. – Т. 16. – №3. – С. 92-99.
160. Kosova N.V., Rezepova D.O. Insertion compounds prepared via mechanochemically assisted solid state way for advanced sodium- and lithium batteries // *Materials today: Proceedings* – 2017. – V. 4. – P. 4496–4501.
161. 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 // *Materials Research Bulletin*. – 2014. – V. 60. – P. 849-857.
162. 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 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2017. – V. 164. – P. A6192-A6200.
163. 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 $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}_{1+x/2}\text{P}_2\text{O}_7$ ($x = 0; 0.44$) // *Electrochimica Acta*. – 2017. – V. 235. – P. 42-55.
164. West A.R. *Solid State Chemistry and its Applications*, second edition ed. / John Wiley & Sons, – 2014. – 582 p.
165. Figlarz M. Soft chemistry - thermodynamic and structural aspects // *Materials Science Forum* – 1994. – V. 152. – P. 55-68.
166. Barker J., Saidi M.Y., Swoyer J.L. Electrochemical insertion properties of the novel lithium vanadium fluorophosphate, LiVPO_4F // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2003. – V. 150. – №10. – P. A1394-A1398.
167. Liu Z., Fan Y., Peng W., Wang Z., Guo H., Li X., Wang J. Mechanical activation assisted soft chemical synthesis of Na-doped lithium vanadium fluorophosphates with improved lithium storage properties // *Ceramics International*. – 2015. – V. 41. – №3. – P. 4267-4271.
168. Feinleib J., Paul W. Semiconductor-to-metal transition in V_2O_3 // *Physical Review*. – 1967. – V. 155. – P. 9.

169. McWhan D.B., Menth A., Remeika J.P., Brinkman W.F., Rice T.M. Metal-insulator transitions in pure and doped V_2O_3 // *Physical Review B*. – 1973. – V. 7. – №5. – P. 1920-1931.
170. Xiong H., Liu Y., Yang Y., Shao H. Carbon-polytetrahydrofuran double-coated $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ submicron-composite as high-energy/power cathode material for sodium metal battery // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2018. – V. 165. – №5. – P.A746-A756.
171. Kosova N.V., Rezepova D.O. Mixed sodium-lithium vanadium fluorophosphates $Na_{3-x}Li_xV_2(PO_4)_2F_3$: the origin of the excellent high-rate performance // *Journal of Power Sources*. – 2018. – V. 408. – P. 120–127.
172. Menil F. Systematic trends of the ^{57}Fe Mossbauer isomer shifts in (FeOn) and (FeFn) polyhedra. Evidence of a new correlation between the isomer shift and the inductive effect of the competing bond T-X ($\rightarrow Fe$) (where X is O or F and T any element with a formal positive charge) // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1985. – V. 46. – №7. – P. 763-89.
173. Herle P.S., Ellis B., Coombs N., Nazar L.F. Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates // *Nature Materials*. – 2004. – V. 3. – №3. – P. 147-152.
174. Delacourt C., Wurm C., Laffont L., Leriche J.B., Masquelier C. Electrochemical and electrical properties of Nb- and/or C-containing $LiFePO_4$ composites // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177. – №3-4. – P. 333-341.
175. Reshak A.H., Azam S. Density of states, optical and thermoelectric properties of perovskite vanadium fluorides Na_3VF_6 // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* // 2014. – V. 358. – P. 16-22.
176. Nikitina V.A., Fedotov S.S., Vassiliev S.Y., Samarin A.S., Khasanova N.R., Antipov E.V. Transport and kinetic aspects of alkali metal ions intercalation into $AVPO_4F$ framework // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2017. – V. 164. – №1. – A6373-A6380.
177. Rezepova D., Kosova N. The effect of the $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ doping by s-, p- and d-ions // *The 69th Annual Meeting of ISE, 2-7 September 2018, Bologna, Italy. Book of abstracts*. – p. 783.
178. Kosova N.V., Rezepova D.O., Montroussier N., Effect of La^{3+} modification on the electrochemical performance of $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ // *Batteries*. – 2018. – V. 4. – P. 32.