

УДК 546.06+544.653.3

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ $(\text{Na}_3\text{V}_2 - x\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3)$ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2023 г. Т. И. Перфильева^а, *, А. М. Алексеева^а, О. А. Дрожжин^а, Е. В. Антипов^{а, б}^аМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия^бСколковский институт науки и технологии, Большой бул., 30, стр. 1, Москва, Россия*e-mail: tatjana.perf@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.08.2022 г.

После доработки 22.11.2022 г.

Принята к публикации 28.11.2022 г.

Твердые растворы $\text{Na}_3\text{V}_2 - x\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 2$) синтезированы золь–гель-методом с дальнейшим отжигом в инертной атмосфере. Методом порошковой рентгеновской дифракции проведено структурное исследование соединений $\text{Na}_3\text{V}_2 - x\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.5, 1.2$). По мере увеличения степени замещения наблюдается закономерный рост параметров и объема элементарной ячейки с сохранением структурного типа NASICON. Электрохимические свойства материалов $\text{Na}_3\text{V}_2 - x\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ в качестве катодов для натрий-ионных аккумуляторов исследованы в натриевых полуячейках в различных диапазонах потенциалов: 2.5–3.8 В, 2.5–4.5 В и 1.0–4.5 В отн. Na/Na^+ . На зарядных кривых для всех материалов присутствуют два плато: при ≈ 3.5 и ≈ 4 В отн. Na/Na^+ , соответствующие последовательным переходам $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ и $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$, однако только для материала $\text{Na}_3\text{V}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ высоковольтное плато является обратимым при последующем разряде. Это делает возможным стабильное обратимое циклирование этого материала в интервале потенциалов 1.0–4.5 В отн. Na/Na^+ с емкостью более 170 мА ч г^{-1} , что соответствует (де)интеркаляции 3Na^+ на формульную единицу.

Ключевые слова: натрий-ионный аккумулятор, катодные материалы, NASICON**DOI:** 10.31857/S0424857023070095, **EDN:** TXUSTA

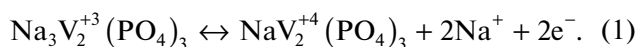
ВВЕДЕНИЕ

Экономическая, технологическая и экологическая ситуация в мире повышает спрос на компактные и эффективные системы хранения энергии и, прежде всего, на литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), которые используются не только в мобильных системах, но и в крупномасштабных объектах сетевой генерации электроэнергии [1]. В условиях сокращающихся природных запасов лития все более актуальным становится разработка альтернативных систем, способных заменить ЛИА, особенно в сетевых устройствах для накопления энергии. С этой точки зрения наибольший интерес представляют натрий-ионные аккумуляторы (НИА) [2]. Натрий характеризуется широкой природной распространенностью, географической доступностью и низкой стоимостью. Однако для практического применения необходимо повысить удельную энергоемкость и стабильность НИА при многократном циклировании [3].

Наибольшего прогресса в увеличении удельной энергоемкости НИА можно добиться путем

создания катодных материалов с высокой удельной емкостью и высоким рабочим диапазоном потенциалов. Одним из перспективных классов катодных материалов НИА являются сложные фосфаты натрия и 3d-металлов со структурой NASICON (NA Super Ionic CONductor) [4, 5]. В структуре типа NASICON октаэдры MO_6 ($M - 3d$ металл) и тетраэдры PO_4 формируют прочный каркас, пронизанный трехмерной системой пористых каналов, в которых находятся частично заселенные позиции натрия. Структурные особенности обеспечивают циклическую стабильность и высокую ионную проводимость материалов со структурой NASICON [6]. Кроме того, подобные материалы стабильны в широком температурном диапазоне и безопасны при эксплуатации [7]. Высокие рабочие характеристики были достигнуты для катодного материала на основе сложного фосфата натрия и ванадия(III) — $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [8]. Обратимое извлечение/внедрение двух Na^+ на формульную единицу (ф.е.) $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ обусловлено редокс-переходом

V^{3+}/V^{4+} при ≈ 3.4 В отн. Na/Na^+ и протекает по двухфазному механизму в соответствии с реакцией:



Обратимая емкость по реакции (1) достигает 110 мА ч г^{-1} (при теоретической емкости $117.6 \text{ мА ч г}^{-1}$), а энергоемкость — около 370 Вт кг^{-1} [9, 10]. Интересной особенностью $Na_3V_2(PO_4)_3$ является возможность интеркаляции дополнительного, третьего, Na^+ в области низких потенциалов (1.6 В отн. Na/Na^+), за счет восстановления ванадия до V^{2+} [11]. Обратимая емкость $Na_3V_2(PO_4)_3$ в диапазоне 1.0–3.0 В отн. Na/Na^+ составляет $\sim 60 \text{ мА ч г}^{-1}$ [11]. Это позволяет рассматривать возможность применения материала на основе $Na_3V_2(PO_4)_3$ не только в качестве катода НИА, но и в качестве анода.

В структуре типа NASICON атомы натрия занимают две кристаллографически независимые позиции — Na1 (6b (1/3, 2/3, 0.1667)) и Na2 (18e (0.633, 0, 1/4)). Атом в позиции Na1 находится в координационном окружении в виде тригональной антипризмы из шести атомов кислорода, а позиция Na2 расположена в центре сложного восьмивершинника. В процессе (де)интеркаляции участвуют ионы натрия из позиции Na2, тогда как заселенность позиции Na1, имеющей более высокие диффузионные барьеры, не претерпевает существенных изменений [12]. Так, именно в этой позиции локализованы оставшиеся катионы натрия в структуре заряженной фазы $NaV_2^{+4}(PO_4)_3$. Несмотря на то, что теоретически можно предположить окисление ванадия до степени окисления (с.о.) +5 при извлечении еще одного натрия из $NaV_2^{+4}(PO_4)_3$, дальнейшей деинтеркаляции натрия при повышении потенциала не происходит.

Модификация электрохимических свойств $Na_3V_2(PO_4)_3$, в том числе направленная на повышение емкости и рабочего потенциала за счет окисления ванадия до V^{5+} , возможна путем замещения ванадия на различные двух-, трех- и четырехзарядные катионы [13–17]. Каркас в структуре $Na_3V_2(PO_4)_3$ весьма лабилен, что позволяет заполнять позицию ванадия катионами с различными радиусами и степенями окисления. Так, известны примеры изо- и гетеровалентного замещения ванадия атомами переходных (Fe, Mn, Cr и др.) и непереходных (Al, Mg, Ga и др.) металлов [12–16]. В большинстве работ для замещенных соединений действительно наблюдается появление на зарядной кривой в первом цикле дополнительного плато при потенциале ~ 4 В отн. Na/Na^+ . Сочетание электрохимических и спектроскопических методов исследования позволяет соотнести такое высоковольтное плато с редокс-переходом

V^{4+}/V^{5+} [15, 18]. Тем не менее, суммарные разрядные емкости замещенных соединений, как правило, ниже, чем незамещенных, а высоковольтное плато является необратимым (или обратимым только при сильном переразряде) и/или вызывает быструю деградацию емкости при многократном циклировании [17–22]. Предполагается, что необратимость высоковольтного плато связана с ограниченной скоростью диффузии натрия из позиции Na1 из-за локального сужения каналов, соответствующих диффузионному пути [17]. Кроме того, окисление ванадия до V^{5+} может приводить к необратимым изменениям его локального окружения и, как следствие, к дестабилизации полианионного каркаса.

Ранее в работе [23] впервые был опубликован синтез и электрохимическое исследование фосфата $Na_3VSc(PO_4)_3$, полученного в результате замещения половины ванадия на скандий. Замещение ванадия на электрохимически неактивный скандий с большим ионным радиусом ($r(V^{3+}) = 0.64 \text{ \AA}$, $r(Sc^{3+}) = 0.74 \text{ \AA}$ в октаэдрическом окружении [24]) позволяет сохранить структурный тип NASICON при существенном увеличении объема элементарной ячейки. Это делает возможным последовательное окисление ванадия $V^{3+} \rightarrow V^{4+} \rightarrow V^{5+}$ при деинтеркаляции $2Na^+$ при потенциалах ~ 3.5 и $4 \sim 4.5$ В отн. Na/Na^+ . Глубокий переразряд $Na_3VSc(PO_4)_3$ (до 1.0 В отн. Na/Na^+), сопровождающийся внедрением третьего Na^+ при ~ 1.5 В, позволяет добиться обратимого трех-электронного процесса $V^{2+}/V^{3+}/V^{4+}/V^{5+}$, которому соответствует емкость 170 мА ч г^{-1} .

Для более полного понимания влияния замещения ванадия электрохимически неактивным катионом на электрохимические свойства материалов со структурой NASICON в настоящей работе мы провели синтез и исследование твердых растворов $Na_3V_{2-x}Sc_x(PO_4)_3$ с различной степенью замещения $x = 0.5, 1, 1.2, 1.5$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов для синтеза образцов использовали Na_2CO_3 ($\geq 99.95\%$, “Sigma-Aldrich”), $NH_4H_2PO_4$ ($\geq 98\%$, “Sigma-Aldrich”), NaH_2PO_4 ($\geq 99\%$, “Sigma-Aldrich”), V_2O_5 ($\geq 98\%$, “Sigma-Aldrich”), $Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O$ (99.5%, “Pea-хим”) и $C_6H_8O_7$ (99.5%, “PanReac Applichem”).

Синтез образцов состава $Na_3V_{2-x}Sc_x(PO_4)_3$ при $x = 0.5, 1, 1.2, 1.5$ проводили золь–гель-методом с дальнейшим двухстадийным отжигом в токе аргона с промежуточным помолем в планетарной мельнице. Использованная методика синтеза, подробно описанная в работе [23], позволяет получать материалы $Na_3V_{2-x}Sc_x(PO_4)_3/C$, состоящие из частиц размером 300–700 нм с нанесен-

ным углеродным покрытием (содержание углерода составляет ~1 мас. %).

Морфологию, микроструктуру и катионный состав полученных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6490LV (LaB₆-катод, ускоряющее напряжение 30 кВ), оборудованного приставкой для локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРКА) INCA Energy+ (Oxford, Si-(Li)-детектор).

Порошковые рентгеновские дифракционные данные для поликристаллических образцов и электродов получали при комнатной температуре с использованием дифрактометра Panalytical Aeris Research (излучение CuK_α, геометрия Брегга–Брентано, PiXcel детектор, интервал съемки 3.000°–120.000° 2θ, шаг 0.005°) и камеры Гинье высокого разрешения (Image Plate Huber G670, излучение CuK_α, Ge (111) монохроматор, угловой диапазон 3.000°–100.300° 2θ, шаг 0.005). Для обработки данных порошковой рентгеновской дифракции применяли комплекс программ STOE WinXPow [25] и JANA2006 [26], базы данных PDF-2+ [27] и PDF-4+ [28].

Электрохимические испытания проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке. Для приготовления электродных материалов в агатовой ступке смешивали 80 мас. % активного вещества, 10 мас. % поливинилиденфторида (PVdF), растворенного в *n*-метил пирролидоне (NMP), и 10 мас. % сажи марки “Timcal Super C”. Полученную пасту наносили равномерным слоем на алюминиевую фольгу с помощью аппликатора Doctor Blade. Фольгу с нанесенным материалом высушивали на воздухе при температуре 70°C в течение 30 мин для испарения растворителя. Затем из фольги вырезали электроды в виде дисков диаметром 16 мм, диски взвешивали и высушивали в вакууме при температуре 110°C в течение 12 ч и помещали в перчаточный бокс марки MBraun (Германия) с контролируемой атмосферой аргона (содержание воды и кислорода ≤10 ppm). В качестве электролита использовали 1 М раствор NaPF₆ в пропиленкарбонате с добавлением 3 мас. % фторэтиленкарбоната. Содержание воды в пропиленкарбонате (≤5.0 ppm) контролировали методом Фишера с использованием автоматического титратора Titrator Compact C10SX Mettler Toledo (Швейцария). Противоелектродом служил металлический натрий. Сборку двухэлектродных ячеек также осуществляли в перчаточном боксе. Анод отделяли от рабочего электрода сепаратором из боросиликатного стекловолокна (Schleicher & Schuell GF 50), пропитанным раствором электролита. Исследование полученных материалов методом гальваностатического циклирования с пределом по потенциалу проводили

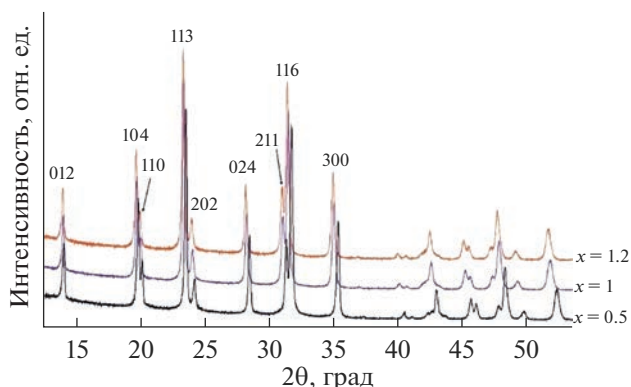


Рис. 1. Участки рентгенограмм образцов номинального состава $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, $x = 0.5, 1, 1.2$. Рефлексы проиндексированы в ромбоэдрической сингонии в гексагональной установке с параметрами ячейки, указанными в табл. 1.

с использованием зарядно-разрядных стендов Elins P-20X8 (программное обеспечение ES8) и потенциостата Biologic VMP-300 (программное обеспечение EC-Lab 10.44) при плотности тока C/10.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны рентгенограммы полученных образцов номинального состава $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, где $x = 0.5, 1, 1.2$. Все рефлексы на рентгенограммах проиндексированы в ромбоэдрической сингонии в гексагональной установке (пр. гр. Rc , $z = 6$) с параметрами ячейки, соответствующими структурному типу NASICON (табл. 1). Значения катионных соотношений V/Sc и Na/(V + Sc), определенные методом ЛРКА, подтверждают номинальный состав образцов. По мере увеличения степени замещения x наблюдается закономерное увеличение параметров и объема элементарной ячейки с сохранением структурного типа NASICON. Максимальная достигнутая степень замещения ванадия соответствует 60% ($x = 1.2$). Синтез образцов $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3$ с более высокой степенью замещения приводит к получению многофазных смесей.

Результаты рентгеноструктурного анализа соединений $\text{Na}_3\text{V}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_{0.8}\text{Sc}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$ методом Ритвельда по порошковым дифракционным данным (Дополнительные материалы, табл. Д1–3, рис. Д1–2) свидетельствуют о том, что замещение V/Sc сопровождается частичным разупорядочением позиции Na2 (18e ($x, 0, 1/4$)), что приводит к формированию частично заселенной позиции Na3 (36f (x, y, z)), расположенной на расстоянии около 1 Å от Na2. Суммарная заселенность Na3 и Na2 соответствует заселенности Na2 в структуре $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Такая структурная осо-

Таблица 1. Параметры и объем элементарной ячейки соединений $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3$, $x = 0; 0.5; 1$ и 1.2

x	Состав	a , Å	c , Å	V , Å ³
0 [29]	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	8.738	21.815	1442.48
0.5	$\text{Na}_3\text{V}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$	8.7701(3)	21.963(1)	1462.9(9)
1 [23]	$\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3$	8.8238(6)	22.068(1)	1488.0(2)
1.2	$\text{Na}_3\text{V}_{0.8}\text{Sc}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$	8.8455(2)	22.149(1)	1500.9(9)

бенность была обнаружена ранее для соединения с 50%-ной степенью замещения $\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3$ [23] и может быть связана с упорядочением ванадия и скандия (связанным с существенным различием в ионных радиусах), которое не удается определить доступными в лаборатории методами порошковой рентгеновской дифракции.

По данным СЭМ (рис. Д3), полученные материалы $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ состоят из агломератов, образованных частицами неправильной формы размером 300–700 нм.

Результаты исследования электрохимических свойств $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ методом гальваностатического циклирования с пределами по потенциалу (рис. 2) отчасти коррелируют с полученными ранее данными для материала $\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ [23].

Как можно видеть из рис. 2а, 2г, 2ж, на всех кривых гальваностатического заряда–разряда в пределах потенциалов 2.5–3.8 В отн. Na/Na^+ присутствует плато при ≈ 3.5 В отн. Na/Na^+ , соответствующее редокс-переходу $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ [10]. Это плато, в отличие от незамещенного $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, во всех случаях имеет наклонный вид, что говорит о преимущественно твердорастворном механизме (де)интеркаляции Na^+ . Протяженность плато равномерно увеличивается с ростом доли V в твердых растворах $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3$: от ≈ 40 мА ч г^{–1} для $\text{V}:\text{Sc} = 0.8:1.2$ до ≈ 80 мА ч г^{–1} для $\text{V}:\text{Sc} = 1.5:0.5$. Стоит отметить, что (де)интеркаляция одного иона натрия на формульную единицу в этих материалах соответствует ≈ 60 мА ч г^{–1}; таким образом, электрохимические данные хорошо согласуются с результатами исследования методами *ex-situ* порошковой рентгеновской дифракции и ЛРСА (табл. 2). При заряде до потенциала 3.8 В отн. Na/Na^+ происходит деинтеркаляция 1Na^+ на ф.е., что сопровождается закономерным сжатием элементарной ячейки, как в (*ab*)-плоскости, так и вдоль направления c (табл. 2, рис. 3). При потенциале 3.8 В ванадий во всех соединениях находится преимущественно в с.о. +4.

При циклировании электродов в более широком диапазоне потенциалов (2.5–4.5 В отн. Na/Na^+) (рис. 2б, 2д, 2з) во всех случаях на пер-

вом заряде наблюдается появление второго плато, начинающегося при ≈ 4 В отн. Na/Na^+ ; зарядная емкость при этом закономерно увеличивается. Несмотря на сохранение структурного типа NASICON, структуры соединений $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3$ претерпевают сильное искажение за счет сжатия в (*ab*) – плоскости и резкого растяжения вдоль направления c (табл. 2, рис. 3). Принципиальная разница между материалами $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ состоит в протекании обратного процесса (внедрения натрия): для $\text{Na}_3\text{V}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ плато сохраняется и на разрядной кривой – в отличие от составов с меньшим содержанием ванадия.

Ранее было показано, что асимметрия кривых заряда и разряда при циклировании $\text{Na}_3\text{VM}(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Sc}, \text{Cr}$) в широком интервале потенциалов возникает из-за изменения локального окружения катионов V^{5+} (в качестве возможных причин указывались миграция катионов V^{5+} в позиции Na^+ и/или искажение полиэдра за счет образования “ванадильной” связи $\text{V}=\text{O}$) [30, 31]. Отсутствие асимметрии в случае $\text{Na}_3\text{V}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ хорошо коррелирует с величиной емкости, которую демонстрирует этот материал при заряде до 4.5 В отн. Na/Na^+ . Полное окисление ванадия до V^{5+} , наблюдаемое при заряде материалов $\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ и $\text{Na}_3\text{V}_{0.8}\text{Sc}_{1.2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, сопровождается гораздо более заметным ростом параметра c (табл. 2). Так, c -параметр заряженной фазы $\text{NaV}^{5+}\text{Sc}(\text{PO}_4)_3$ превосходит c -параметр исходной фазы более чем на 2.5%. В целом, как можно видеть из табл. 2, изменение соотношения параметров c/a отражает увеличение степени искажения элементарной ячейки по мере увеличения формальной степени окисления ванадия. При достижении $c/a > 2.6$ высоковольтное плато становится необратимым.

В качестве еще одного критерия, отражающего степень искажения ромбоэдрической структуры, можно рассмотреть величину угла α соответствующей примитивной ячейки (табл. 2). В исходных структурах, равно как и во всех частично деинтеркалированных (при заряде до 3.8 В отн. Na/Na^+), значение угла α лежит в пределах 58° – 59° (в “идеальной” неискаженной структуре угол α соответствует углу в F -центрированной кубической

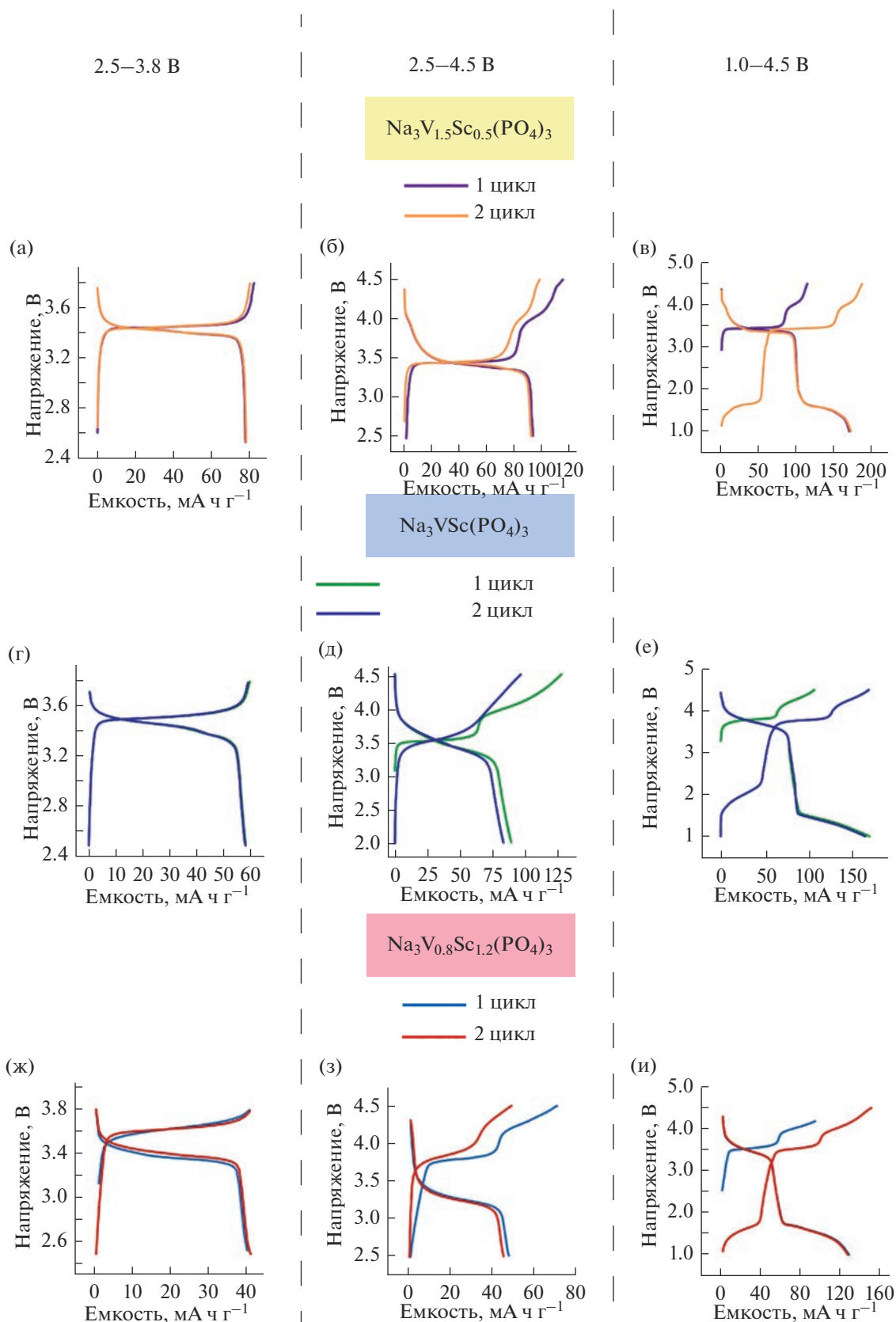


Рис. 2. Данные гальваностатического циклирования (первые два цикла) материалов $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$, где $x = 0.5$ (а–в), $x = 1$ (г–е), $x = 1.2$ (ж–и) со следующими пределами по потенциалу: 2.5–3.8 отн. Na/Na^+ (слева); 2.5–4.5 отн. Na/Na^+ (в центре); 1.0–4.5 В отн. Na/Na^+ (справа).

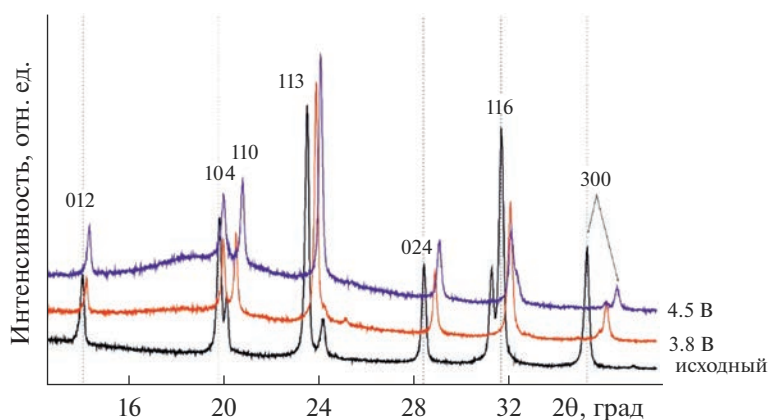


Рис. 3. Участки *ex-situ* рентгенограмм исходного электрода $\text{Na}_3\text{V}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ и электродов, заряженных до 3.8 и 4.5 В отн. Na/Na^+ .

ячейке, т.е. 60°). При заряде $\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{V}_{0.8}\text{Sc}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$ до 4.5 В отн. Na/Na^+ и окислении всего ванадия до с.о. +5, угол α становится меньше 57° (табл. 2), что сопровождается дестабилизацией структуры и неполной обратимостью редокс-переходов $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ при циклировании в диапазоне потенциалов 2.5–4.5 В отн. Na/Na^+ .

На рис. 2в, 2е, 2и показаны гальваностатические кривые, полученные для материалов

$\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ в диапазоне потенциалов 1.0–4.5 В отн. Na/Na^+ . На кривой разряда в области 1.5 В отн. Na/Na^+ для всех исследованных материалов присутствует плато, соответствующее внедрению дополнительного иона Na^+ и восстановлению ванадия до с.о. +2. Для всех материалов после полного разряда до 1 В отн. Na/Na^+ восстанавливается высоковольтное плато на ≈ 4 В, что хорошо согласуется с ранее опубликованными результатами исследований

Таблица 2. Параметры и объем ячейки, отношение $\text{Na}/(\text{V} + \text{Sc})$ по данным ЛРСА, соотношение c/a , а также угол α для соединений $\text{Na}_{3-y}\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq y \leq 2$), полученных при различных условиях заряда–разряда

Условия заряда*	a , Å	c , Å	V , Å ³	$\text{Na}/(\text{V} + \text{Sc})$	c/a^{**}	α , град***
$\text{Na}_3\text{V}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$						
Исходный электрод	8.7701(3)	21.963(1)	1462.9(9)	1.3(2)	2.504	59.0
Заряжен при 3.8 В	8.5484(4)	21.763(1)	1377.2(5)	0.8(1)	2.546	58.3
Заряжен при 4.5 В	8.4610(4)	21.973(1)	1362.2(9)	0.5(2)	2.597	57.4
$\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3$ [23]						
Исходный электрод	8.8238(6)	22.068(2)	1488.0(2)	1.47(9)	2.501	59.1
Заряжен при 3.8 В	8.651(3)	21.914(8)	1420.2(9)	0.92(6)	2.533	58.5
Заряжен при 4.5 В	8.526(2)	22.667(6)	1427.0(9)	0.57(7)	2.695	56.4
$\text{Na}_3\text{V}_{0.8}\text{Sc}_{1.2}(\text{PO}_4)_3$						
Исходный электрод	8.8455(2)	22.149(1)	1500.9(9)	1.2(3)	2.504	59.0
Заряжен при 3.8 В	8.7526(4)	22.052(1)	1463.0(9)	1.1(3)	2.519	58.8
Заряжен при 4.5 В	8.5722(6)	22.525(3)	1433.4(9)	0.6(3)	2.628	56.9

* Потенциал указан отн. Na/Na^+ .

** Величина стандартного отклонения для отношения c/a , рассчитанная по формуле $\Delta(c/a) = \Delta c/c + \Delta a/a$, не превышает 0.0001.

*** Угол α рассчитан по формуле: $\cos \alpha = \frac{2c^2 - 3a^2}{2c^2 + 6a^2}$.

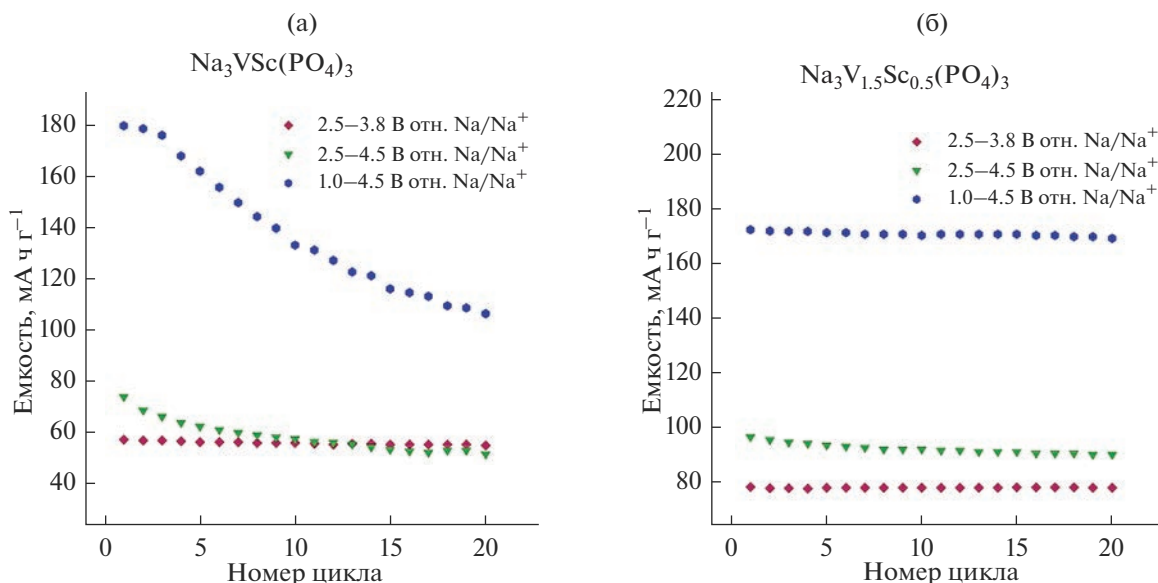


Рис. 4. Зависимость удельной разрядной емкости от количества циклов при разных диапазонах циклирования для $\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (а) и $\text{Na}_3\text{V}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ (б).

$\text{Na}_3\text{VM}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ($M = \text{Sc}, \text{Cr}$) [17, 23]. Однако циклируемость материалов $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ в широком интервале потенциалов сильно зависит от степени замещения ванадия (рис. 4).

На рис. 4а, 4б показаны зависимости удельной разрядной емкости от количества циклов при разных диапазонах циклирования для $\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ и $\text{Na}_3\text{V}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$. Несмотря на близкую начальную емкость при циклировании в широком диапазоне потенциалов (около 180 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$), циклическая стабильность $\text{Na}_3\text{V}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ гораздо выше. Емкость для $\text{Na}_3\text{V}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ за 20 циклов падает от 172 до 169 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, тогда как для $\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ — от 178 до 107 $\text{mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Очевидно, что это связано с уже упомянутым для $\text{Na}_3\text{V}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ неполным окислением ванадия до V^{5+} и с гораздо менее выраженным искажением структуры при заряде.

Результаты, полученные в данной работе, в совокупности с опубликованными ранее, позволяют сформулировать критерии стабильности сложных фосфатов ванадия со структурой NASICON в широком интервале напряжений. Стабильные электрохимические характеристики демонстрируют материалы, в которых после заряда до максимального предела потенциала (как правило, это 4.5 В отн. Na/Na^+) остается по меньшей мере 1 катион Na^+ на ф.е. (занимающий, очевидно, позицию Na1), а формальная с. о. ванадия в заряженном состоянии не превышает +4.5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сложные фосфаты ванадия со структурой типа NASICON рассматриваются как одни из наиболее перспективных катодных материалов для НИА. Дополнительное преимущество таких материалов заключается в возможности реализации высоковольтного редокс-перехода $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$, что может приводить к существенному улучшению рабочих характеристик. Результаты проведенного в данной работе исследования материалов $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Sc}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ($0 < x < 2$) со структурой типа NASICON в широком диапазоне потенциалов свидетельствуют, что стабильные электрохимические характеристики достигаются только в том случае, когда в процессе циклирования формальная степень окисления ванадия не превышает +4.5. Более глубокое окисление катионов ванадия сопровождается сильным искажением полианионного каркаса, которое можно численно характеризовать с помощью соотношения параметров элементарной ячейки c/a (пороговое значение ≈ 2.6) или величины угла α соответствующей примитивной ячейки (пороговое значение $\approx 57^\circ$). Это искажение препятствует обратимому протеканию редокс-процессов в диапазоне 2.5–4.5 В отн. Na/Na^+ , равно как и приводит к быстрой деградации емкости при циклировании в диапазоне 1.0–4.5 В отн. Na/Na^+ .

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-30006-П от 23 марта

2021). Работа выполнена в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы МГУ им. М.В. Ломоносова “Будущее планеты и глобальные экологические изменения”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsiropoulos, I., Tarvydas, D., and Lebedeva, N., *EUR 29440 EN, Li-ion batteries for mobility and stationary storage applications Scenarios for costs and market growth, Publications Office of the European Union, Luxembourg*, 2018, p. 67.
2. Vaalma, C., Buchholz, D., Weil, M., and Passerini, S., A cost and resource analysis of sodium-ion batteries, *Nat. Rev. Mater.*, 2018, vol. 3, p. 18013.
3. Rajagopalan, R., Zhang, Z., Tang Y., Jia, C., Xiaobo, Ji, and Wang, H., Understanding crystal structures, ion diffusion mechanisms and sodium storage behaviors of NASICON materials, *Energy Storage Materials*, 2021, vol. 34, p. 171.
4. Hong, H.Y.-P., Crystal structures and crystal chemistry in the system $\text{Na}_1 + x\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_3 - x\text{O}_{12}$, *Mater. Res. Bull.*, 1976, vol. 11, p. 173.
5. Goodenough, J.B., Hong H.Y.P., and Kafalas, J., Fast Na^+ -ion transport in skeleton structures, *Mater. Res. Bull.*, 1976, vol. 11, p. 203.
6. Rajagopalan, R., Chen, B., Zhang, Z., Wu, X.-L., Du, Y., Huang, B., Li, Y., Zong, J., Wang, G.-H., Nam, M., Sindoro, S.X., Dou, H.K., Liu, H., Zhang, Improved Reversibility of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ Redox Couple in Sodium Super Ion Conductor Type $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ for Sodium-Ion Batteries, *Adv. Mater.*, 2017, vol. 29, p. 1605694.
7. Samigullin, R., Drozhzhin, O., and Antipov, E., Comparative Study of the Thermal Stability of Electrode Materials for Li-Ion and Na-Ion Batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2022, vol. 5, p. 14.
8. Wang, J., Wang, Y., Seo, D., Shi, T., Chen, S., Tian, Y., Kim, H., and Ceder, G., A High-Energy NASICON-Type Cathode Material for Na-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.*, 2020, vol. 10, p. 1903968.
9. Zhang, X., Rui, X., Chen, D., Tan, H., Yang, D., Huang, S., and Yu Y., $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$: an advanced cathode for sodium-ion batteries, *Nanoscale*, 2019, vol. 11, p. 2556.
10. Saravanan, K., Mason, C., Rudola, A., Wong, K., and 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, *Adv. Energy Mater.*, 2013, vol. 3, p. 444.
11. Jian, Z., Sun, Y., and 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, *Chem. Commun.*, 2015, vol. 51, p. 6381.
12. Jian, Z., Han, W., Lu, X., Yang, H., Hu, Y.-S., Zhou, J., Zhou, Z., Li, J., Chen, W., Chen, D., and 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, *Energy Mater.*, 2013, vol. 3, p. 156.
13. Zhou, W., Xue, L., Lu, X., Gao, H., Li, Y., Xin, S., Fu, G., Cui, Z., Zhu, Y., and Goodenough, J., $\text{Na}_x\text{MV}(\text{PO}_4)_3$ (M = Mn, Fe, Ni) Structure and Properties for Sodium Extraction, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2016, vol. 16, p. 7836.
14. Zakharkin, M., Drozhzhin, O., Tereshchenko, I., Chernyshov, D., Abakumov, A., Antipov, E., and Stevenson, K., Enhancing Na^+ Extraction Limit through High Voltage Activation of the NASICON-Type $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ Cathode, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2018, vol. 1, p. 5842.
15. Zakharkin, M., Drozhzhin, O., Ryazantsev, S., Chernyshov, D., Kirsanova, M., Mikheev, I., Pazhetnov, E., Antipov, E., and Stevenson, K., Electrochemical properties and evolution of the phase transformation behavior in the NASICON-type $\text{Na}_{3+x}\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) cathodes for Na-ion batteries, *J. Power Sources*, 2020, vol. 470, p. 228231.
16. Aragón, M.J., Lavela, P., Alcántara, R., and Tirado, J.L., Effect of aluminum doping on carbon loaded $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as cathode material for sodium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 180, p. 824.
17. Wang, Q., Zhao, Y., Gao, J., Geng, H., Li, J., and Jin, H., Triggering the Reversible Reaction of $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ by Cr^{3+} Substitution, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, vol. 12, p. 50315.
18. Liu, R., Xu, G., Li, Q., Zheng, S., Zheng, G., Gong, Z., Li, Y., Kruskop, E., Fu, R., Chen, Z., Amine, K., and Yang, Y., Exploring Highly Reversible 1.5-Electron Reactions ($\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$) in $\text{Na}_3\text{VCr}(\text{PO}_4)_3$ Cathode for Sodium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, p. 43639.
19. Lalère, F., Seznec, V., Courty, M., David, R., Chotard, J.-N., and Masquelier, C., Improving the energy density of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -based positive electrodes through V/Al substitution, *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 16198.
20. Inoishi, A., Yoshioka, Y., Zhao, L., Kitajou, A., and Okada, S., Improvement in the Energy Density of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ by Mg Substitution, *ChemElectroChem*, 2017, vol. 4, p. 2755.
21. Singh, B., Wang, Z., Park, S., Sai Gautam, G., Chotard, J.-N., Croguennec, L., Carlier, D., Cheetham, A.K., Masquelier, C., and Canepa P., A Chemical Map of NASICON Electrode Materials for Sodium-ion Batteries, *J. Mater. Chem. A*, 2021, vol. 9, p. 281.
22. Boivin, E., Chotard, J.-N., Masquelier, C., and Croguennec, L., Towards Reversible High-Voltage Multi-Electron Reactions in Alkali-Ion Batteries Using Vanadium Phosphate Positive Electrode Materials, *Molecules*, 2021, vol. 26, p. 1428.
23. Perfilieva, T., Drozhzhin, O., Alekseeva, A., Zakharkin, M., Mironov, A., Mikheev, I., Bobyleva, Z., Marenko, A., Marikutsa, A., Abakumov, A., and Antipov, E., Complete Three-Electron Vanadium Redox in NASICON-Type $\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3$ Electrode Material for Na-Ion

- Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2021, vol. 168, p. 110550.
24. Shannon, R., Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides, *Acta Cryst.*, 1976, vol. A32, p. 751.
25. STOE Win XPOW, Version 1.2 (27-Jul-2001), 2000 STOE, Cie GmbH, Hilpert str. 10, D64295 Darmstadt.
26. Petricek, V., Dušek, M., and Palatinus, L., Crystallographic computing system JANA2006: General features, *Zeitschrift für Krist.*, 2014, vol. 229, p. 345.
27. ICDD PDF-2, *International Center for Diffraction Data*, Newton Square, USA, 1998.
28. ICDD PDF-4+, *International Center for Diffraction Data*, Newton Square, USA, 2020.
29. Jian, Z., Zhao, L., Hu, Y.-S., Li, H., Chen, W., and Chen, L., Carbon coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as novel electrode material for sodium ion batteries, *Electrochem. Commun.*, 2012, vol. 14, p. 86.
30. Liu, R., Zheng, S., Yuan, Y., Yu, P., Liang, Z., and Zhao, W., Counter-Intuitive Structural Instability Aroused by Transition Metal Migration in Polyanionic Sodium Ion Host, *Adv. Energy Mater.*, 2021, vol. 11, p. 2003256.
31. Kim, S., Zhang, Z., Wang, S., Yang, L., Cairns, E.J., Penner-Hahn, J.E., and Deb, A., Electrochemical and Structural Investigation of the Mechanism of Irreversibility in $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Cathodes, *J. Phys. Chem. C*, 2016, vol. 120, p. 7005.