

УДК 541.136+546.33+544.463+541.138

НАТРИЙСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК МАТРИЦЫ ДЛЯ ОБРАТИМОЙ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ИОНОВ ЛИТИЯ

Н. В. Косова ✉, Д. О. Резепова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН
630128, Россия, Новосибирск, Кутателадзе, 18

✉ E-mail: kosova@solid.nsc.ru

Поступила в редакцию 19.09.16 г.

В настоящей работе исследовано циклирование $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ с триклинной, ромбической и тетрагональной симметрией соответственно, в гибридных Na/Li электрохимических ячейках с литиевым анодом и электролитом на основе LiPF_6 . Установлено наличие электрохимического Na^+/Li^+ ионного обмена с образованием новых смешанных Na-Li фаз с разной степенью обмена: $\sim\text{NaLiFeP}_2\text{O}_7$, $\sim\text{NaLiFePO}_4\text{F}$ и $\sim\text{Na}_{2.5}\text{Li}_{0.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Все материалы демонстрируют высокую ёмкость и стабильность при циклировании.

Ключевые слова: $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, электрохимическая интеркаляция, гибридные аккумуляторы.

SODIUM-BASED COMPOUNDS AS HOSTS FOR REVERSIBLE INTERCALATION OF LITHIUM IONS

N. V. Kosova ✉, D. O. Rezepova

Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of the Siberian Branch of the RAS
18, Kutateladze str., Novosibirsk, 630128, Russia

✉ E-mail: kosova@solid.nsc.ru

Received 19.09.16

In this work, we studied the cycling behavior of $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ with triclinic, orthorhombic and tetragonal structure in hybrid Na/Li electrochemical cells with Li anode and LiPF_6 -based electrolyte. The occurrence of electrochemical Na^+/Li^+ ion exchange was established resulting in the formation of the new mixed Na-Li compositions with different degree of exchange: $\sim\text{NaLiFeP}_2\text{O}_7$, $\text{NaLiFePO}_4\text{F}$ and $\sim\text{Na}_{2.5}\text{Li}_{0.5}\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. All materials showed high capacity and stability upon cycling.

Key words: $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, electrochemical intercalation, hybrid batteries.

DOI: 10.18500/1608-4039-2016-16-3-92-99

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых типов аккумуляторов, в том числе натрий-ионных, является новым и актуальным направлением в области накопителей энергии [1]. Это связано с истощением запасов лития и возрастанием его стоимости. Натрий имеет схожие с литием физико-химические характеристики, однако он более распространён в природе, а его стоимость значительно ниже. Однако натрий-ионные аккумуляторы отличаются низкой эффективностью электродных материалов и более низкой плотностью энергии, чем литий-ионные, поскольку окислительно-восстановительный потенциал пары Na^+/Na (–2.71 В относительно стандартного водородного потенциала) на 0.3 В выше потенциала пары Li^+/Li , а молярная масса больше. Наиболее перспективное применение натрий-ионных аккумуляторов предвидится в области крупногабаритных аккумуляторов (стационарных накопителей энергии).

В качестве альтернативы предлагается концепция гибридного Na/Li ионного аккумулятора, в котором в качестве катода используют натрийсодержащие интеркаляционные соединения, а в качестве анода – литийсодержащие 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. Ожидается, что такие аккумуляторы будут иметь преимущества по сравнению с чисто натриевыми в плане повышения плотности энергии и мощности, улучшения циклируемости и понижения стоимости, поскольку натрийсодержащие катоды дешевле, а их синтез легче.

Можно выделить четыре типа гибридных систем, отличающихся способностью материалов катода и анода к обратимому внедрению катионов разных металлов, находящихся в электролите [2].

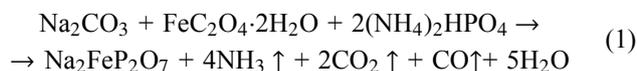
К первому типу относятся системы, в которых при наличии в электролите катионов типа A^+ и B^+ катод способен обратимо внедрять только катионы типа A^+ , а анод – только катионы типа B^+ . Ко второму типу относятся системы, в которых только один электрод способен к обратимому совместному внедрению катионов A^+ и B^+ . В третьем типе систем оба электрода способны обратимо внедрять катионы A^+ и B^+ . Последний тип отличается тем, что изначально в аноде и электролите присутствует только один вид катионов, например B^+ , при этом катионы A^+ поступают в электролит из катода в процессе циклирования и могут наряду с ионами B^+ участвовать в обратимой интеркаляции в катод.

В качестве объектов исследования в данной работе были выбраны пирофосфат железа-натрия $Na_2FeP_2O_7$ с триклинной симметрией (пр. гр. $P-1$) [3, 4], фторофосфат железа-натрия Na_2FePO_4F с ромбической симметрией (пр. гр. $Pbcn$) [5, 6] и фторофосфат ванадия-натрия $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ с тетрагональной симметрией (пр. гр. $P4_2/mnm$) [7–9], предложенные ранее в качестве катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов. Данные соединения обладают высоким рабочим напряжением относительно Na^+/Na (2.8 В, 3.0 В, 4.0 В соответственно) и теоретической удельной ёмкостью (97 мА·ч/г, 134 мА·ч/г, 128 мА·ч/г соответственно), 3D ($Na_2FeP_2O_7$) и 2D (Na_2FePO_4F и $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$) диффузионными каналами и стабильностью при циклировании в Na ячейках. Показано, что в процессах обратимой интеркаляции принимает участие 1 ион Na^+ на формульную единицу $Na_2FeP_2O_7$ и Na_2FePO_4F и 2 иона Na^+ на формульную единицу $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$. Предполагается, что структурные особенности выбранных материалов могут обуславливать их различное поведение при циклировании в гибридных Na/Li ячейках.

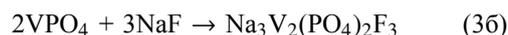
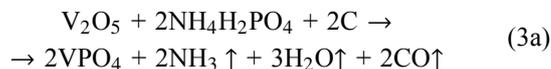
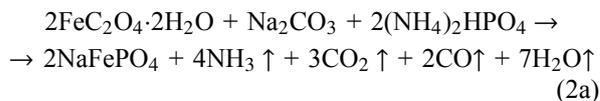
Целью данной работы было исследование электрохимической активности натрийсодержащих катодных материалов в гибридных Na/Li ячейках, степени Na^+/Li^+ ионного обмена и состава и структуры образующихся фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катодных материалов осуществляли твёрдофазным методом с использованием предварительной механической активации (МА) смеси реагентов. $Na_2FeP_2O_7$ получали в одну стадию по реакции:



Na_2FePO_4F и $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ получали в две стадии:



МА проводили в высокоэнергетической планетарной мельнице АГО-2 (900 об./мин.). Отжиг мех-активированных смесей осуществляли в токе аргона при температуре 600–650°C.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов проводили с помощью дифрактометра D8 Advance Bruker, излучение $CuK\alpha$ ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.5445 \text{ \AA}$). Для уточнения структур по данным РФА использовали пакеты программного обеспечения GSAS 10] и TOPAS [11]. Размер и морфологию частиц исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi S3400N. Химический анализ проводили посредством энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС), используя приставку UltraDry EDS. Катодные массы для электрохимического тестирования состояли из 75 мас.% активной составляющей, 20 мас.% проводящего углерода Super P и 5 мас.% связующего PVDF/NMP. Рабочие электроды готовили путём нанесения суспензии на алюминиевую фольгу и высушивания при 100°C. Плотность приготовленных образцов составляла 1.5–2 мг/см², диаметр электрода – 7.2 мм. Электрохимические ячейки собирали в герметичном боксе, наполненном аргоном, используя литиевую фольгу в качестве анода, 1 М раствор $LiPF_6$ в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната (2 : 1) в качестве электролита и стекловолоконный фильтр Whatman, Grade GF/C в качестве сепаратора. Циклирование образцов проводили в гальваностатическом режиме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифрактограммы синтезированных образцов $Na_2FeP_2O_7$, Na_2FePO_4F и $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ после уточнения структур соединений по методу Ритвельда. По результатам РФА образцы фторофосфатов являются однофазными. В образце $Na_2FeP_2O_7$ наблюдается наличие примесной фазы $Na_4P_2O_7$, массовое содержание которой, оценённое из двухфазного уточнения по методу Рит-

вельда, составляет порядка 3%. Все образцы характеризуются высокой степенью кристалличности. Приведённые в табл. 1 уточнённые параметры элементарных ячеек хорошо согласуются с литературными данными [4, 6, 12].

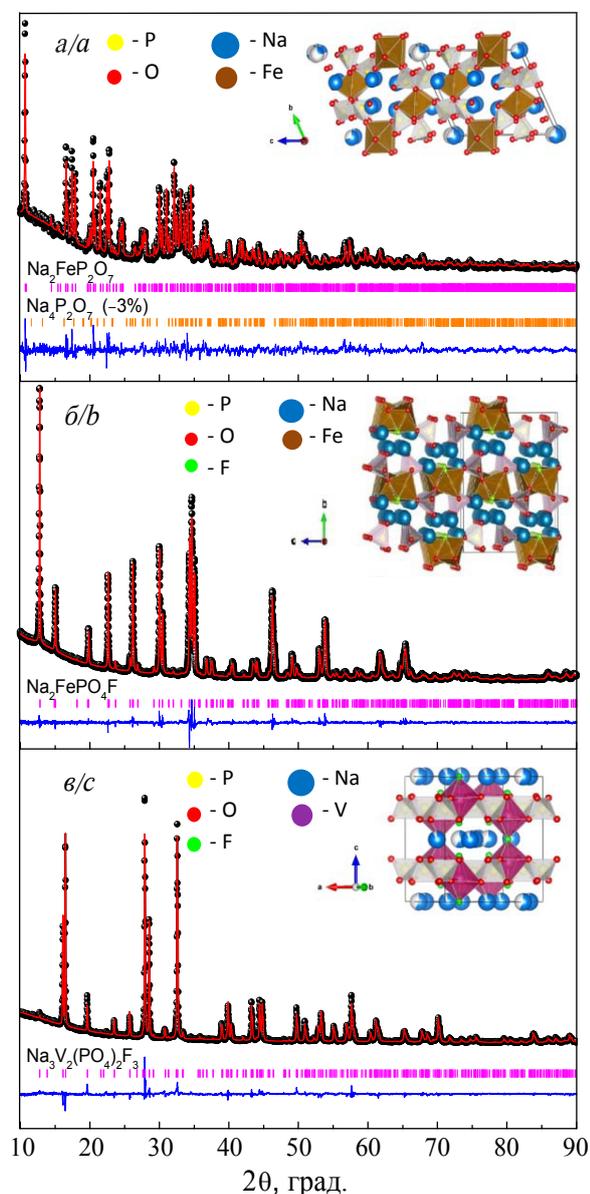


Рис. 1. Дифрактограммы $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ (а), $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (б), $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (в) после уточнения структур по методу Ритвельда. На вставке: структуры, представленные с использованием координационных полиэдров

Fig. 1. X-Ray patterns of $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ (a), $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (b), $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (c) after structure Rietveld refinement. In inset: structures, presented using coordination polyhedral

Морфологию исходных образцов до и после циклирования в гибридных ячейках изучали методом СЭМ. Исходные образцы состоят из смеси мелких (первичных) частиц неправильной формы (рис. 2, а–в) со средним размером около 300–500 нм

и более крупных (вторичных) частиц микронных размеров, возникающих в результате агломерации первичных частиц. Для контроля изменения морфологии частиц в ходе циклирования образцов после нескольких зарядно-разрядных циклов прекращали подачу тока на электрохимическую ячейку в конечной точке разряда, катодную массу извлекали из ячейки в аргоновом боксе, промывали диметилкарбонатом и высушивали в атмосфере аргона. Исходя из микрофотографий СЭМ образцов после циклирования (рис. 2, г–е) во всех трёх случаях наблюдали уменьшение размера первичных частиц до 50–100 нм, вызванное процессом электрохимического диспергирования.

Таблица 1 / Table 1

Уточнённые параметры элементарных ячеек исследуемых образцов

Refined lattice parameters of the samples studied

Параметр	$\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$
Пр. гр.	<i>P</i> -1	<i>Pbcn</i>	<i>P4₂/mmm</i>
<i>a</i> , Å	6.4203(2)	5.2273(4)	9.0403(1)
<i>b</i> , Å	9.4283(4)	13.821(1)	9.0403(1)
<i>c</i> , Å	11.0115(4)	11.749(1)	10.7531(1)
α	64.291(2)°	90°	90°
β	85.454(3)°	90°	90°
γ	72.950(3)°	90°	90°
<i>V</i> , Å ³	573.28 (4)	848.8(2)	878.82(2)

Электрохимические характеристики образцов изучали в гибридных Na/Li ячейках методом гальваностатического циклирования. На рис. 3 приведены зарядно-разрядные кривые для первых трёх и 10-го циклов наряду с соответствующими зависимостями dQ/dU от напряжения. Циклирование $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ проводили со скоростью 0.05C в диапазоне напряжений 2.0–4.3 В. Разрядная ёмкость первого цикла составила 88 мА·ч/г, что соответствует ~91% от теоретического значения. Все наблюдаемые окислительно-восстановительные пики были сдвинуты в сторону больших напряжений по сравнению с натриевыми ячейками с анодом из металлического натрия и электролитом на основе NaClO_4 . Наклонный характер зарядно-разрядных кривых указывает на однофазный механизм (де)интеркаляции ионов щелочных металлов. Кривые зависимости dQ/dU от напряжения для первого цикла $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ значительно отличаются от последующих. Поскольку при циклировании $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ в натриевой ячейке такого эффекта не наблюдается, то данный факт указывает на протекание постепенного электрохимического Na^+/Li^+ ионного обмена. На последующих двух циклах дифференциальные кривые меняются менее заметно. Изменения становятся практически неразличимыми после 4-го цикла, что указыва-

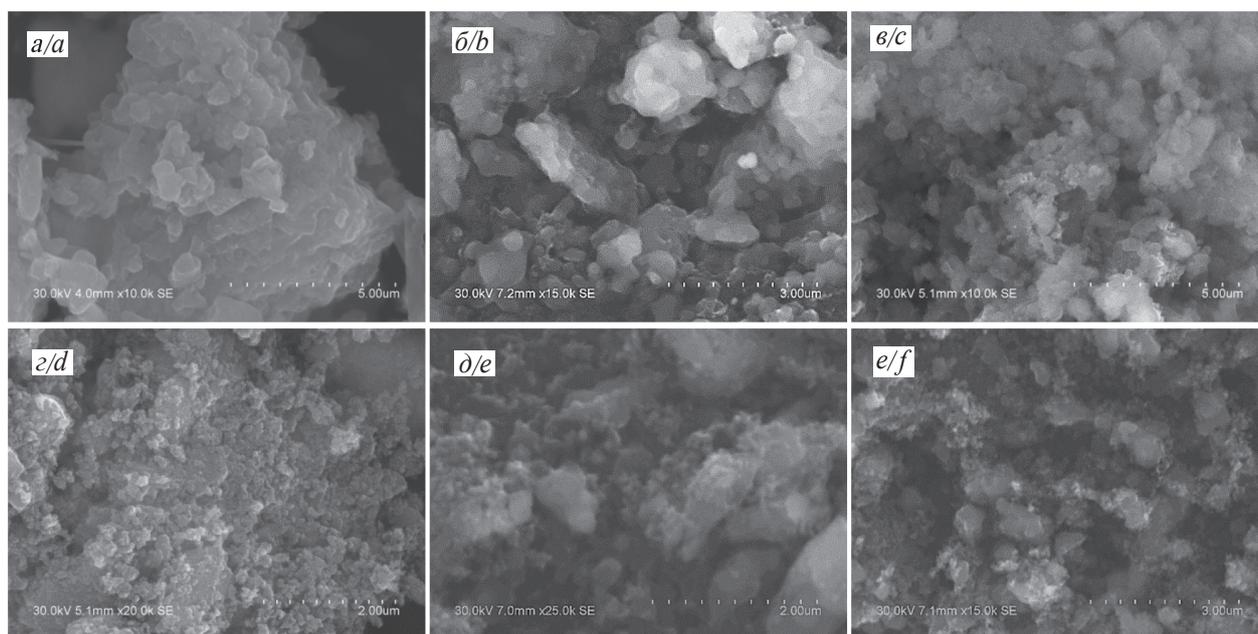


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ исходных образцов и после электрохимического циклирования: Na₂FeP₂O₇ (а, з), Na₂FePO₄F (б, д), Na₃V₂(PO₄)₂F₃ (е, е)

Fig. 2. SEM images of initial samples and after electrochemical cycling: Na₂FeP₂O₇ (a, d), Na₂FePO₄F (b, e), Na₃V₂(PO₄)₂F₃ (c, f)

ет на завершение процесса ионного обмена. Следует отметить, что наблюдаемые дифференциальные кривые не совпадают с дифференциальными кривыми Li₂FeP₂O₇ с моноклинной структурой (пр. гр. P2₁/c) [13], что косвенно свидетельствует об отсутствии в ходе циклирования структурного перехода от исходной триклинной симметрии к моноклинной. Таким образом, в результате электрохимического Na⁺/Li⁺ ионного обмена образуется новая смешанная фаза (Na,Li)₂FeP₂O₇ с сохранением исходной симметрии (пр. гр. P-1).

Циклирование Na₂FePO₄F проводили со скоростью 0.1C в диапазоне напряжений 2.0–4.2 В. На зарядных профилях наблюдаются две наклонные области при 3.05 В и 3.75 В. В ходе первых четырёх циклов зарядно-разрядные профили претерпевают постепенные изменения, что указывает на протекание Na⁺/Li⁺ ионного обмена (рис. 3, б). Интересно, что удельная электрохимическая ёмкость увеличивается с 51 мА·ч/г на первом цикле до 93 мА·ч/г на третьем цикле. Начиная с 5-го цикла разрядная ёмкость остаётся неизменной и составляет ~100 мА·ч/г, что соответствует 75% от теоретического значения. Наклонный характер зарядно-разрядных профилей соответствует (де)интеркаляции ионов щелочных металлов по механизму твёрдых растворов. Согласно данным РФА после нескольких зарядно-разрядных циклов в гибридной Na/Li ячейке

Na₂FePO₄F превращается в новую смешанную фазу (Na,Li)₂FePO₄F с сохранением исходной симметрии (пр. гр. Pbcn) [14].

Циклирование Na₃V₂(PO₄)₂F₃ проводили со скоростью 0.1C в диапазоне напряжений 3.0–4.6 В. Зарядно-разрядные кривые состоят из двух областей со средним напряжением 3.7–3.8 В и 4.35 В. Следует отметить, что относительная интенсивность низковольтного пика при 3.7–3.74 В в ходе первых нескольких циклов возрастает, при этом положение всех пиков остаётся неизменным. Такой эффект впервые наблюдали Баркер с соавторами [15] при циклировании ячейки Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄||Na₃V₂(PO₄)₂F₃ со смешанным Na⁺/Li⁺ электролитом. Авторы предположили, что изменения в соотношении интенсивности низковольтного пика в районе ~3.8 В могут быть связаны с тем, что после нескольких первых циклов при низких напряжениях на катоде начинает преобладать (де)интеркаляция ионов Li⁺, в то время как в высоковольтной области доминирует (де)интеркаляция ионов Na⁺, чему соответствует отсутствие заметного изменения интенсивности дифференциальных пиков в области 4.35 В. Методом РФА было показано [16], что образующаяся в процессе циклирования новая смешанная фаза (Na,Li)₃V₂(PO₄)₂F₃ сохраняет тетрагональную симметрию исходного соединения (пр. гр. P4₂/mnm).

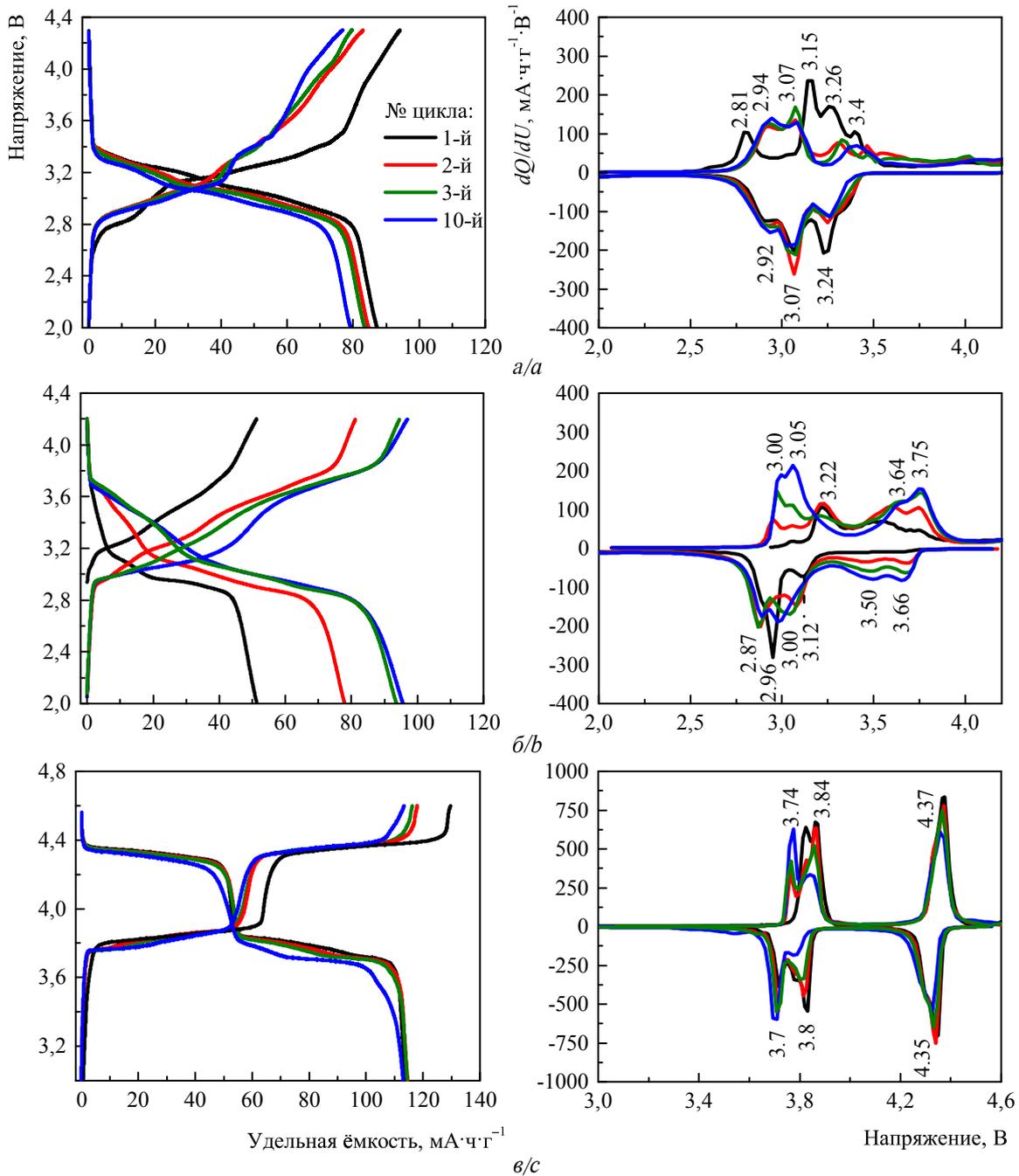


Рис. 3. Зарядно-разрядные кривые $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ (а), $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (б), $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (в) и соответствующие им зависимости dQ/dU от напряжения

Fig. 3. Charge-discharge curves of $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ (a), $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ (b), $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (c) and corresponding dQ/dU vs. voltage plots

Для оценки степени Na^+/Li^+ ионного обмена было проведено сравнение химического состава исходных образцов и продуктов, образующихся после нескольких зарядно-разрядных циклов в гибридных ячейках, методом ЭДС. Полученные атомные отношения элементов приведены в табл. 2. В слу-

чае $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ соотношение Na/Fe падает от 2.02 для исходного образца до 1.01 для образца после циклирования, а для $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ – от 2.03 до 1.17, что соответствует обмену $\sim 1\text{Na}^+$ на 1Li^+ . В случае $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ соотношение Na/V падает от 1.46 до 1.26, что соответствует обмену толь-

Таблица 2 / Table 2

Сравнение атомных соотношений элементов в исходных образцах и после нескольких зарядно-разрядных циклов в гибридной Na/Li ячейке

Comparison of atomic ratio of elements in initial samples and after some charge-discharge cycles in hybrid Na/Li cell

Образец	Na ₂ FeP ₂ O ₇		Na ₂ FePO ₄ F		Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃	
	исходный	после э/х обмена	исходный	после э/х обмена	исходный	после э/х обмена
Na/Fe	2.02(8)	1.01(4)	2.03(3)	1.17(4)	–	–
Na/V	–	–	–	–	1.46(5)	1.26(3)

Таблица 3 / Table 3

Сравнение среднего напряжения и удельной ёмкости исследуемых образцов при циклировании в Na и гибридной Na/Li ячейках

Comparison of average voltage and specific capacity of the samples studied under cycling in Na and hybrid Na/Li cells

Характеристика	Na ₂ FeP ₂ O ₇		Na ₂ FePO ₄ F		Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₂ F ₃	
	Na	Na/Li	Na	Na/Li	Na	Na/Li
U, В	2.78	3.08	2.99	3.26	3.94	4.04
Q, мА·ч/г	72	78	102	100	125	118

ко ~1/5 части ионов Na⁺ на Li⁺. Полученные результаты свидетельствуют о существовании определённого предела электрохимического Na⁺/Li⁺ ионного обмена, который зависит от химического состава и кристаллической структуры катодного материала. Наиболее полно обмен осуществляется в случае Na₂FeP₂O₇ и Na₂FePO₄F с тригональной и ромбической структурой соответственно. Для тетрагонального Na₃V₂(PO₄)₂F₃ степень обмена значительно ниже, что коррелирует с менее заметным изменением дифференциальных кривых Na₃V₂(PO₄)₂F₃ в ходе нескольких первых циклов по сравнению с Na₂FeP₂O₇ и Na₂FePO₄F. При этом согласно табл. 3 при переходе от Na к Li ячейке среднее рабочее напряжение повышается на ~0.3 В для Na₂FeP₂O₇ и Na₂FePO₄F и только на 0.1 В для Na₃V₂(PO₄)₂F₃. На различие в значениях ΔU для разных структурных типов натриевых и литиевых катодных материалов было указано в работе [17] по результатам *ab initio* расчётов. Значения удельной разрядной ёмкости в обеих ячейках сопоставимы, однако стабильность при циклировании в гибридных ячейках выше. Исходя из высоких значений практической ёмкости (78, 100 и 118 мА·ч/г для Na₂FeP₂O₇, Na₂FePO₄F и Na₃V₂(PO₄)₂F₃ соответственно) можно предположить, что при последующем циклировании для всех трёх образцов на катоде реализуется смешанная Na⁺/Li⁺ обратимая интеркаляция, что способствует высокой стабильности при циклировании гибридных электрохимических ячеек (рис. 4) и достижению высоких значений удельной энергии (рис. 5).

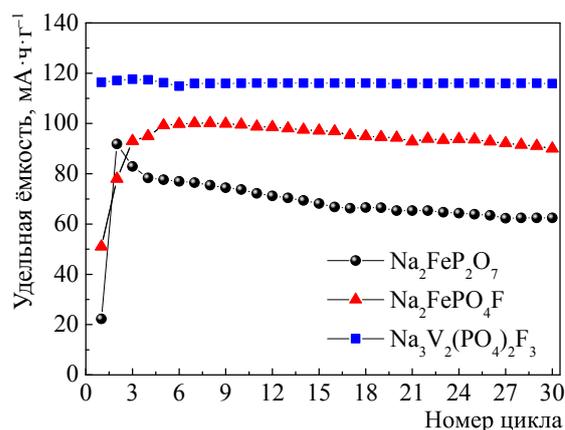


Рис. 4. Зависимость удельной разрядной ёмкости от номера цикла для Na₂FeP₂O₇ (●), Na₂FePO₄F (▲) и Na₃V₂(PO₄)₂F₃ (■)
Fig. 4. Specific discharge capacity vs. cycle number for Na₂FeP₂O₇ (●), Na₂FePO₄F (▲), Na₃V₂(PO₄)₂F₃ (■)

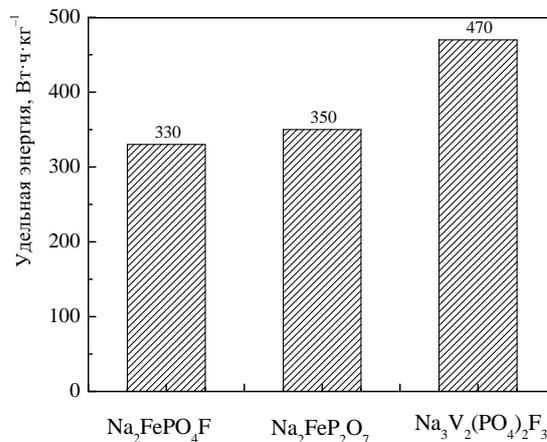


Рис. 5. Удельная энергия полученных образцов при циклировании в гибридных Na/Li ячейках
Fig. 5. Specific energy of the as-prepared samples upon cycling in hybrid Na/Li cells

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы электрохимические свойства натрийсодержащих катодных материалов $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ и $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, полученных механохимически стимулированным твердофазным синтезом со средним размером частиц 300–500 нм. Установлено, что все образцы проявляют электрохимическую активность в гибридных Na/Li

ячейках с Li анодом и Li электролитом. В ходе циклирования наблюдается Na^+/Li^+ ионный обмен, завершающийся на 4–5-м циклах образованием новых смешанных Na-Li фаз с сохранением структуры исходных соединений. При этом степень Na^+/Li^+ ионного обмена зависит от состава и структуры катодов. Все образцы демонстрируют высокую стабильность при циклировании в гибридных Na/Li ячейках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yabuuchi N., Kubota K., Dahbi M., Komaba S. Research development on sodium-ion batteries // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114. P. 11636–11683.
2. Yao H.-R., You Y., Yin Y.-X., Wan L.-J., Guo Y.-G. Rechargeable dual-metal-ion batteries for advanced energy storage // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol. 18. P. 9326–9333.
3. Barpanda P., Liu G.D., Ling C.D., Tamaru M., Avdeev M., Chung S.C., Yamada Y., Yamada A. $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$: a safe cathode for rechargeable sodium-ion batteries // *Chem. Mater.* 2013. Vol. 25. P. 3480–3487.
4. Barpanda P., Liu G.D., Mohamed Z., Ling C.D., Yamada A. Structural, magnetic and electrochemical investigation of novel binary $\text{Na}_{2-x}(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{P}_2\text{O}_7$ ($0 \leq y \leq 1$) pyrophosphate compounds for rechargeable sodium-ion batteries // *Solid State Ionics.* 2014. Vol. 268. P. 305–311.
5. Kawabe Y., Yabuuchi N., Kajiyama M., Fukuhara N., Inamasu T., Okuyama R., Nakai I., Komaba S. Synthesis and electrode performance of carbon coated $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ for rechargeable Na batteries // *Electrochem. Comm.* 2011. Vol. 13. P. 1225–1228.
6. Ellis B.L., Makahnouk W. R. M., Makimura Y., Toghiani K., Nazar L. F. A multifunctional 3.5 V iron-based phosphate cathode for rechargeable batteries // *Nat. Mater.* 2007. Vol. 6. P. 749–753.
7. Barker J., Saidi M. Y., Swoyer J. L. A sodium-ion cell based on the fluorophosphate compound NaVPO_4F // *Electrochem. Solid State Lett.* 2003. Vol. 6. P. A1–A4.
8. 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 $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. P. 22301–22308.
9. 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 // *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26. P. 4238–4247.
10. Larson A. C., Von Dreele R. B. General structure analysis system. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory Report, LAUR, 86–748, 2004. P. 224.
11. Cheary R. W., Coelho A. A., Cline J. P. Fundamental parameters line profile fitting in laboratory diffractometers // *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.* 2004. Vol. 109. P. 1–25.
12. 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. Vol. 177. P. 1495–1500.
13. Kosova N. V., Tsapina A. M., Slobodyuk A. B., Petrov S. A. Structure and electrochemical properties of mixed transition-metal pyrophosphates $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{P}_2\text{O}_7$ ($0 \leq y \leq 1$) // *Electrochim. Acta.* 2015. Vol. 174. P. 1278–1289.
14. Kosova N. V., Podugolnikov V. R., Devyatkina E. T., Slobodyuk A. B. Structure and electrochemistry of NaFePO_4 and $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ cathode materials prepared via mechanochemical route // *Mater. Res. Bull.* 2014. Vol. 60. P. 849–857.
15. Barker J., Gover R. K. B., Burns P., Bryan A. J. $\text{Li}_{4/3}\text{Tl}_{5/3}\text{O}_4 \parallel \text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$: an example of a hybrid-ion cell using a non-graphitic anode // *J. Electrochem. Soc.* 2007. Vol. 154. P. A882–A887.
16. Kosova N. V., Rezepova D. O., Petrov S. A., Slobodyuk A. B. Electrochemical and chemical Na^+/Li^+ ion exchange in Na-based cathode materials: $\text{Na}_{1.56}\text{Fe}_{1.22}\text{P}_2\text{O}_7$ and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ // *J. Electrochem. Soc.* 2017. Vol. 164. P. A6192–A6200.
17. Ong S. P., Chevrier V. L., Hautier G., Jain A., Moore C., Kim S., Ma X., Ceder G. Voltage, stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithium-ion intercalation materials // *Energy Envir. Sci.* 2011. Vol. 4. P. 3680–3688.

REFERENCES

1. Yabuuchi N., Kubota K., Dahbi M., Komaba S. Research development on sodium-ion batteries. *Chemical Reviews*, 2014, vol. 114, no. 23, pp. 11636–11683. DOI:10.1021/cr500192f.
2. Yao H.-R., You Y., Yin Y.-X., Wan L.-J., Guo Y.-G. Rechargeable dual-metal-ion batteries for advanced energy storage. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, vol. 18, no. 14, pp. 9326–9333. DOI:10.1039/C6CP00586A.
3. Barpanda P., Liu G.D., Ling C.D., Tamaru M., Avdeev M., Chung S. C., Yamada Y., Yamada A. $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$: a safe cathode for rechargeable sodium-ion batteries. *Chemistry of Materials*, 2013, vol. 25, no. 17, pp. 3480–3487. DOI:10.1021/cm401657c.
4. Barpanda P., Liu G.D., Mohamed Z., Ling C. D., Yamada A. Structural, magnetic and electrochemical investigation of novel binary $\text{Na}_{2-x}(\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y)\text{P}_2\text{O}_7$ ($0 \leq y \leq 1$) pyrophosphate compounds for rechargeable sodium-ion batteries. *Solid State Ionics*, 2014, vol. 268, pp. 305–311. DOI:10.1016/j.ssi.2014.03.011.
5. Kawabe Y., Yabuuchi N., Kajiyama M., Fukuhara N., Inamasu T., Okuyama R., Nakai I., Komaba S. Synthesis and electrode performance of carbon coated $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ for rechargeable Na batteries. *Electrochemistry Communications*, 2011, vol. 13, no. 11, pp. 1225–1228. DOI:10.1016/j.elecom.2011.08.038.
6. Ellis B. L., Makahnouk W. R. M., Makimura Y., Toghiani K., Nazar L. F. A multifunctional 3.5 V iron-based phosphate cathode for rechargeable batteries. *Nature Materials*, 2007, vol. 6, pp. 749–753. DOI:10.1038/nmat2007.
7. 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, vol. 6, no. 1, pp. A1–A4. DOI:10.1149/1.1523691.
8. 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, vol. 22, no. 41, pp. 22301–22308. DOI:10.1039/C2JM35293A.

9. 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, vol. 26, no. 14, pp. 4238–4247. DOI:10.1021/cm501644g.

10. Larson A. C., Von Dreele R. B. *General structure analysis system*. Los Alamos, Los Alamos National Laboratory Report, LAUR 86–748, 2004. 224 p.

11. 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, vol. 109, no. 1, pp. 1–25. DOI:10.6028/jres.002.

12. 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, vol. 177, no. 17–18, pp. 1495–1500. DOI:10.1016/j.ssi.2006.07.028.

13. Kosova N. V., Tsapina A. M., Slobodyuk A. B., Petrov S. A. Structure and electrochemical properties of mixed transition-metal pyrophosphates $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{P}_2\text{O}_7$ ($0 \leq y \leq 1$). *Electro-*

chimica Acta, 2015, vol. 174, pp. 1278–1289. DOI:10.1016/j.electacta.2015.06.070.

14. 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, vol. 60, pp. 849–857. DOI: 10.1016/j.materresbull.2014.09.081.

15. 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. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, no. 9, pp. A882–A887. DOI: 10.1149/1.2756975.

16. Kosova N. V., Rezepova D. O., Petrov S. A., Slobodyuk A. B. Electrochemical and chemical Na^+/Li^+ ion exchange in Na-based cathode materials: $\text{Na}_{1.56}\text{Fe}_{1.22}\text{P}_2\text{O}_7$ and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, vol. 164, no. 1, pp. A6192–A6200. DOI:10.1149/2.0301701jes.

17. Ong S. P., Chevrier V. L., Hautier G., Jain A., Moore C., Kim S., Ma X., Ceder G. Voltage, stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithium-ion intercalation materials. *Energy & Environmental Science*, 2011, vol. 4, pp. 3680–3688. DOI:10.1039/C1EE01782A.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Косова Нина Васильевна — д-р хим. наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск. Служебный тел.: 8(383) 233-24-10 доб. 1115, e-mail: kosova@solid.nsc.ru

Резепова Дарья Олеговна — аспирант, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск. Служебный тел.: 8(383) 233-24-10 доб. 1182, e-mail: rezepova_do@yahoo.com