

На правах рукописи



Семькина Дарья Олеговна

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

02.00.21 Химия твёрдого тела

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Новосибирск - 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: **Косова Нина Васильевна**, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН

Официальные оппоненты: **Анимица Ирина Евгеньевна**, доктор химических наук, профессор кафедры физической и неорганической химии ИЕНиМ Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

**Еремеев Никита Фёдорович**, кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории катализаторов глубокого окисления ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», г. Новосибирск

Ведущая организация: ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург

Защита состоится 27 ноября 2019 г. в 10<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета Д 003.044.01 в Институте химии твёрдого тела и механохимии Сибирского отделения РАН по адресу: 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии твёрдого тела и механохимии СО РАН: <http://www.solid.nsc.ru>.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
доктор химических наук



Т.П. Шахтшнейдер

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Среди используемых на настоящий момент химических источников тока литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются лидерами по удельной плотности энергии, что обеспечивает постоянное повышение спроса на них. Основная область применения ЛИА – портативная электроника, однако 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. Дальнейшее развитие электротехники с высокими энергозатратами приведёт к ещё большему потреблению лития и значительному повышению стоимости аккумуляторов.

Перспектива значительного удорожания является основным стимулом для разработки альтернативных технологий. В последние годы внимание исследователей обращено к натрий-ионным аккумуляторам (НИА). По принципу работы НИА являются аналогами ЛИА, при этом все литийсодержащие компоненты в них заменены натрийсодержащими. Большая распространённость натрия как в земной коре, так и в водах мирового океана, позволит снизить стоимость электродных материалов и электролитов.

Однако на настоящий момент НИА ещё далеки от широкого коммерческого применения. Это связано с меньшей удельной плотностью энергии и мощностью НИА, поскольку натрий тяжелее лития, а его окислительно-восстановительный потенциал выше. Тем не менее, конкурентоспособность и электрохимические характеристики НИА могут быть значительно улучшены путем оптимизации компонентов аккумулятора. Более того, на настоящий момент рассматривается возможность применения гибридного натрий-литий-ионного аккумулятора. Его отличительная особенность заключается в применении смешанного  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  электролита и реализации смешанной  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  (де)интеркаляции (из)в электродные материалы, что может оказывать положительное влияние на процессы циклирования.

Основные характеристики аккумулятора: рабочее напряжение, удельная ёмкость, ресурс – в значительной степени определяются характеристиками электродных материалов, поэтому для развития новой технологии необходимо их комплексное изучение и усовершенствование. 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. Тем не менее, полианионные соединения зачастую обладают низкой электропроводностью, улучшение которой является необходимым условием для успешной коммерциализации катодного материала. В качестве объектов исследования в данной работе выбраны полианионные соединения  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ . Помимо структурной устойчивости, преимуществом данных материалов является наличие в их составе ванадия, обладающего несколькими стабильными степенями окисления, что может позволить осуществить многоэлектронный процесс и за счёт этого увеличить ёмкость.

### **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 полужайках, 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  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  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  $\text{Na}^+$  на  $\text{Li}^+$  при твердофазном синтезе значительно ниже наблюдаемой при химическом и электрохимическом ионном обмене. Показано, что ионы с ионными радиусами, близкими  $\text{V}^{3+}$  ( $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ ), образуют твердые растворы, а ионы с большими ионными радиусами (например,  $\text{La}^{3+}$ ) – нет. Введение ионов  $\text{Li}^+$  и  $\text{La}^{3+}$  в реакцию 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 электропроводящую матрицу углерода с  $\text{V}_2\text{O}_3$ .
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 будут 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 механически стимулированным твердофазным методом синтеза и химическим ионным обменом, а также комплексное изучение их кристаллической структуры, морфологии и электрохимических свойств. Характеристика полученных материалов проводилась методами рентгенофазового анализа с уточнением структур по методу Ритвельда, инфракрасной спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, Мессбауэровской спектроскопии. Электрохимические и проводящие свойства изучали методами циклической хронопотенциометрии и вольтамперометрии, гальваностатического прерывистого титрования и 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  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  с применением механической активации.

2. Результаты исследования 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  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{La}^{3+}$  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. 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 13 российских и международных конференциях: International Battery Association Conference (Nantes, 2016), 18<sup>th</sup> International Meeting on Lithium Batteries (Chicago, 2016), XIV International Conference «Topical Problems of Energy Conversion in Lithium Electrochemical Systems» (Suzdal, 2016), IV Международная научно-практическая конференция «Теория и практика современных электрохимических производств» (Санкт-Петербург, 2016), 10<sup>ая</sup> Всероссийская научная конференция молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2016), III Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция «Химические технологии функциональных материалов» (Новосибирск, 2017), Международная научно-техническая конференция студентов и молодых ученых «Молодёжь. Наука. Технологии» (Новосибирск, 2017), 5<sup>th</sup> International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (Astana, 2017), International Battery Association Conference (Jeju Island, 2018), V International Conference «Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies» (Novosibirsk, 2018), 69<sup>th</sup> Annual Meeting of International Society of the Electrochemistry (Bologna, 2018), Russia-Japan Joint Seminar “Non-equilibrium processing of materials: experiments and modelling” (Novosibirsk, 2018), 22<sup>nd</sup> International Conference on Solid State Ionics (PyeongChang, 2019).

Работа была выполнена в рамках проекта «Разработка и изучение свойств новых функциональных материалов, наноструктурированных покрытий и композитов различного назначения» (номер государственной регистрации АААА-А17-117030310277-6) и при поддержке грантов Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты № 18-43-540022, № 19-03-00746).

### **Личный вклад соискателя**

Результаты настоящей диссертационной работы были получены и интерпретированы самим соискателем или при его непосредственном участии. Лично автором был осуществлён поиск и анализ литературных данных, спланированы и выполнены синтез катодных материалов, эксперименты по изучению электрохимических свойств и электрической проводимости материалов, рентгеновский фазовый анализ и уточнение кристаллических структур, обработка данных инфракрасной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, термического анализа. Автор представлял результаты в форме устных и стендовых докладов на конференциях и осуществлял подготовку статей к публикации в научных журналах.

### **Структура и объём диссертации**

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.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы исследования, поставлены цель и задачи работы, сформулированы положения, выносимые на защиту; отражены научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

**Первая глава** посвящена литературному обзору. В первом разделе описан принцип действия ЛИА как аналога НИА. На примере типовой конфигурации рассмотрены химические процессы, протекающие в ходе работы аккумулятора, и приведены базовые термодинамические соотношения. Определены основные характеристики аккумулятора и требования, предъявляемые к материалам электродов. Основные классы электродных материалов и их электрохимические свойства продемонстрированы на примере наиболее значимых представителей  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и графита. Проведено сравнение известных

на настоящий момент разновидностей металл-ионных аккумуляторов, отличающихся типом ионов-носителей заряда –  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ .

Второй раздел посвящён катодным материалам для НИА. Описаны особенности выбора натрийсодержащих электродных материалов. Проведён полный и критический анализ представленных в литературе результатов исследований, посвящённых основным объектам настоящей работы:  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  и  $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ). Рассмотрены результаты  $\text{Na/Li}$  химического и электрохимического ионного обмена в  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$ . Проанализированы литературные данные по катионному замещению ванадия в  $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$ .

**Во второй главе** описаны методики получения и модифицирования катодных материалов в системе  $\text{Na-V-P-O-F}$ , перечислены применяемые в работе физико-химические методы анализа с указанием используемого оборудования и условий проведения эксперимента.

Катодные материалы получали посредством механически стимулированного твердофазного синтеза. В качестве реагентов использовали  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (х.ч. 99,8%),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (ч.д.а. 99 %),  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (ч.д.а. 99%),  $\text{NaF}$  (ч.д.а. 98%) и сажу марки «П277» (ИППУ СО РАН, 99,9%). Для получения фторид-фосфатов предварительно синтезировали  $\text{VPO}_4$ . Механическую активацию (МА) реагентов проводили на каждой стадии синтеза с применением планетарной шаровой мельницы АГО-2 в течение 5 минут. Отжиг проводили в течение 2 часов при  $650^\circ\text{C}$  в токе аргона с последующим медленным охлаждением или закалкой. Катионное замещение  $\text{Na}$  на  $\text{Li}$  в полученных материалах проводили посредством электрохимического и химического ионного обмена, а также в условиях твердофазного синтеза. Синтез замещённых  $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{M}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Fe}, \text{La}$ ) осуществляли аналогично получению  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  с добавлением в реакционную смесь фосфатов соответствующих металлов  $\text{MPO}_4$  и пропорциональным уменьшением количества  $\text{VPO}_4$ .

Полученные продукты исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) с последующим уточнением структур, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (СЭМ, ПЭМ ВР), спектроскопии инфракрасного излучения (ИК) и ядерного гамма-резонанса (ЯГР). Содержание углерода определяли по результатам термогравиметрии. Валентное состояние ванадия определяли окислительно-восстановительным титрованием. Проводящие свойства образцов исследовали методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ) на таблетках с

блокирующими серебряными электродами. Электрохимические измерения проводили в двухэлектродной ячейке типа Swagelok. Катодная масса состояла из 75% активного вещества, 20% сажи «П277» и 5% поливинилиденфторида. Приготовленную катодную массу наносили тонким слоем на алюминиевую (для катода) или медную (для анода) фольгу. Плотность нанесения активного вещества в готовом высушенном электроде составляла 1,5-2 мг/см<sup>2</sup>. В качестве противоэлектродов в полуячейках использовали металлический натрий или литий. Electrodes отделяли друг от друга сепаратором фирмы Whatman, добавляли свежеприготовленный жидкий электролит – 1М раствор NaPF<sub>6</sub>/LiPF<sub>6</sub> в смеси пропиленкарбоната (ПК) и этиленкарбоната (ЭК) или ЭК и диметилкарбоната (ДМК) соответственно.

**Третья глава** состоит из четырёх разделов и посвящена представлению и обсуждению полученных результатов. В первых двух разделах обсуждается влияние условий синтеза на фазовый состав и структуру Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> и Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub>, их электрохимические свойства в натриевых и литиевых электрохимических полуячейках, в симметричных и полных ячейках с различными противоэлектродами. Все образцы, полученные твердофазным методом синтеза, содержали ~3 мас. % углерода. Ромбоэдрический Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (пр. гр. R-3c) образуется в ходе одностадийного твердофазного синтеза с незначительным содержанием примеси NaVP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (4 мас.%). Размер первичных

частиц составляет порядка 0.5 мкм, они образуют крупные пористые агломераты размером порядка 10-30 мкм. Электрохимические свойства Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> изучали в натриевых (Рис. 1а) и литиевых (Рис. 1б) полуячейках. Форма зарядно-разрядных кривых Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в литиевой ячейке совпадает с кривой, наблюдаемой в натриевой, но положение окислительно-восстановительного пика смещено на ~0,3 В выше, что соответствует разнице между

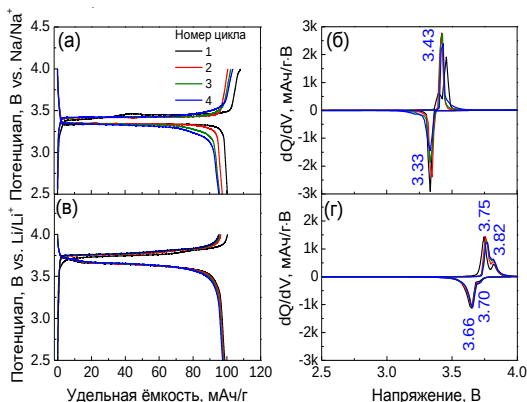


**Рис. 1.** Зарядно-разрядные профили и зависимости  $dQ/dV$  для Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> в натриевой (а, б) и литиевой (в, г) ячейках.

потенциалами пар  $\text{Na}^+/\text{Na}$  (-2,7 В отн. СВЭ) и  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (-3 В отн. СВЭ).

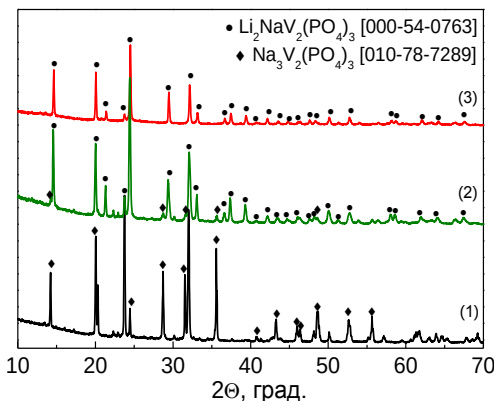


Рис. 2. Дифрактограмма исходного  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (1), продуктов химического (2) и электрохимического (в конце разряда)  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  обмена (3).

результатам ЭДС установлено, что изменение соотношения  $\text{Na}/\text{V}$  после проведения  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  обмена соответствует теоретическому. Таким образом, состав и структура продуктов химического и электрохимического  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  обмена совпадают и соответствуют замещению 2/3 ионов натрия на литий.

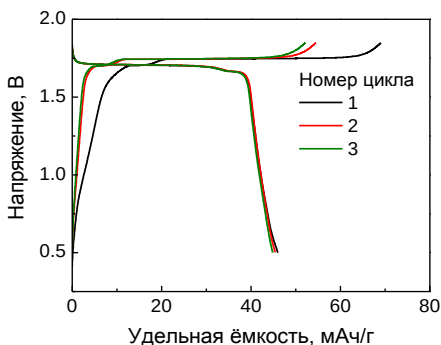


Рис. 3. Зарядно-разрядные профили циклирования симметричной ячейки  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 / \text{NaPF}_6 / \text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Было проведено сравнение продуктов электрохимического и химического  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  ионного обмена (Рис. 2). Дифрактограммы продуктов  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  обмена совпадают между собой и соответствуют соединению  $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ , что позволяет предположить схожую стехиометрию. Тем не менее, при уточнении структуры продуктов оказалось, что пр. гр. R-3c, приписываемая  $\text{Li}_2\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$  в литературе, не позволяет описать все наблюдаемые рефлексы, и более верным является описание структуры в пр. гр. R-3. По

Для  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  возможна интеркаляция одного иона натрия в области низких напряжений (1.6 В,  $Q_{\text{теор.}} = 59$  мАч/г). 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 Рис. 3 приведены результаты циклирования такой симметричной ячейки: катод и анод –  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , электролит – раствор  $\text{NaPF}_6$  в смеси ЭК с ПК. Обратимая

разрядная ёмкость второго цикла – 46 мАч/г, после 20 циклов заряда-разряда

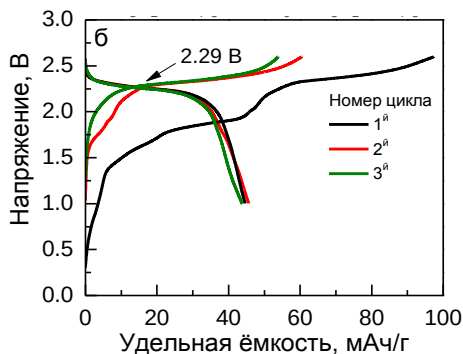


Рис. 4. Зарядно-разрядные профили циклирования ячейки  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 / \text{LiPF}_6 / \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ .

натриевой симметричной электрохимической ячейки (1,8 В) при том же значении обратимой удельной ёмкости – 50 мАч/г.

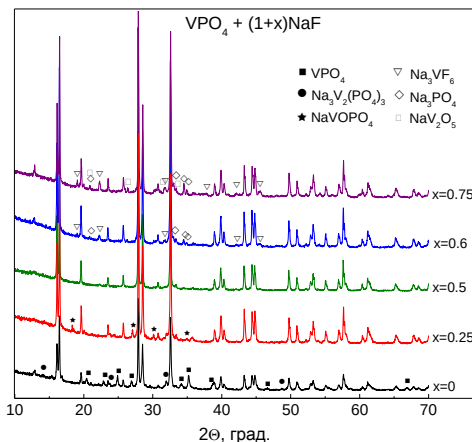


Рис. 5. Дифрактограммы продуктов отжига реакционной смеси  $\text{VPO}_4 + (1+x)\text{NaF}$ ,  $0 \leq x \leq 0,75$ .

$I4/mmm$  или  $C2/c$ ). Однако при анализе литературных данных возникают серьёзные сомнения в возможности получения  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  в ходе твердофазного синтеза. Для установления влияния соотношения реагентов на состав продукта

значение ёмкости составило 92% от первоначального. Для демонстрации целесообразности применения смешанно-ионных Na/Li систем были сконструированы полные псевдосимметричные электрохимические ячейки на основе фосфатов ванадия и щелочных металлов:  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  в качестве материала положительного электрода и  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  в качестве противоиэлектрода (Рис. 4). Видно, что рабочее напряжение таких смешанно-ионных систем (2,3 В) значительно превышает рабочее напряжение натриевой симметричной электрохимической ячейки (1,8 В) при том же значении обратимой удельной ёмкости – 50 мАч/г.

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. Принято рассматривать серию смешанно-валентных фторид-фосфатов  $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$ , где  $0 \leq x \leq 2$  (пр. гр.  $P4_2/mnm$ ), с граничными представителями  $\text{Na}_3\text{V}^{+3}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  и  $\text{Na}_3\text{V}^{+4}_2\text{O}_2(\text{PO}_4)\text{F}$ . Кроме того, сообщается о  $\text{NaV}^{+3}\text{PO}_4\text{F}$  (пр. гр.

твердофазной реакции был проведён отжиг смеси  $\text{VPO}_4$  с различным содержанием фторида натрия (Рис. 5). Здесь  $x = 0,5$  соответствует стехиометрическому соотношению из расчёта на  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ . Видно, что все образцы хорошо окристаллизованы, однако только образец  $x = 0,5$  является однофазным и соответствует  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  (пр. гр.  $P4_2/mnm$ ). Полнопрофильный анализ дифрактограмм продуктов с другим значением  $x$  был проведён с использованием различных моделей, в том числе с использованием пр. гр.  $I4/mmm$ , приписываемой ранее продукту реакции с  $x = 0$ . Было установлено, что именно  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  является основной кристаллической фазой во всех образцах, а приписывание продукту твердофазной реакции формулы  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  и пр. гр.  $I4/mmm$  или  $C2/c$  ошибочно.

Тем не менее,  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  можно получить в условиях гидротермального синтеза. Структура полученного таким образом  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  отличается от приписываемой ранее: соединение изоструктурно минералу тавориту и кристаллизуется в моноклинной сингонии с пр. гр.  $C2/c$ . Данные результаты позволили сделать предположение о метастабильности  $\text{NaVPO}_4\text{F}$ , и было решено провести отжиг реакционной смеси с  $x = 0$  с закалкой.

Дифрактограмма полученного продукта приведена на Рис. 6. 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 таворитоподобному  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  (пр. гр.  $C2/c$ ). Параметры элементарной ячейки моноклинной фазы  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  согласуются с литературными данными. Соотношение фаз  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  и  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  по массе 41% и 59% соответственно. Полученные результаты указывают на то, что моноклинная модификация фторид-фосфата  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  действительно является метастабильной, получить которую возможно только в условиях «мягкой химии» или закалки.

Из Рис. 7 видно, что зарядно-разрядные кривые циклирования образцов с  $x = 0$  и  $x = 0,5$  схожи, различие состоит в наличие короткого плато при 3,4 В для

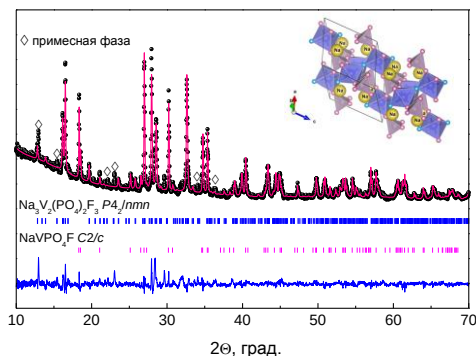


**Рис. 6.** Дифрактограмма образца с  $x = 0$ , полученного закалкой, после количественного фазового анализа. На вставке – структура  $\text{NaVPO}_4\text{F}$ .

первого образца при циклировании в Na-ячейке, что отражает наличие в нём примеси  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ .

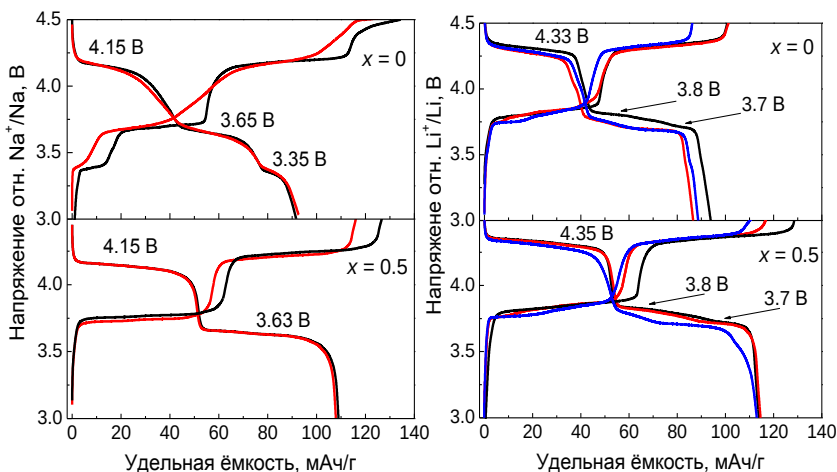


Рис. 7. Зарядно-разрядные кривые первых циклов образцов  $x = 0$  и  $x = 0.5$  в натриевых (слева) и литиевых (справа) электрохимических полужайках.

Форма профилей циклирования в Li-ячейках совпадает с формой в натриевых ячейках, однако оба плато находятся при более высоких напряжениях, а для образца с  $x = 0$  отсутствует добавочное третье плато при 3.4 В. Такое поведение связано с заменой анода с металлического Na на Li. Однако повышение напряжения плато при смене противоэлектрода для  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  составляет лишь  $\sim 0,15$  В, что меньше чем ожидаемое повышение на 0.3 В, ранее наблюдавшееся для  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (Рис. 1). Это объясняет отсутствие добавочного низковольтного плато для образца с  $x = 0$  в Li-ячейке, поскольку после смены противоэлектрода оно располагается при том же напряжении, что и плато, характерное для  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ . 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. Для образца с  $x = 0$  достигаемые значения ёмкости составили 91 и 87 мАч/г. Разница в значениях удельной ёмкости коррелирует с массовым содержанием электрохимически активной фазы. Все образцы показали исключительную стабильность в ресурсных испытаниях, проведённых как в натриевых, так и в литиевых ячейках (Рис. 8).

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

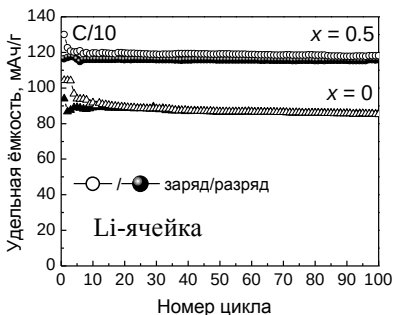


Рис. 8. Зависимости удельной ёмкости от номера цикла.

исходного катодного материала с пр. гр.  $P4_2/mnm$ . Таким образом, был показан обратимый структурный переход  $I4/mmm \rightleftharpoons P4_2/mnm$  при циклировании в литиевой электрохимической ячейке. Усреднив значения, полученные из результатов энергодисперсионной спектроскопии и уточнения заселённости позиций натрия (Табл. 1), примерный состав образца *A* в конце разряда соответствует  $Na_{2.56}Li_{0.44}V_2(PO_4)_2F_3$ , т.е. ~15 мол.% от всех ионов  $Na^+$  заменилось на ионы  $Li^+$ .

Таблица 1. Результаты уточнения структуры образцов после циклирования

| Образец/стадия           | Пр. гр.    | $a = b$ , Å | $c$ , Å    | $V$ , Å <sup>3</sup> | $Na^+$ /ф.ед. |
|--------------------------|------------|-------------|------------|----------------------|---------------|
| исходный                 | $P4_2/mnm$ | 9.0393(1)   | 10.7520(2) | 878.54(2)            | 3             |
| образец <i>A</i> /заряд  | $I4/mmm$   | 6.2496(2)   | 10.9568(7) | 427.94(4)            | 1.08(4)       |
| образец <i>A</i> /разряд | $P4_2/mnm$ | 9.025(1)    | 10.752(1)  | 875.8(1)             | 2.60(6)       |

В третьем разделе обсуждаются результаты катионного замещения Na на Li посредством химического ионного обмена и твердофазного синтеза  $Na_{3-δ}Li_δV_2(PO_4)_2F_3$ . В результате синтеза смешанных натрий-литиевых фторид фосфатов однофазный продукт удалось получить только в случае химического ионного обмена (Рис. 9, образец NL-IE). Дифрактограмма продукта совпадает с дифрактограммой  $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ , рефлексы сдвинуты в сторону больших углов, указывая на уменьшение параметров элементарной ячейки за счет замещения  $Na^+$  на  $Li^+$  с меньшим ионным радиусом. Для продуктов твердофазного синтеза из смеси  $2VPO_4 + (3-y)NaF + yLiF$ , где  $0.1 \leq y \leq 0.6$  (образцы NL01-NL06)

*situ* исследования методами РФА и ЭДС. Образец  $x = 0.5$  извлекали из ячейки в конце 12<sup>го</sup> заряда или разряда (образец *A*), промывали ДМК и высушивали. На дифрактограмме заряженного образца *A* наблюдается набор рефлексов, соответствующий фазе  $Na_{1+δ}V_2(PO_4)_2F_3$  ( $δ < 0.3$ ) с пр. гр.  $I4/mmm$ , при этом изменение объёма элементарной ячейки составило 2,6% (Табл. 1). Последующий разряд (интеркаляция ионов  $Na^+$  и  $Li^+$ ) приводит к возвращению структуры

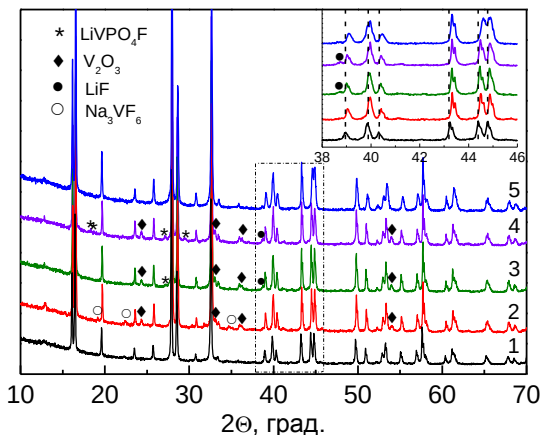


Рис. 9. Дифрактограммы продуктов твердофазного Na/Li замещения: NL01 (2), NL04 (3) и NL06 (4) и ионного обмена NL-IE (5).

наблюдается после химического Na/Li обмена. Содержание натрия в образце NL-IE определяли путем уточнения заселённости позиций натрия и дополнительно подтверждали результатами ЭДС. Среднее значение привело к примерной формуле  $\text{Na}_{2.54}\text{Li}_{0.46}\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ . Стоит отметить, что степень химического Na/Li ионного обмена сопоставима со степенью электрохимического обмена. Такой результат является закономерным, поскольку оба этих процесса протекают в неравновесных условиях. Степень

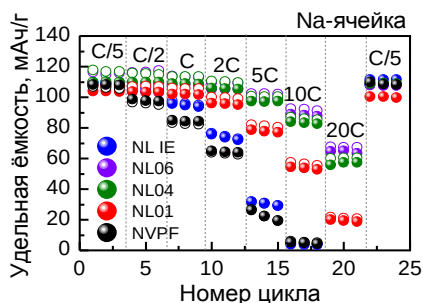


Рис. 10. Зависимости удельной ёмкости от скорости циклирования образцов, модифицированных  $\text{Li}^+$ .

рефлексы основной кристаллической фазы также совпадают с  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  и характеризуются сдвигом в сторону больших углов, причём с ростом  $u$  сдвиг становится более явным, и наблюдается присутствие примесей.

Общей примесной фазой для всех образцов является  $\text{V}_2\text{O}_3$ , а наличие LiF в образцах (NL04-06) указывает на отклонение степени замещения от теоретически

Na/Li замещения при твердофазном синтезе, оцененная по правилу Вегарда, крайне мала и не превышала 2.3 мол.%. Форма кривых гальваностатического циклирования для образцов, модифицированных литием, совпадает с формой для  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ .

Интересные особенности обнаружили при циклировании образцов  $\text{Na}_{3-x}\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  при высоких скоростях (Рис. 10). Образцы  $\text{Na}_{3-x}\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ,

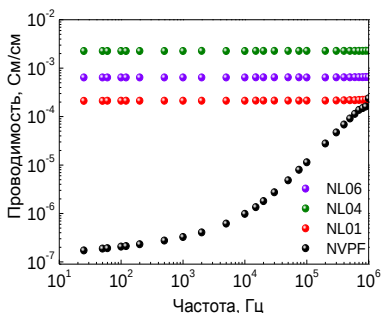


Рис. 11. Частотная зависимость проводимости образцов NVPF и NL01-06 в логарифмических координатах.

полученные твердофазным синтезом, демонстрируют значительно более высокие показатели ёмкости, даже при таких высоких скоростях, как 20С (разряд за 3 минуты), по сравнению с исходным  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  и  $\text{Na}_{2.54}\text{Li}_{0.46}\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ , полученным химическим ионным обменом. Таким образом, улучшение мощностных характеристик не связано со степенью Na/Li замещения. Результаты СЭИ показали, что значение проводимости  $\sigma$  образцов NL01-06 не меняется с изменением частоты (Рис. 11). Для материалов, обладающих ионной проводимостью, является характерной частотная зависимость  $\sigma$ . Отсутствие частотной зависимости указывает на значительное повышение электронной составляющей  $\sigma_{\text{эл}}$  в композиционных катодных материалах, что дополнительно подтверждается низкими значениями энергии активации проводимости образцов NL01-06 ( $E_a(\text{NL06}) = 0.14(2)$  эВ), рассчитанными из температурных зависимостей. Увеличение проводимости (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. Такое поведение может быть объяснено образованием *in situ* в ходе синтеза перколяционной электропроводящей сетки между частицами  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ , состоящей из электропроводящего углерода и  $\text{V}_2\text{O}_3$  (с металлическим характером проводимости). 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  $\text{V}_2\text{O}_3$  *in situ* во время синтеза. Массовое содержание  $\text{V}_2\text{O}_3$  в конечном продукте - 3%, что соответствует количеству  $\text{V}_2\text{O}_3$  в образце NL06. Значение проводимости данного материала при комнатной температуре совпадает с наблюдаемым ранее для образца NL06. Совпадают и результаты циклирования  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3@\text{C}/\text{V}_2\text{O}_3$  при высоких скоростях (Рис. 12). Обратимая разрядная ёмкость составила 104 мАч/г, незначительное падение ёмкости до 99 мАч/г наблюдается только после увеличения скорости в 25 раз (до 5С); даже при скорости циклирования 40С достигается обратимая ёмкость порядка 35 мАч/г.

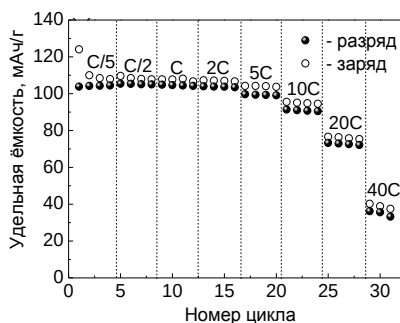


**Рис. 12.** Зависимость удельной ёмкости  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3@\text{C}/\text{V}_2\text{O}_3$  от скорости циклирования.

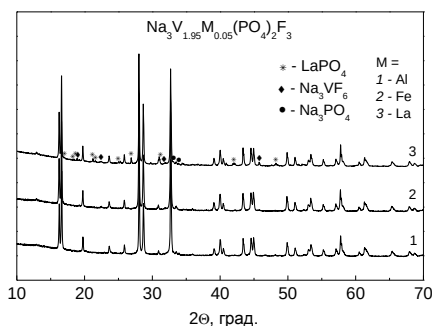


**Рис. 14.** Дифрактограммы продуктов твердофазного синтеза  $\text{Na}_3\text{V}_{0.95}\text{M}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ .

Не вступивший в реакцию  $\text{LaPO}_4$  привел к увеличению соотношения  $\text{NaF}/\text{VPO}_4$  и образованию натрия содержащих примесных фаз. Спектр ЯГР образца Fe05, записанный при комнатной температуре (Рис. 15), хорошо аппроксимируется одним симметричным дублетом. Значение химического сдвига и квадрупольного расщепления (0.41 мм/с и 0.63 мм/с) характерны для ионов железа в степени окисления +3, находящихся в октаэдрическом окружении, что отличается от локального окружения железа в структуре реагента ( $\text{FePO}_4$ ) и подтверждает успешное замещение ванадия ионами железа в позициях  $8j$  в  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ .

Четвёртый раздел посвящен катионному замещению ванадия в  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  с получением составов  $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{M}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ . Известно, что гомовалентное допирование является энергетически более выгодным, чем гетеровалентное, поэтому в рамках данной работы для замещения ионов  $\text{V}^{3+}$  ( $r = 0.640 \text{ \AA}$ ) были выбраны только ионы трёхвалентных  $p$ - и  $d$ -металлов:  $\text{Al}^{3+}$  ( $r = 0.535 \text{ \AA}$ ),  $\text{Fe}^{3+}$  ( $r = 0.645 \text{ \AA}$ ) и  $\text{La}^{3+}$  ( $r = 1.032 \text{ \AA}$ ). Образцы, допированные алюминием и железом (Al05 и Fe05), являются однофазными, в то время как образец La05 содержит значительное количество примесей, таких как  $\text{LaPO}_4$  и  $\text{Na}_3\text{VF}_6$  (Рис. 14). Рассчитанное содержание  $\text{LaPO}_4$  в образце La05 совпадает с добавленным в реакцию смесь  $\text{LaPO}_4$ , а параметры решётки основной кристаллической фазы совпадают с  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ . Отсюда был сделан вывод, что замещение ванадия на лантан не произошло. Причиной является значительно больший ионный радиус  $\text{La}^{3+}$  по сравнению с ионами  $\text{V}^{3+}$ .

На спектрах импеданса для всех образцов наблюдаются годографы, однако сопротивление образца La05 значительно ниже остальных (Рис. 16), что говорит о его лучшей проводимости. Такое поведение, однако, является необычным, поскольку ионы  $\text{La}^{3+}$  не встраиваются в структуру  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ . С другой стороны, частичное замещение ионов  $\text{V}^{3+}$  на ионы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  не привело к увеличению электрической

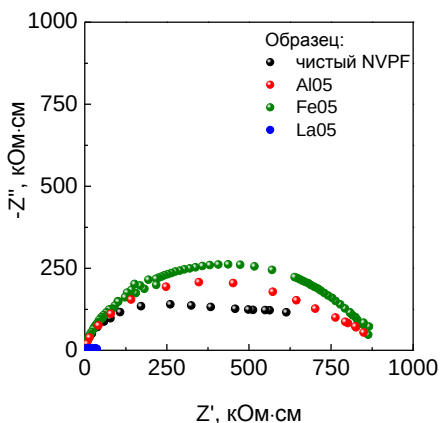


Рис. 16. Годографы электрохимического импеданса в координатах Найквиста.

исходного  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ . Схожесть спектров электрохимического импеданса подтверждает предположение, что увеличение электропроводности образца La05 связано с образованием проводящих примесных фаз, что вызвано отклонением состава реакционной смеси от стехиометрического. Среди идентифицированных примесей можно выделить  $\text{Na}_3\text{VF}_6$ , обладающую, по литературным данным, высокой электронной проводимостью и, таким образом, способную увеличить электропроводность полученного композиционного материала. Для образцов

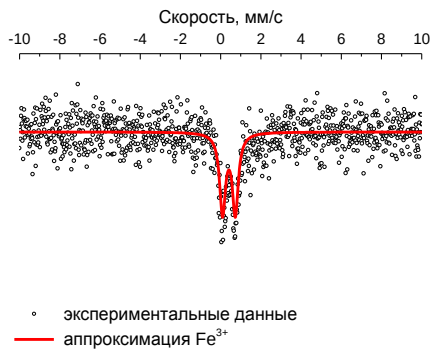


Рис. 15. Спектр ЯГР твёрдого раствора  $\text{Na}_3\text{V}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ .

проводимости материала. Увеличение электропроводности образца La05, вероятно, связано с образованием поверхностных высокопроводящих фаз. Наблюдаемые в образце La05 примесные фазы имеют такой же качественный состав, что и для образцов, полученных при использовании соотношения  $\text{NaF}/\text{VPO}_4 > 1.5$  в реакционной смеси. С помощью СЭИ обнаружено, что общее сопротивление для этих образцов имеет один и тот же порядок величины ( $1.5 \cdot 10^4$  Ом·см для  $\text{NaF}/\text{VPO}_4 > 1.5$  и  $1.9 \cdot 10^4$  Ом·см для La05), что намного ниже, чем у

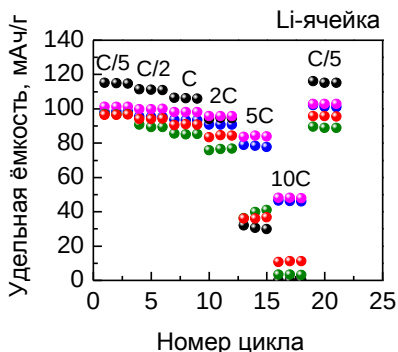


**Рис. 17.** Графики зависимости удельной ёмкости от скорости циклирования образцов  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  (чёрный),  $\text{Al05}$  (красный),  $\text{Fe05}$  (зелёный),  $\text{La05}$  (синий) и  $\text{NaF}/\text{VPO}_4 > 1.5$  (розовый).

стехиометрии реакционной смеси можно получать композиционные катодные материалы с улучшенными электрохимическими характеристиками за счёт проводящих поверхностных фаз, образующихся *in situ* в ходе синтеза.

## 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  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  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  $\text{NaF}/\text{VPO}_4$  основным продуктом является  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  (пр. гр.  $P4_2/mnm$ ). Соединение  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  (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  $\text{NaVPO}_4\text{F}$ . 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  $\text{Na}^+$  и  $\text{Li}^+$ ;

$\text{La05}$  и  $\text{NaF}/\text{VPO}_4 > 1.5$  при высоких скоростях достигаются большие значения удельной ёмкости по сравнению с чистым  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  (Рис. 17).

Такое улучшение циклируемости при высоких скоростях согласуется с более высокой электропроводностью данных образцов. Гомовалентное допирование ионами железа и алюминия не приводит к улучшению электрохимических свойств  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  и не влияет на форму зарядно-разрядных кривых циклирования. Таким образом, было показано, что в данной системе посредством варьирования

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  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  на его проводящие и электрохимические свойства. Показано, что степень замещения  $\text{Na}^+$  на  $\text{Li}^+$  при твердофазном синтезе значительно ниже наблюдаемой при химическом и электрохимическом ионном обмене, а замещение  $\text{V}^{3+}$  на ионы  $\text{La}^{3+}$  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 электропроводящую матрицу углерода с  $\text{V}_2\text{O}_3$ , 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 противозлектродами на основе  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , графита.

#### **Основные результаты диссертации опубликованы в следующих статьях:**

1. Косова Н.В., **Реzepова Д.О.** Натрий-содержащие соединения как матрицы для обратимой интеркаляции ионов лития // Электрохимическая энергетика. – 2016. – Т. 16. – №3. – С. 92-99.
2. Kosova N.V., **Rezepova D.O.**, Petrov S.A., Slobodyuk A.B. Electrochemical and chemical  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  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.
3. 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.

4. 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.
5. 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.
6. Kosova N.V., **Rezepova D.O.**, Montroussier N., Effect of  $\text{La}^{3+}$  modification on the electrochemical performance of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  // *Batteries*. – 2018. – V. 4. – P. 32.
7. Kosova N.V., **Rezepova D.O.** Mixed sodium-lithium vanadium fluorophosphates  $\text{Na}_{3-x}\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ : the origin of the excellent high-rate performance // *Journal of Power Sources*. – 2018. – V. 408. – P. 120–127.

#### Тезисы докладов:

1. Rezepova D.O., Kosova N.V., Sloboduyk A.B. Structure and electrochemistry of  $\text{Na}_{1+x}\text{VPO}_4\text{F}_{1+x}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) for Na and hybrid Na/Li batteries // *The IBA Conference, 20-25 March 2016, Nantes, France. Book of abstracts*. – p. 175.
2. Kosova N.V., Rezepova D.O., Tsapina A.M., Petrov S.A., Sloboduyk A.B. Electrochemical and chemical  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  ion exchange in Na-based cathode materials // *The 18<sup>th</sup> IMLB, 19-24 June 2016, Chicago, USA. Book of abstracts*. – №744.
3. Kosova N.V., Rezepova D.O., Tsapina A.M. Sodium-based compounds as hosts for the reversible intercalation of lithium ions // *The XIV International Conference "Topical Problems of Energy Conversion in Lithium Electrochemical Systems", 11-15 September 2016, Suzdal, Russia. Book of abstracts*. – p. 26.
4. Косова Н.В., Резепова Д.О., Гибридные натрий-литий ионные аккумуляторы // *Теория и практика современных электрохимических производств: тез. докл. IV Междунар. науч. конф. 14-16 ноября 2016 г. – Санкт-Петербург, 2016. – с. 9.*
5. Резепова Д.О. Новые электродные материалы для натрий-ионных и гибридных натрий–литий–ионных аккумуляторов: синтез, структура и электрохимические свойства // В кн.: НТИ. Сборник научных трудов 10-й Всерос. науч. конф. молод. ученых в 9 ч. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2016. – Часть 3. – с. 179 – 180.
6. Резепова Д.О., Косова Н.В. Механохимически стимулированный твердофазный синтез ванадий-содержащих катодных материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов // *Химические технологии функциональных материалов: материалы III Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2017. – 287 с.*
7. Резепова Д.О., Косова Н.В. Сравнительный анализ электрохимических свойств катодных материалов на основе  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  и  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  // *МНТК-*

2017: Сборник научных трудов Междунар. науч.-технич. конф. студ. и молод. ученых в 4-х ч. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2017. - ч. 4. – 45-47 с.

8. Rezepova D.O., Kosova N.V.  $\text{Na}_{1+y}\text{VPO}_4\text{F}_{1+y}$  ( $0 \leq y \leq 0.5$ ) as Cathode Materials for Hybrid  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  Batteries // The 5<sup>th</sup> International Conference INESS-2017, 9-11 August 2017, Astana, Kazakhstan. Book of abstracts.– p. 26.

9. Rezepova D.O., Kosova N.V. Substitution and Na/Li ion exchange in  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  // The IBA Conference, 11-16 March 2018, Jeju Island, Korea. Book of abstracts. – p. 150.

10. Rezepova D.O., Kosova N.V. The influence of synthesis methods on structure and electrochemistry of mixed  $(\text{Na},\text{Li})_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  // The V International Conference FBMT-2018, 25-28 June 2018, Novosibirsk, Russia. Book of abstracts.– p. 83.

11. Rezepova D., Kosova N. The effect of the  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  doping by s-, p- and d-ions // The 69th Annual Meeting of ISE, 2-7 September 2018, Bologna, Italy. Book of abstracts. – p. 783.

12. Rezepova D.O., Kosova N.V. In situ formation of conductive networks in  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ -based cathode materials for Na- and Li-ion batteries // The Russia-Japan Joint Seminar, 1-3 October 2018, Novosibirsk, Russia. Book of abstracts. – p. 74.

13. Semykina D.O., Kosova N.V., Podgornova O.A. The influence of the synthesis methods on structure and electrochemistry of sodium-vanadium fluorophosphates // 22<sup>nd</sup> International Conference on Solid State Ionics, 16-21 June 2019, PyeongChang, Korea. Book of abstracts. – P-TUE-114.

*В настоящее время автор сменила фамилию Резепова на Семькина.*

### **Благодарности**

Автор выражает благодарность научному руководителю в.н.с., к. х. н. Н.В. Косовой за руководство и обсуждение результатов, рецензирование и помощь в написании научных статей и настоящей диссертации. Автор благодарен сотрудникам ИХТТМ СО РАН: к.ф.-м.н. Н.В. Булиной, к.х.н. А.А. Матвиенко, к.х.н. О.А. Подгорновой, к.х.н. А.С. Улихину, д.ф.-м.н. И.Ю. Просанову, С.А. Петрову, а также сотрудниками МИИ ИМ ЮФУ: к.ф.-м.н. А. Гуде, В. Шаповалову 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.