

УДК 546.05;620.93

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ИНТЕРКАЛЯЦИЯ НАТРИЯ В КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ЖЕЛЕЗА (III) И УГЛЕРОДА

© 2019 г. В. В. Озерова<sup>1</sup>, С. А. Новикова<sup>2</sup>, А. А. Чеканников<sup>3</sup>, Т. Л. Кулова<sup>4</sup>,  
А. М. Скундин<sup>4</sup>, А. Б. Ярославцев<sup>2, \*</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия, 125047 Москва, Миусская пл., 9

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,  
Россия, 119991 Москва, Ленинский пр., 31

<sup>3</sup>Сколковский институт науки и технологий, Россия, 143026 Москва, ул. Нобеля, 3

<sup>4</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,  
Россия, 119071 Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4

\*e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 13.08.2018 г.

После доработки 10.11.2018 г.

Принята к публикации 30.11.2018 г.

С помощью осаждения в водной среде, в микроэмульсии и в микроэмульсии в присутствии мезопористого углеродного материала получены материалы на основе аморфного фосфата железа (III). Термическая обработка аморфного  $\text{FePO}_4$  приводит к получению кристаллического  $\text{FePO}_4$  гексагональной модификации. Установлено, что интеркаляция натрия в режиме работы натрий-ионного аккумулятора протекает лучше в материалы на основе аморфного  $\text{FePO}_4$ . Значение разрядной емкости материала на основе аморфного  $\text{FePO}_4$ , синтезированного микроэмульсионным методом в присутствии мезопористого углеродного материала G\_157M, составляет  $\sim 183$  мАч/г и является суммой емкости по внедрению натрия в  $\text{FePO}_4$  и емкости при восстановлении функциональных групп на поверхности мезопористого углерода.

**Ключевые слова:** фосфат железа, катодный материал, композит, натрий-ионный аккумулятор

**DOI:** 10.1134/S0002337X19050166

### ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) стали широко используемыми носителями энергии [1–3]. Однако мировые запасы соединений лития ограничены, что делает невозможным применение ЛИА для полного удовлетворения быстрорастущего спроса на устройства для хранения энергии, в том числе получаемой из возобновляемых источников, таких как солнце, ветер и вода [4]. Натрий – шестой по распространенности элемент, поэтому представляется целесообразным частичное замещение соединений лития натриевыми аналогами [5–8].

В качестве одного из перспективных катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов (НИА) рассматривают фосфат натрия-железа [9–12]. Ему свойственна высокая теоретическая емкость (154 мАч/г), доступность составляющих компонентов, безопасность и экологичность [11, 13]. Тем не менее, с применением данного материала возникают трудности по причине “закрытой” структуры термодинамически стабильной фазы со структурой маричита ( $m\text{-NaFePO}_4$ ), в ко-

торой отсутствуют пути диффузии катионов натрия [14, 15]. В научной литературе существует противоречие в вопросе о перспективности  $m\text{-NaFePO}_4$  как катодного материала для НИА. В 2015 г. Kang *et al.* опубликовали сведения о том, что синтезированный твердофазным методом  $m\text{-NaFePO}_4$  показал емкость в 142 мАч/г (92% от теории) [10]. В ряде экспериментальных работ отмечалось, что этот материал практически не проявляет электрохимической активности [16–19]. Позднее в работах [11, 12] показано, что изначально невысокая (15–25 мАч/г) емкость нанокompозитов возрастала вплоть до  $\sim 150$  мАч/г после помола в планетарной мельнице, приводящего к частичной аморфизации материала и уменьшению размера частиц.

Фосфат натрия-железа обладает низкой электронной и ионной проводимостью [11], что является серьезным недостатком: наличие высокой ионной и электронной проводимости необходимо для возможности быстрого заряда/разряда аккумулятора, так как данные процессы сопровождаются переносом катионов и электронов [20]. Электрохимические характеристики электрод-

ных материалов для метал-ионных аккумуляторов с низкой электропроводностью можно улучшить с помощью допирования [21–24], уменьшения размера частиц [2, 25–27] и создания композитов с углеродом [28–34]. Помимо увеличения электропроводности, углеродное покрытие препятствует агломерации частиц при синтезе и способствует получению более мелкодисперсного материала. Для изготовления электродных материалов используются различные формы углерода, такие как аморфный углерод, графит, графен, углеродные нанотрубки [28–34].

Описан ряд методов синтеза  $\text{NaFePO}_4$ , включая ионный обмен из  $\text{LiFePO}_4$  [9], ДМСО-метод [11], золь–гель-метод [35], твердофазный [10] и гидротермальный синтез [17], а также получение  $\text{FePO}_4$  и последующее электрохимическое внедрение натрия [36, 37]. Последний из методов позволяет получить аморфный  $\text{NaFePO}_4$  без дополнительной механоактивации материала с целью его аморфизации.

Получение  $\text{FePO}_4$  обычно проводится термической обработкой его гидратированной формы, синтезированной осаждением путем сливания водных растворов фосфатов –  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  – и солей железа(III) –  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{FeCl}_3$  [36, 37]. Разновидностью данного способа является микроэмульсионный метод. При таком синтезе осаждение частиц фосфата железа (III) осуществляется в микрокаплях водной фазы, диспергированных в органической фазе и стабилизированных с использованием Triton-X-100 в качестве ПАВ. Это снижает склонность образующихся частиц к агломерации. По сравнению с простым осаждением  $\text{FePO}_4$  в водной среде синтез микроэмульсионным методом приводит к образованию меньших по размеру частиц с более развитой поверхностью [31].

В случае  $\text{FePO}_4$  из-за легкости восстановления  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  нанесение углеродного покрытия не может быть проведено за счет нанесения источника углерода на электродный материал или его прекурсор с последующим термическим разложением в инертной среде. Поэтому композиты  $\text{FePO}_4/\text{C}$  обычно получают с использованием готовых углеродных материалов, например, таких как углеродные нанотрубки [31, 38, 39].

Целью данной работы являлось сравнительное исследование возможности электрохимического внедрения катионов натрия в нанокпозиционные материалы на основе аморфного и кристаллического  $\text{FePO}_4$ , полученного с помощью различных методов синтеза, и углерода.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов для синтеза исследуемых соединений состава  $\text{FePO}_4$  и  $\text{FePO}_4/\text{C}$  использовались  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, >98%),  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (Sigma-Aldrich, >98%), циклогексан (ЭКОС-1, “ч. д. а.”), Triton-X100 (Lab-grade), 1-бутанол (Химмед, “ч.”),  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Химмед, “ос. ч.”),  $\text{HNO}_3$  (Химмед, “ос. ч.”), сажа (Timcal, Belgium), мезопористый углеродный материал G\_157M (ООО “НаноТехЦентр” (Тамбов, Россия)).

Для получения  $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  сливали 0.1 М растворы  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Затем при постоянном перемешивании с помощью раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  доводили pH до 3, при этом наблюдалось выделение осадка. Смесь перемешивали в течение 1 ч при  $45^\circ\text{C}$  и 12 ч без нагрева. Полученный осадок отделяли центрифугированием, тщательно промывали дистиллированной водой и сушили при  $60^\circ\text{C}$ . Полученный по этой методике образец далее обозначен  $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -{I}.

Для получения  $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  микроэмульсионным методом готовили 0.1 М растворы  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и две микроэмульсии (А и Б) состава вода/циклогексан/тритон X-100/н-бутиловый спирт в объемном соотношении 7 : 5 : 3 : 1. Водная фаза микроэмульсий А и Б была представлена 0.1 М растворами  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  соответственно. Микроэмульсии А и Б сливали при перемешивании, с помощью раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  доводили pH до 3 и перемешивали при  $45^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Продукт синтеза отделяли центрифугированием, тщательно промывали этиловым спиртом и дистиллированной водой и сушили при  $60^\circ\text{C}$ . Полученный по этой методике образец далее обозначен  $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -{II}.

Также был проведен микроэмульсионный синтез  $\text{FePO}_4$  в присутствии мезопористого углеродного материала (ООО “НаноТЦ”, Тамбов). При этом углеродный материал G\_157M (20 мас. % к  $\text{FePO}_4$ ) добавляли к микроэмульсии А, перемешивали 30 мин, подвергали ультразвуковому диспергированию в течение 1 ч и далее проводили микроэмульсионный синтез, как описано ранее. Полученный по этой методике образец далее обозначен  $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ -{III}.

Безводные фосфаты железа получали термической обработкой  $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  при различных температурах ( $425$ – $700^\circ\text{C}$  в течение 6 ч) на воздухе или в инертной атмосфере. Далее безводные аморфные фосфаты, полученные в результате отжига гидратированных форм при  $425^\circ\text{C}$ , обозначены  $\text{FePO}_4$ -{I},  $\text{FePO}_4$ -{II} и  $\text{FePO}_4/\text{C}$ -{III}. Для получения композитов с углеродом к материалам  $\text{FePO}_4$ -{I} и  $\text{FePO}_4$ -{II} добавляли 20 мас. % сажи и мололи в планетарной мельнице в течение 12 ч

при 400 об./мин. Полученные композиты обозначены  $\text{FePO}_4/\text{C}-\{\text{I}\}$  и  $\text{FePO}_4/\text{C}-\{\text{II}\}$ .

В результате отжига при  $700^\circ\text{C}$  на воздухе получали кристаллические материалы  $c\text{-FePO}_4-\{\text{I}\}$ ,  $c\text{-FePO}_4-\{\text{II}\}$ ,  $c\text{-FePO}_4-\{\text{III}\}$ . Получение композита с углеродом на основе кристаллического  $\text{FePO}_4$  осуществлялось механическим способом за счет смешения  $c\text{-FePO}_4-\{\text{III}\}$  и мезопористого углеродного материала ( $\sim 17.6$  мас. % С к композиту).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов осуществлялся с использованием дифрактометра Rigaku D/MAX 2200 (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ). Для обработки спектров использовался пакет программ Rigaku Application Data Processing. Обработка рентгенограмм проводилась в программе FullProf Suite (WinPlotr), параметры кристаллической решетки уточняли с помощью дистрибутива Checkcell.

Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывался по уширению пиков на дифрактограммах с использованием формулы Шеррера:

$$d = \frac{k\lambda}{\sqrt{B^2 - b^2} \cos \theta}, \quad (1)$$

где  $d$  – размер кристаллитов,  $\lambda$  – длина волны использованного излучения ( $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.5406 \text{ \AA}$ ),  $\theta$  – дифракционный угол положения пика (рад),  $B$  – ширина пика на полувьоте (рад),  $b$  – приборное уширение (рад),  $k = 0.9$  – постоянная Шеррера. Приборное уширение было определено с помощью стандарта  $\text{LaB}_6$ .

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили с использованием термовесов Netzsch-TG 209 F1 в платиновых тиглях в атмосфере аргона или на воздухе (температурный интервал  $25\text{--}800^\circ\text{C}$ , скорость нагрева  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ). Состав выделяющихся газов идентифицировали с помощью масс-спектрометра Netzsch Aeolos QMS 403 С.

Анализ микроструктуры образцов и исследование элементного состава материалов проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного рентгеноспектральным детектором Oxford X-Max. Съемку микрофотографий осуществляли при ускоряющем напряжении 1 кВ. Рентгеноспектральный микроанализ проводили при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Удельную площадь поверхности образцов определяли методом БЭТ на основании изотерм адсорбции-десорбции жидкого азота, полученных на анализаторе текстурных характеристик АТХ-06 Катакон. Образцы предварительно дегазировали при температуре  $200^\circ\text{C}$  в течение 30 мин.

Эксперименты по спектроскопии комбинационного рассеяния проводились на спектрометре DXRxi Raman Imaging Microscope (Thermo Fisher Scientific): лазер  $532 \text{ нм}$ , мощность лазера  $0.2\text{--}$

$0.6 \text{ мВт}$ , было сделано 50 накоплений, каждое накопление в течение  $0.5 \text{ с}$ .

Электрохимические эксперименты проводили методом гальваностатического циклирования с помощью АЗРВРИК  $50 \text{ mA--}10 \text{ V}$  (ОАО “НТТ Бу-стер”, Россия) в диапазоне потенциалов  $4.1\text{--}1.5 \text{ В}$  при плотности тока  $15 \text{ mA}/\text{г}$  ( $\sim 0.1 \text{ С}$ ) в герметичных тефлоновых ячейках. Использовалась трех-электродная схема ( $\text{FePO}_4/\text{Na}/\text{Na}$ ). Сборка ячеек осуществлялась в перчаточном боксе с атмосферой сухого аргона (ОАО “Спекс”, содержание кислорода и воды  $<10 \text{ ppm}$ ). Электродная сборка была обернута в нетканый пропиленовый сепаратор толщиной  $25 \text{ мкм}$  (НПО “Уфим”, Москва).  $1 \text{ M NaClO}_4$  (Sigma-Aldrich,  $\geq 99.0\%$ ) в смеси этиленкарбоната и пропиленкарбоната (объемное соотношение  $1 : 1$ ) был использован в качестве электролита. Содержание воды в электролите, измеренное кулонометрическим титрованием по Фишеру (917 Ti-Touch, Швейцария), не превышало  $15 \text{ ppm}$ .

Для приготовления электродов композиты  $\text{FePO}_4/\text{C}$  (80%) смешивали с проводящей добавкой – сажей (Timcal, Belgium) (10%), связующим (10%) – поливинилиденфторидом (PVDF, Sigma-Aldrich), растворенным в безводном N-метил-2-пирролидоне (NMP, Sigma-Aldrich,  $50 \text{ ppm H}_2\text{O}$ ). Полученную массу после тщательного перемешивания наносили на сетку из нержавеющей стали навеской  $2.5 \text{ мг}/\text{см}^2$ . Получившийся электрод прессовали при  $100 \text{ МПа}$  и сушили под вакуумом при  $120^\circ\text{C}$  в течение 8 ч. Значения емкости рассчитывали на массу синтезированного образца  $\text{FePO}_4/\text{C}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Состав и морфология.** По данным ТГА (рис. 1) с масс-спектрометрическим анализом газообразных продуктов при нагревании всех полученных образцов  $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  единственным газообразным продуктом разложения является вода ( $M/z = 18$ ). Содержание воды в  $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  составило 2.4, 3.4 и 4.0 молекул на формульную единицу для образцов, полученных способами {I}, {II}, {III} соответственно. Потеря массы полностью завершается к  $425^\circ\text{C}$ .

Исходные образцы  $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , а также  $\text{FePO}_4$ , отожженные при  $425^\circ\text{C}$ , являются рентгеноаморфными (рис. 2). Рентгенограммы кристаллических  $\text{FePO}_4$ , отожженных при  $700^\circ\text{C}$  на воздухе, соответствуют гексагональной модификации  $\text{FePO}_4$  (Card № 84-0876 ICDD PDF2) (рис. 2). Размер ОКР  $c\text{-FePO}_4$  составил 70, 58 и 34 нм для образцов, полученных способами {I}, {II} {III} соответственно.

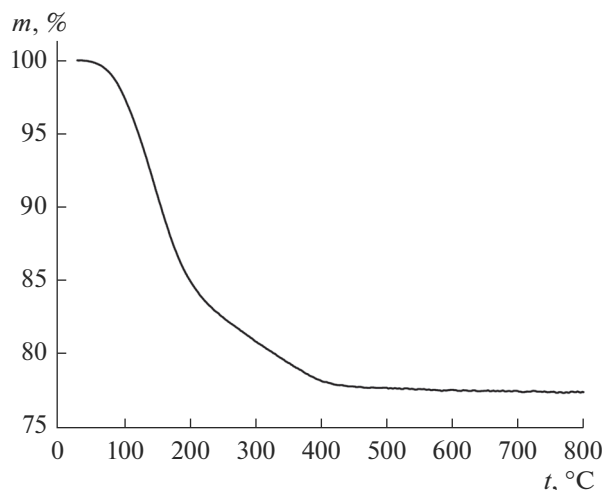


Рис. 1. Зависимость потери массы от температуры для  $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}\text{-I}$ .

По данным рентгеноспектрального микроанализа соотношение Fe : P : O в исследуемых образцах составляет 1 : 1 : 4, что соответствует формуле  $\text{FePO}_4$ .

Полученные аморфные материалы  $\text{FePO}_4$ , по данным электронной микроскопии, состоят из наночастиц размером 20–30 нм (рис. 3). При этом материалы, синтезированные микроэмульсионным методом ( $\text{FePO}_4\text{-II}$  и  $\text{FePO}_4\text{/C-III}$ ), характеризуются более развитой поверхностью. Размер частиц  $c\text{-FePO}_4\text{-III}$ , по данным СЭМ, варьируется от 50 до 200 нм со средним значением ~100 нм. Это значение выше величины ОКР, т.е. материал представляет собой агломераты из отдельных кристаллитов.

Содержание углерода в  $\text{FePO}_4\text{/C-III}$ , полученном осаждением фосфата в присутствии мезопористого углеродного материала, определенное путем отжига образца на воздухе до постоянной массы, составило 17.6 мас. %. В КР-спектрах мезопористого углеродного материала ( $G_{157M}$ ) интенсивная полоса с максимумом при  $\sim 1590 \text{ см}^{-1}$  относится к  $G$ -полосе монокристаллического графита ( $sp^2$ -гибридизация углерода), полоса при  $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$  соответствует  $D$ -полосе поликристаллического графита. Наряду с ними можно выделить еще 2 широкие полосы в областях около 1200 и  $1490 \text{ см}^{-1}$  (последняя из которых располагается между линиями  $D$  и  $G$ ), соответствующие углеродным фрагментам, различающимся по строению ( $I(dif)$ ) [40–42]. Соотношение  $I(sp^2)/I(dif)$  составило  $\sim 1.5$ , что свидетельствует о том, что углеродное покрытие представлено преимущественно структурой графита, для которой характерна высокая электронная проводимость [40–42].

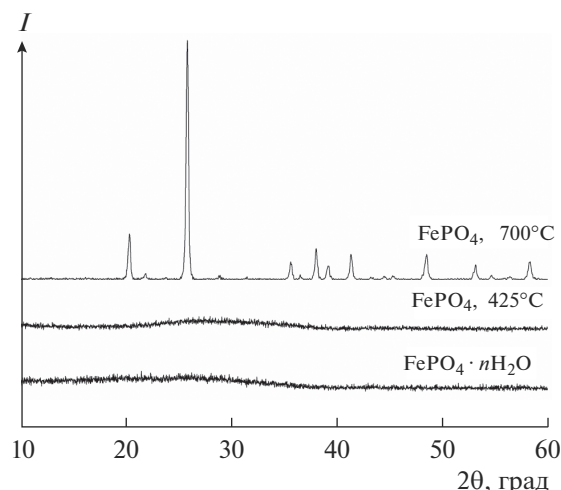


Рис. 2. Рентгенограммы  $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FePO}_4$ , отожженного на воздухе при температурах 425 и  $700^\circ\text{C}$ .

**Электрохимическое тестирование.** Исследуемые материалы были подвергнуты гальваностатическому разряду при плотности тока 15 мА/г ( $\text{C}/10$ ), в ходе которого происходила электрохимическая интеркаляция натрия. Затем проводили циклирование (заряд–разряд, что соответствовало процессам экстракции и внедрения натрия) при токе 15 мА/г. На рис. 4 приведены зарядно-разрядные кривые исследуемых образцов.

Значения разрядной емкости при циклировании аморфных образцов увеличиваются в ряду  $\text{FePO}_4\text{/C-I} < \text{FePO}_4\text{/C-II} < \text{FePO}_4\text{/C-III}$  (рис. 4а–4в), что коррелирует с уменьшением размера частиц материалов. Более высокие значения емкости материалов с меньшим размером частиц обусловлены понижением длины диффузионного пути в частицах материала и увеличением доли поверхности материала, которая обычно характеризуется большей скоростью переноса заряда [2, 43]. В то же время кристаллический материал даже с минимальным размером частиц ( $c\text{-FePO}_4\text{-III}$ ) показал разрядную емкость лишь 11 мАч/г на первом цикле, которая после пяти циклов уменьшалась до 7 мАч/г.

Таким образом, в качестве катодного материала хорошо работают именно аморфные материалы. При этом следует отметить, что для материалов  $\text{FePO}_4\text{/C-II}$  и  $\text{FePO}_4\text{/C-III}$  разрядная емкость на втором цикле существенно превосходила емкость исходного образца (рис. 4б, 4в). Причиной этого может быть уменьшение размера частиц за счет изменения объема в ходе циклирования. Этот эффект не наблюдался для более крупнодисперсного материала  $\text{FePO}_4\text{/C-I}$  (рис. 4а), наиболее вероятно, из-за низкой степени использования объема



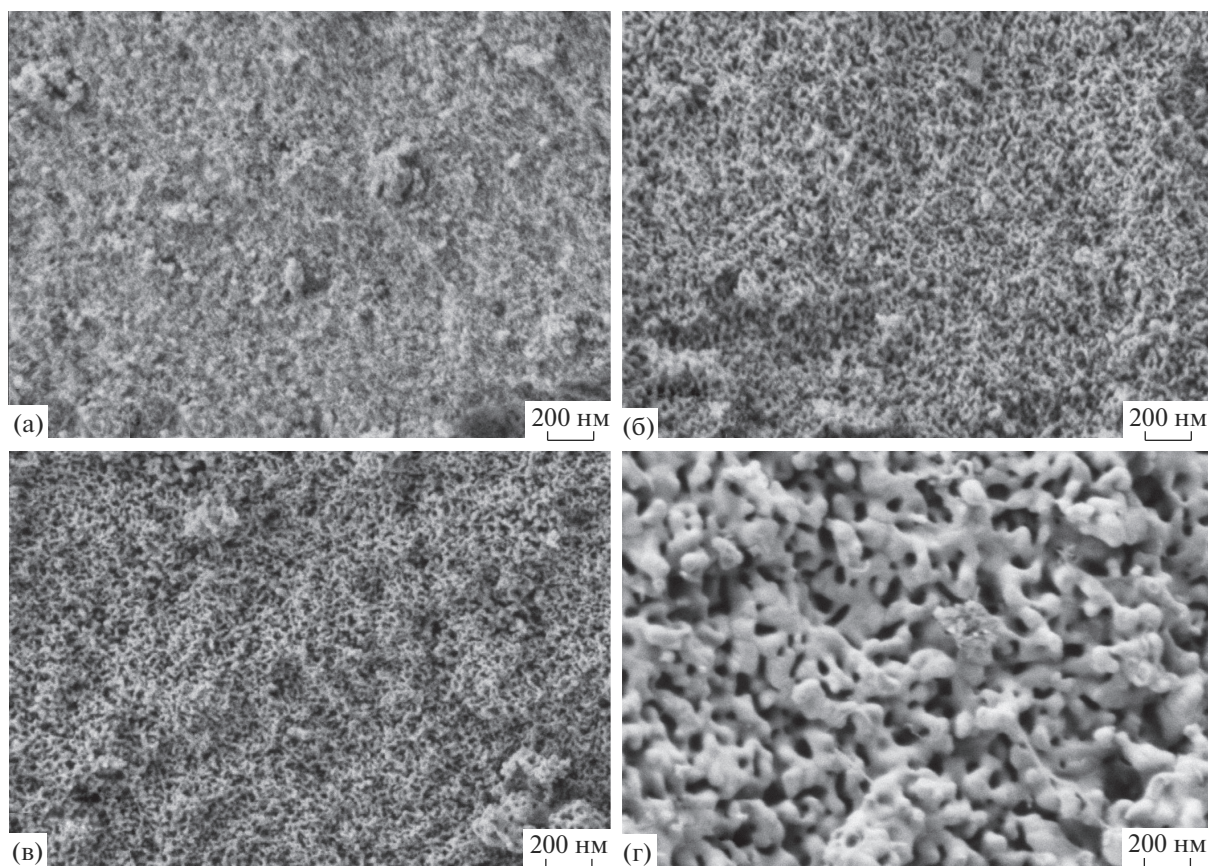


Рис. 3. СЭМ-изображения  $\text{FePO}_4\text{-I}$  (а),  $\text{FePO}_4/\text{C-II}$  (б),  $\text{FePO}_4/\text{C-III}$  (в) и  $c\text{-FePO}_4\text{-III}$  (г).

катодного материала. В случае  $\text{FePO}_4/\text{C-II}$  обратимая емкость увеличивалась до 134 мАч/г, однако при дальнейшем циклировании значения емкости постепенно уменьшались (рис. 4б). Наиболее интересный результат был получен для материала  $\text{FePO}_4/\text{C-III}$ , синтезированного микроэмульсионным методом в присутствии 17.6% мезопористого углеродного материала. Его обратимая емкость на втором цикле увеличивалась до теоретических значений и сохранялась при циклировании (рис. 4в). Кроме того, внедрение натрия в образец  $\text{FePO}_4/\text{C-III}$  заканчивалось при потенциале 2.2 В, в отличие от образцов  $\text{FePO}_4/\text{C-I}$  и  $\text{FePO}_4/\text{C-II}$ , для которых этот процесс заканчивался при потенциале 1.5 В.

Низкие значения емкости кристаллического  $\text{FePO}_4$ , на первый взгляд, могут показаться неожиданными, поскольку широко известен катодный материал  $\text{LiFePO}_4$ , заряженной формой которого является  $\text{FePO}_4$ . В результате электрохимического делиитирования  $\text{LiFePO}_4$  с последующим натрированием можно получить  $\text{NaFePO}_4$ , обладающий электрохимической активностью [9]. Одна-

ко  $\text{NaFePO}_4$ , полученный ионным обменом из  $\text{LiFePO}_4$ , имеет орторомбическую структуру оливина, в которой ионы железа находятся в октаэдрическом окружении, благоприятном как для  $\text{Fe}^{3+}$ , так и для  $\text{Fe}^{2+}$  [43]. В то же время, в гексагональной структуре  $\text{FePO}_4$  ионы  $\text{Fe}^{3+}$  имеют тетраэдрическое окружение [44, 45], которое стабилизирует степень окисления  $\text{Fe}^{3+}$  и препятствует восстановлению до  $\text{Fe}^{2+}$  [43]. В результате электрохимическая интеркаляция натрия происходит только в разупорядоченный поверхностный слой  $c\text{-FePO}_4/\text{C}$ .

По соотношению экспериментальной и теоретической разрядных емкостей был определен состав материалов после электрохимического внедрения натрия  $\text{Na}_\delta\text{FePO}_4/\text{C}$  (табл. 1). Для композита на основе аморфного образца  $\text{FePO}_4/\text{C-III}$  экспериментальная разрядная емкость при токе 15 мА/г равна 183 мАч/г, что формально соответствует внедрению  $\sim 1.25$  молей катионов  $\text{Na}^+$  на формульную единицу фосфата. Превышение  $\delta$  единицы объясняется восстановлением функциональных групп на поверхности мезопористого

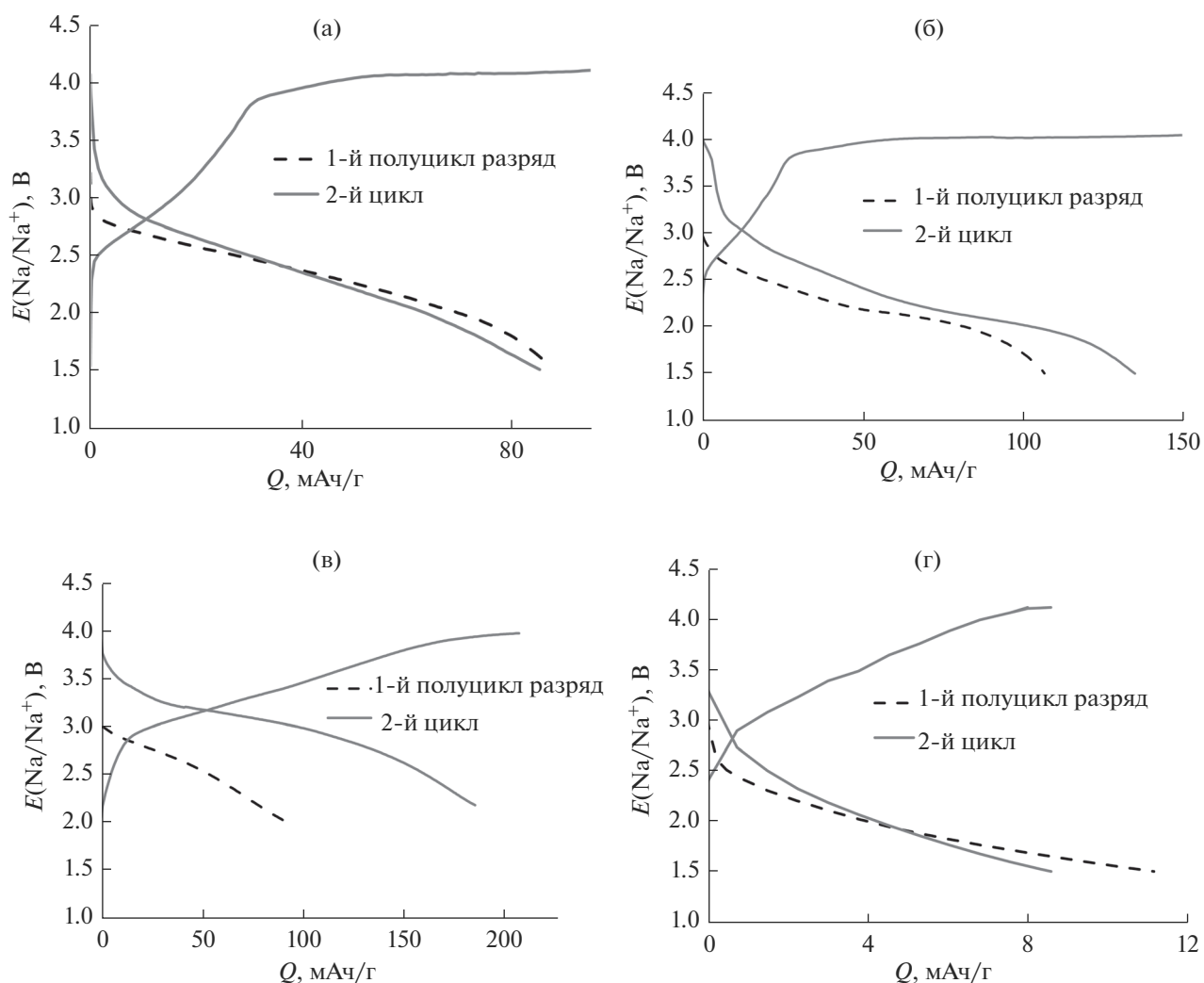


Рис. 4. Зарядно-разрядные кривые образцов  $\text{FePO}_4/\text{C}$ -{I} (а),  $\text{FePO}_4/\text{C}$ -{II} (б),  $\text{FePO}_4/\text{C}$ -{III} (в) и  $c\text{-FePO}_4/\text{C}$ -{III} (г) (плотность тока 15 мА/г).

углерода. Это подтверждается данными о том, что мезопористый углерод показал обратимую емкость 50 мАч/г в диапазоне потенциалов 2.5–2.0 В. Рассчитанные значения  $\delta$  коррелируют с данны-

ми о составе натрированных образцов, полученными с помощью РСМА.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены и охарактеризованы материалы на основе аморфного фосфата железа (III), а также кристаллического в гексагональной модификации. Установлено, что электрохимическая интеркаляция натрия протекает лучше в материалы на основе аморфного  $\text{FePO}_4$ . Показано, что значение разрядной емкости материала на основе аморфного  $\text{FePO}_4$ , синтезированного микроэмульсионным методом в присутствии мезопористого углеродного материала G\_157M, составляет около 183 мАч/г и является суммой емкости по внедрению натрия в  $\text{FePO}_4$  и емкости при восстановлении функциональных групп на поверхности мезопористого углерода.

Таблица 1. Разрядная емкость ( $Q$ ) при токе 15 мА/г и состав материалов после электрохимической интеркаляции натрия на втором цикле

Материал	Содержание С, мас. %	$Q$ , мАч/г	$\delta$ в $\text{Na}_8\text{FePO}_4/\text{C}$
$\text{FePO}_4/\text{C}$ -{I}	20.0	85	0.60
$\text{FePO}_4/\text{C}$ -{II}	20.0	134	0.94
$\text{FePO}_4/\text{C}$ -{III}	17.6	183	1.25
$c\text{-FePO}_4/\text{C}$	17.6	11	~0.06

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-00024) и по части характеризации материалов – государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Larcher D., Tarascon J.* Towards Greener and More Sustainable Batteries for Electrical Energy Storage // *Nat. Chem.* 2015. V. 7. № 1. P. 19–29. doi 10.1038/nchem.2085
2. *Ярославцев А.Б., Кулова Т.Л., Скундин А.М.* Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов // *Успехи химии.* 2015. Т. 84. № 8. С. 826.
3. *Juner Z., Wierzbicki T., Li W.* A Review of Safety-Focused Mechanical Modeling of Commercial Lithium-Ion Batteries // *J. Power Sources.* 2018. V. 378. P. 153–168. doi 10.1016/j.jpowsour.2017.12.034
4. *Chagnes A., Swiatowska J.* Lithium Process Chemistry: Resources, Extraction, Batteries, and Recycling // *Elsevier Inc.* 2015. 300 p.
5. *Islam M.S., Fisher C.A.* Lithium and Sodium Battery Cathode Materials: Computational Insights into Voltage, Diffusion and Nanostructural Properties // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. № 1. P. 185–204. doi 10.1039/C3CS60199D
6. *Kundu D., Talaie E., Duffort V., Nazar L.F.* The Emerging Chemistry of Sodium Ion Batteries for Electrochemical Energy Storage // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. № 11. P. 3431–3448. doi 10.1002/anie.201410376
7. *Hwang J.-Y., Myung S.-T., Sun Y.-K.* Sodium-Ion Batteries: Present and Future // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. № 12. P. 3529–3614. doi 10.1039/C6CS00776G
8. *Скундин А.М., Кулова Т.Л., Ярославцев А.Б.* Натрий-ионные аккумуляторы (Обзор) // *Электрохимия.* 2018. Т. 54. № 2. С. 131–174. doi 10.7868/S0424857018020019
9. *Oh S.-M., Myung S.-T., Hassoun J., Scrosati B., Sun Y.-K.* Reversible NaFePO<sub>4</sub> Electrode for Sodium Secondary Batteries // *Electrochem. Commun.* 2012. V. 22. № 1. P. 149–152. doi 10.1016/j.elecom.2012.06.014
10. *Kim J., Seo D.-H., Kim H., Park I., Yoo J.-K., Jung S.-K., Park Y.-U., Goddard III W.A., Kang K.* Unexpected Discovery of Low-Cost Maricite NaFePO<sub>4</sub> as a High-Performance Electrode for Na-Ion Batteries // *Energy Environ. Sci.* 2015. V. 8. № 2. P. 540–545. doi 10.1039/c4ee03215b
11. *Капаев Р., Чеканников А., Новикова С., Ярославцев С., Кулова Т., Русаков В., Скундин А., Ярославцев А.* Mechanochemical Treatment of Maricite-Type NaFePO<sub>4</sub> for Achieving High Electrochemical Performance // *J. Solid State Electrochem.* 2017. V. 21. № 8. P. 2373–2380. doi 10.1007/s10008-017-3592-5
12. *Капаев Р.Р., Чеканников А.А., Новикова С.А., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Ярославцев А.В.* Activation of NaFePO<sub>4</sub> with Maricite Structure for Application as a Cathode Material in Sodium-Ion Batteries // *Mendeleev Commun.* 2017. V. 27. № 3. P. 263–264. doi 10.1016/j.mencom.2017.05.015
13. *Masquelier C., Croguennec L.* Polyanionic (Phosphates, Silicates, Sulfates) Frameworks as Electrode Materials for Rechargeable Li (or Na) Batteries // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. № 8. P. 6552–6591. doi 10.1021/cr3001862
14. *Moreau P., Guyomard D., Gaubicher J., Boucher F.* Structure and Stability of Sodium Intercalated Phases in Olivine FePO<sub>4</sub> // *Chem. Mater.* 2010. V. 22. № 14. P. 4126–4128. doi 10.1021/cm101377h
15. *Kundu D., Talaie E., Duffort V., Nazar L.F.* The Emerging Chemistry of Sodium Ion Batteries for Electrochemical Energy Storage // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. № 11. P. 3431–3448. doi 10.1002/anie.201410376
16. *Sun A., Beck F.R., Haynes D., Poston J.A., Jr., Narayanan S.R., Kumta P.N., Manivannan A.* Synthesis, Characterization, and Electrochemical Studies of Chemically Synthesized NaFePO<sub>4</sub> // *Mater. Sci. Eng. B.* 2012. V. 177. P. 1729–1733. doi 10.1016/j.mseb.2012.08.004
17. *Prosini P.P., Cento C., Masci A., Carewska M.* Sodium Extraction from Sodium Iron Phosphate with a Maricite Structure // *Solid State Ion.* 2014. V. 263. P. 1–8. doi 10.1016/j.ssi.2014.04.019
18. *Kosova N.V., Podugolnikov V.R., Devyatkina E.T., Slobodyuk A.B.* Structure and Electrochemistry of NaFePO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>FePO<sub>4</sub>F Cathode Materials Prepared via Mechanochemical Route // *Mater. Res. Bull.* 2014. V. 60. P. 849–857. doi 10.1016/j.materresbull.2014.09.081
19. *Yang S.-B., Son J.-T.* Synthesis and Characterization of Carbon-Coated Nano-Sized Na<sub>0.9</sub>FePO<sub>4</sub> // *J. Korean Phys. Soc.* 2016. V. 69. № 3. P. 443–447. doi 10.3938/jkps.69.443
20. *Скундин А.М., Брылев О.А.* Наноматериалы в современных источниках тока. М.: Факультет наук о материалах, 2011. 56 с.
21. *Yang X., Zhang S.M., Zhang J.X., Xu M.Y., Ren P., Li X.C., Yan L.C.* The Study on Synthesis and Modification for Iron Phosphate // *Funct. Mater. Lett.* 2011. V. 4. P. 323–326. doi 10.1142/S1793604711002226
22. *Сафронов Д.В., Новикова С.А., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Ярославцев А.Б.* Диффузия лития в материалах на основе фосфата лития-железа, легированных кобальтом и магнием // *Неорган. материалы.* 2012. Т. 48. № 5. С. 598–605.
23. *Stenina I.A., Sobolev A.N., Yaroslavl'tsev S.A., Rusakov V.S., Kulova T.L., Skundin A.M., Yaroslavl'tsev A.B.* Influence of Iron Doping on Structure and Electrochemical Properties of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> // *Electrochim. Acta.* 2016. V. 219. P. 524–530. doi 10.1016/j.electacta.2016.10.034
24. *Liu Q., Liu W., Li D., Wang Z.* Synthesis and Characterization of Grape-Like LiFe<sub>0.97</sub>Mn<sub>0.03</sub>PO<sub>4</sub>/C (M = Ni, Co, Mn) composites // *Mater. Lett.* 2016. V. 162. P. 87–90. doi 10.1016/j.matlet.2015.09.129
25. *Zaghib K., Guerfi A., Hovington P., Vijh A., Trudeau M., Mauger A., Goodenough J.B., Julien C.M.* Review and Analysis of Nanostructured Olivine-Based Lithium Rechargeable Batteries: Status and Trends // *J. Power Sources.* 2013. V. 232. P. 357–369. doi 10.1016/j.jpowsour.2012.12.095
26. *Zhang S.M., Zhang J.X., Xu S.J., Yuan X.J., He B.C.* Li Ion Diffusivity and Electrochemical Properties of FePO<sub>4</sub> Nanoparticles Acted Directly as Cathode Materials in Lithium Ion Rechargeable Batteries // *Electrochim.*

- Acta. 2013. V. 88. P. 287–293. doi 10.1016/j.electacta.2012.10.029
27. *Капаев Р.Р., Новикова С.А., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Ярославцев А.Б.* Синтез наноразмерных пластинок  $\text{LiFePO}_4$  для катодных материалов литий-ионных аккумуляторов // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 11–12. С. 55–57.
  28. *Wang J., Sun X.* Understanding and Recent Development of Carbon Coating on  $\text{LiFePO}_4$  Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. № 1. P. 5163–5185. doi 10.1039/C1EE01263K
  29. *Li H., Zhou H.* Enhancing the Performances of Li-Ion Batteries by Carbon-Coating: Present and Future // *Chem. Commun.* 2012. V. 48. P. 1201–1217. doi 10.1039/C1CC14764A
  30. *Kucinskis G., Bajars G., Kleperis J.* Graphene in Lithium Ion Battery Cathode Materials // *J. Power Sources.* 2013. V. 240. P. 66–79. doi 10.1016/j.jpowsour.2013.03.160
  31. *Wang W., Gao P., Zhang S., Zhang J.* A Cylindrical  $\text{FePO}_4/\text{MWCNTs}$  Composite with a 3D Conductive Network Structure Used as a Cathode Material for Lithium-Ion Batteries // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 692. P. 908–914. doi 10.1016/j.jallcom.2016.08.002
  32. *Wang G., Ma Z., Shao G., Kong L., Gao W.* Synthesis of  $\text{LiFePO}_4$ @carbon Nanotube Core-Shell Nanowires with a High-Energy Efficient Method for Superior Lithium Ion Battery Cathodes // *J. Power Sources.* 2015. V. 291. P. 209–214. doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.027
  33. *Стенина И.А., Букалов С.С., Кулова Т.Л., Скундин А.М., Табачкова Н.Ю., Ярославцев А.Б.* Влияние углеродного покрытия на электрохимические свойства наноразмерных материалов на основе титаната лития // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 11–12. С. 25–31.
  34. *Eftekhari A.*  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  Nanocomposites for Lithium-Ion Batteries // *J. Power Sources.* 2017. V. 343. P. 395–411. doi 10.1016/j.jpowsour.2017.01.080
  35. *Danks A., Hall S., Schnepf Z.* The Evolution of ‘Sol-Gel’ Chemistry as a Technique for Materials Synthesis // *Mater. Horizons.* 2016. V. 3. № 2. P. 91–112. doi 10.1039/C5MH00260E
  36. *Chen L., Wu P., Xie K., Li J., Xu B., Cao G., Chen Y., Tang Y., Zhou Y., Lu T., Yang Y.*  $\text{FePO}_4$  Nanoparticles Embedded in a Large Mesoporous Carbon Matrix as a High-Capacity and High-Rate Cathode for Lithium-Ion Batteries // *Electrochim. Acta.* 2003. V. 92. P. 433–437. doi 10.1016/j.electacta.2013.01.048
  37. *Zhu Y., Tang S., Shi H., Hu H.* Synthesis of  $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  for Fabricating Submicrometer Structured  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  by a Co-Precipitation Method // *Ceram. Int.* 2014. V. 140. P. 2685–2690. doi 10.1016/j.ceramint.2013.10.055
  38. *Xu S., Zhang S., Zhang J., Tana T., Liu Y.* A Maize-Like  $\text{FePO}_4$ @MCNT Nanowire Composite for Sodium-Ion Batteries via a Microemulsion Technique // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2. P. 7221–7228. doi 10.1039/c4ta00239c
  39. *Wang J., Sun X.* Understanding and Recent Development of Carbon Coating on  $\text{LiFePO}_4$  Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // *Energy Environ. Sci.* 2012. V. 5. № 1. P. 5163–5185. doi 10.1039/C1EE01263K
  40. *Wilcox J.D., Doeff M.M., Marcinek M., Kostecki R.* Factors Influencing the Quality of Carbon Coatings on  $\text{LiFePO}_4$  // *J. Electrochem. Soc.* 2007. V. 154. № 5. P. A389–A395. doi 10.1149/1.2667591
  41. *Christmann K.* Introduction to Surface Physical Chemistry. N.Y.: Springer, 1991. 274 p.
  42. *Doeff M.M., Hu Y., McLarnon F., Kostecki R.* Effect of Surface Carbon Structure on the Electrochemical Performance of  $\text{LiFePO}_4$  // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2003. V. 6. № 10. P. A207–A209. doi 10.1149/1.1601372
  43. *Song Y., Zavalij P.Y., Suzuki M., Whittingham M.S.* New Iron(III) Phosphate Phases: Crystal Structure and Electrochemical and Magnetic Properties // *Inorg. Chem.* 2002. V. 41. P. 5778–5786. doi 10.1021/ic025688q
  44. *Tang P., Holzwarth N.A.W., Du Y.A.* Comparison of the Electronic Structures of Four Crystalline Phases of  $\text{FePO}_4$  // *Phys. Rev. B.* 2007. V. 76. P. 174118. doi 10.1103/PhysRevB.76.174118
  45. *Masquelier C., Reale P., Wurm C., Morcrette M., Dupont L., Larcher D.* Hydrated Iron Phosphates  $\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  as 3 V Positive Electrodes in Rechargeable Lithium Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2002. V. 149. № 8. P. A1037–A1044. doi 10.1149/1.1489686