

June 2024

## INFLUENCE OF SOLID-PHASE AND MELT SYNTHESIS METHODS ON THE STRUCTURE AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ POLYCRYSTALS

Adolf S. NOGAI

*Kazakh Agrotechnical Research University, Astana, Kazakhstan, nogay06@mail.ru*

Artur A. NOGAI

*Kazakh Agrotechnical Research University, Astana, Kazakhstan, artur.n00@mail.ru*

Daniyar E. USKENBAEV

*Kazakh Agrotechnical Research University, Astana, Kazakhstan, usdan@mail.ru*

Eleonora A. NOGAI

*Kazakh Agrotechnical Research University, Astana, Kazakhstan, ellie160622@gmail.com*

Alexander A. BUSH

*MIREA - Russian Technological University, Moscow, Russia, aabush@yandex.ru*

Follow this and additional works at: <https://cce.researchcommons.org/journal>

 Part of the [Materials Science and Engineering Commons](#)

---

### Recommended Citation

NOGAI, Adolf S.; NOGAI, Artur A.; USKENBAEV, Daniyar E.; NOGAI, Eleonora A.; and BUSH, Alexander A. (2024) "INFLUENCE OF SOLID-PHASE AND MELT SYNTHESIS METHODS ON THE STRUCTURE AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  POLYCRYSTALS," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2024: No. 2, Article 4.

DOI: 10.34920/cce202424

Available at: <https://cce.researchcommons.org/journal/vol2024/iss2/4>

This Article is brought to you for free and open access by Chemistry and Chemical Engineering. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of Chemistry and Chemical Engineering. For more information, please contact [zuchra\\_kadirova@yahoo.com](mailto:zuchra_kadirova@yahoo.com).

---

# INFLUENCE OF SOLID-PHASE AND MELT SYNTHESIS METHODS ON THE STRUCTURE AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ POLYCRYSTALS

## Cover Page Footnote

Работа выполнена при поддержке министерства науки и высшего образования РК.  
Проект № [AP14871881].

## INFLUENCE OF SOLID-PHASE AND MELT SYNTHESIS METHODS ON THE STRUCTURE AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ POLYCRYSTALS

Adolf S. NOGAI<sup>1</sup> (nogay06@mail.ru)

Artur A. NOGAI<sup>1</sup> (artur.n00@mail.ru)

Daniyar E. USKENBAEV<sup>1</sup> (usdan@mail.ru)

Eleonora A. NOGAI<sup>1</sup> (ellie160622@gmail.com)

Alexander A. BUSH<sup>2</sup> (aabush@yandex.ru)

<sup>1</sup>Kazakh Agrotechnical Research University, Astana, Kazakhstan

<sup>2</sup>MIREA - Russian Technological University, Moscow, Russia

The article studies the influence of solid-phase and melt synthesis methods on the structure and electrochemical properties of the  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  polycrystals. If the solid-phase synthesis of the  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  polycrystals (type 1 of samples) is carried out using ceramic technology, initially glassy precursors are first obtained by melting the starting materials under the influence of optical radiation energy at the melt synthesis method, and the  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  polycrystals are obtained after firing (type 2 of samples). With this method, the synthesis of polycrystals occurs quickly under sharp temperature-gradient conditions, therefore, the monoclinic distortions of  $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  structure are partially removed under the influence of compressive deformation. Due to the greater symmetrization of the  $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  crystal structure and the higher density of type 2 samples, their electrochemical properties are improved. As a result of a comparative assessment of the structures and electrochemical properties of the  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  polycrystals, it was shown that samples of the second type have better cutting and higher densities and energy capacities than samples of the first type.

**Keywords:** solid-phase synthesis, melt synthesis method, polycrystals, structural parameters, electrical capacitance parameters

## ВЛИЯНИЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ И РАСПЛАВНЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛОВ $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

Адо́льф С. НОГА́Й<sup>1</sup> (nogay06@mail.ru)

Арту́р А. НОГА́Й<sup>1</sup> (artur.n00@mail.ru)

Дания́р Е. УСКЕНБА́ЕВ<sup>1</sup> (usdan@mail.ru)

Элеоно́ра А. НОГА́Й<sup>1</sup> (ellie160622@gmail.com)

Алекса́ндр А. БУШ<sup>2</sup> (aabush@yandex.ru)

<sup>1</sup>Казахский агротехнический исследовательский университет, Астана, Казахстан

<sup>2</sup>МИРЭА - Российский технологический университет, Москва, Россия

В статье изучено влияние твердофазного и расплавленного методов синтеза на структуры и электрохимические свойства поликристаллов  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ . Если твердофазный синтез поликристаллов  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  (1 тип образцов) осуществляют по керамической технологии, то при расплавленном методе синтеза сначала получают стеклообразные прекурсоры путем плавления исходных материалов под действием энергии оптического излучения, а после их обжига получают поликристаллы  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  (2 тип образцов). При данном методе синтез поликристаллов происходит быстро, при резких температурно-градиентных условиях, поэтому моноклинные искажения структур  $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  частично снимаются под влиянием деформации сжатия. Благодаря большей симметризации кристаллической структуры  $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  и более высокой плотности образцов 2 типа их электрохимические свойства улучшаются. В результате сравнительной оценки структур и электрохимических свойств поликристаллов  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  показано, что образцы второго типа обладают лучшей огранкой, более высокими плотностями и энергоемкостями, чем образцы первого типа.

**Ключевые слова:** твердофазный синтез, расплавленный метод синтеза, поликристаллы, структурные параметры, электроемкость

## QATTIQ FAZA VA ERIMA SINTEZ USULLARINI POLIKRISTALLARNING TUZILISHI VA ELEKTROKROKIMYOVIY XUSUSIYATLARIGA TA'SIRI $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

Adolf S. NOGAI<sup>1</sup> (nogay06@mail.ru)

Artur A. NOGAI<sup>1</sup> (artur.n00@mail.ru)

Doniyor E. USKENBAEV<sup>1</sup> (usdan@mail.ru)

Eleonora A. NOGAI<sup>1</sup> (ellie160622@gmail.com)

Aleksandr A. BUSH<sup>2</sup> (aabush@yandex.ru)

<sup>1</sup>Qozog'iston agrotexnika tadqiqot universiteti, Ostona, Qozog'iston

<sup>2</sup>MIREA - Rossiya texnologik universiteti, Moskva, Rossiya

Maqolada qattiq fazali va eritma sintezi usullarining  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  polikristallarining tuzilishi va elektrokimyoviy xossalari ta'siri o'rganiladi. Agar  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  polikristallarining qattiq fazali sintezi (namunalarning 1 turi) keramika texnologiyasidan foydalanish holda amalga oshirilsa, eritish sintezi usulida optik nurlanish energiyasi ta'sirida boshlang'ich moddalarni eritish yo'li bilan dastlab shishasimon prekursorlar olinadi, va ularni yoqishdan keyin  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  polikristallari olinadi (2 turdagi namunalarda). Ushbu usul yordamida polikristallarining sintezi keskin harorat-gradient sharoitida tez sodir bo'ladi, shuning uchun  $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  tuzilmalarining monoklinik buzilishlari siqilish deformatsiyasi ta'sirida qisman olib tashlanadi.  $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  kristall strukturasi katta simmetrizatsiyasi va 2-turdagi namunalarning yuqori zichligi tufayli ularning elektrokimyoviy xossalari yaxshilanadi.  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  polikristallarining tuzilmalari va elektrokimyoviy xossalari qiyosiy baholash natijasida ikkinchi turdagi namunalarga birinchi turdagi namunalarga qaraganda yaxshiroq kesish va yuqori zichlik va energiya sig'illariga ega ekanligi ko'rsatildi.

**Kalit so'zlar:** qattiq fazali sintez, eritma sintezi usuli, polikristallar, strukturaviy parametrlar, elektr sig'im parametrlari

DOI: 10.34920/cce202424

### Введение

В настоящее время востребованы литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являющиеся

наиболее эффективными мобильными источниками тока, т.к. могут аккумулировать высокие емкости [1-6]. ЛИА востребованы во

многих областях современной техники: авиакосмической, оборонной промышленности, в электротранспортной отрасли и других областях техники. Однако, в качестве катодов в ЛИА используют литий содержащие соединения, что приводит к повышению их стоимости [7, 8]. Поэтому необходимы поиски более дешевых, но эффективных в работе аккумуляторов. Натрий ионные аккумуляторы (НИА) могут быть подходящими кандидатурами, т.к. натрий содержащие материалы широко распространены в природе, а стоимость батарей может быть гораздо ниже, чем ЛИА [9-12].

В настоящее время НИА обладают более низкими энергоемкостями, чем ЛИА [13-15]. Проблема заключается в том, что катионы натрия крупнее, чем катионы лития, поэтому необходимо подобрать катодные и анодные материалы так, чтобы обеспечить оптимальный режим протекания электрохимических процессов в НИА. Поскольку эффективность работы в аккумуляторах во многом зависит от катодных материалов, то необходимо выбрать материалы, способные обеспечить предъявляемые к ним требования, т.е. иметь высокий редокс потенциал, хорошую электрохимическую емкость и структурную устойчивость при циклировании в НИА [16-18].

Большинству этих требований удовлетворяет  $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ , к тому же его теоретическая емкость может достигать 105 мАч/г. Известно, что в низкосимметричной фазе структура поликристалла  $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  является моноклинно-искаженной (пр. гр.  $C2/m$ ) с антисегнетоэлектрическим типом упорядочения [19, 20]. Кристаллический каркас этого поликристалла построен из полианионных полиэдров  $\text{FeO}_6$  и  $\text{PO}_4$  и содержит катион Fe переменной валентности, поэтому при его использовании в качестве катодного материала может быть обеспечен необходимый редокс потенциал в НИА. Благодаря каркасному способу построения анионной кристаллической структуры  $\{[\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3]^{3-}\}_{3\infty}$  и наличию в них трехмерных «каналов проводимости» возможна ионная проводимость в  $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ , а его структурная стабильность может обеспечиваться гибкостью и подвижностью группировок  $\text{PO}_4$  [21-25]. Поэтому катоды на основе поликристалла  $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  способны к малым объемным расширениям при интеркаляции/деинтеркаляции ионов Na в

НИА. К недостаткам катодов на основе поликристалла  $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  можно отнести низкие удельные емкости 64 мАч/г в НИА и ионные проводимости [14, 19, 26]. Поэтому необходимо повысить проводящие и электрохимические свойства натрий содержащих катодных материалов для НИА путем разработки разных способов повышения энергоэффективности НИА.

Известно, что синтез  $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  методом горячего прессования частично повышает ионную проводимость этого соединения в результате частичного снятия моноклинного искажения кристаллического каркаса при кристаллизации [22]. При использовании этого материала в качестве катодного материала в НИА удалось немного повысить удельную разрядную емкость [15].

Уже используются различные методы синтеза этого материала для повышения энергоемкостных параметров катодов на основе  $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ . В частности, путем синтеза поликристаллов  $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  золь-гель методом удалось получить пористый материал, который способен повысить начальную разрядную емкость до  $92,5 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  в НИА [27]. Также путем использования метода распылительной сушки удалось получить чешуйчато-пористый поликристалл  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  [28]. Катоды из данного материала показали начальную удельную емкость  $100,8 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  в НИА.

В работе [29] было установлено, что ионную проводимость поликристаллов  $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  можно повысить путем использования расплавного метода синтеза. Однако нет данных по исследованию электрохимических свойств поликристаллов  $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ , полученных расплавным методом синтеза с использованием оптического излучения.

В данной работе планируется исследовать влияние твердофазного и расплавного методов на структуру и электрохимические свойства поликристаллов  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ .

### Методы исследования

Были получены поликристаллы  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  двух типов, синтезированных различными методами. Исходными реактивами служили соли карбоната натрия, оксид железа и фосфата аммония:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ . (все реак-

тивы марки "Ч.Д.А.")

Образцы 1-типа синтезировали твёрдофазным методом путем двухстадийного обжига исходной смеси в муфельной печи при температурах 600 и 800 °С и длительностью по 8 ч в каждом случае. При расплавном методе сначала осуществлялся синтез стеклофазных прекурсоров под действием концентрированного оптического излучения, а после их обжига (при 800 °С в течении 8 часов) получали поликристаллы  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  2-типа.

Синтез стеклофазных прекурсоров осуществляли с помощью установки радиационного нагрева УРН-2-ЗП методом бестигельной зонной плавки под действием оптического излучения [29, 30]. Образцы исходной шихты прессовались в виде двух цилиндров диаметром 1 см и длиной 3 см. Причем с одной стороны концы каждого цилиндра заострялись. Другими концами образцы крепились на верхний и нижний штоки, а заостренными концами они направлялись на встречу друг другу. Установка позволяла направлять сфокусированную световую энергию на заостренные концы образцов. При непродолжительном нагреве исходные материалы  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  под действием световой энергии подвергались плавлению при температуре 950 °С в течении 3-5 мин. При охлаждении на воздухе полученный расплав превращался в стеклофазные прекурсоры. Следует отметить, что стеклофазные прекурсоры формировались в сильно неравновесных градиентно-температурных условиях (процессы плавления и охлаждения материала), поэтому в них возникали механические деформации и напряжения. Для получения поликристаллов  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  стеклофазные прекурсоры отжигали в муфельной печи в течении 8 часов при температуре 800 °С. Несмотря на то, что в процессе отжига стеклофазных прекурсоров с них снимаются механические деформации и напряжения, но обычно остаточные деформации в нем сохраняются.

Однофазность синтезированных образцов и параметры структуры определялись с помощью рентгеновских дифрактометров Bruker D8 ( $\text{CuK}_\alpha$  - излучение). Элементные анализы образцов осуществлялись на сканирующих электронных микроскопах JEOL-6490LA. Исследования плотности поликристаллов

$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  осуществлялись пикнометрическим методом [31].

Электрохимические исследования поликристаллов  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ , 1 и 2 типов проводили в трех-электродной ячейке типа «Т-cell». Углеродная ткань, хлорсеребряный электрод и исследуемый материалы ( $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  и др.) использовались в качестве противозэлектрода, электрода сравнения и рабочего электродов соответственно. Насыщенный водный раствор  $\text{NaClO}_4$  ( $C \sim 9,2$  М) использовался в качестве электролита, а фильтр Whatman использовался в качестве мембраны. Катодный материал готовили путем смешивания 80 мас.% синтезированного материала, 10 мас.% углерода Timical C45 в качестве проводящего порошка и 10 мас.% раствора 3 мас.% поливинилиденфторида (PVdF) в н-метилпиrolлидоне (NMP), используемого в качестве связующего. В качестве подложки для катодов использовали графитовую фольгу (thingraphfoil). Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) проводилась с помощью потенциостата/гальваностата Bio-Logic CP-300. Все измерения проводились относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

## Результаты и обсуждение

### Структурные параметры образцов

Синтезированные поликристаллы представляли таблетки светло бордового цвета диаметром 10 мм и толщиной 1,5 мм. Однофазность поликристаллов  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  обоих типов определялись рентгенографически. Дифрактограммы поликристаллов  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  1 и 2 типа представлены на рисунке 1 [27].

Поликристаллы 2 типа сформировались лучше, чем образцы 1 типа, т.к. по интенсивности пики образца 2 типа в два раза выше, чем у 1 типа. Представленные на рисунке 1 дифрактограммы указывают, что кристаллиты в поликристаллах 2 типа лучше сформировались и имеют лучшую огранку, чем образцах 1 типа. Путем сравнительного анализа структурных параметров образцов обоих типа установлено, параметры элементарных ячеек  $a$  и  $b$  поликристалла 2 типа меньше ( $\Delta a=0,001$  Å,  $\Delta b=0,097$  Å), чем у образца 1 типа. Такие изменения могли сформироваться в структуре образца 2 типа под действием деформационных сил сжатия при синтезе. В результате возможно

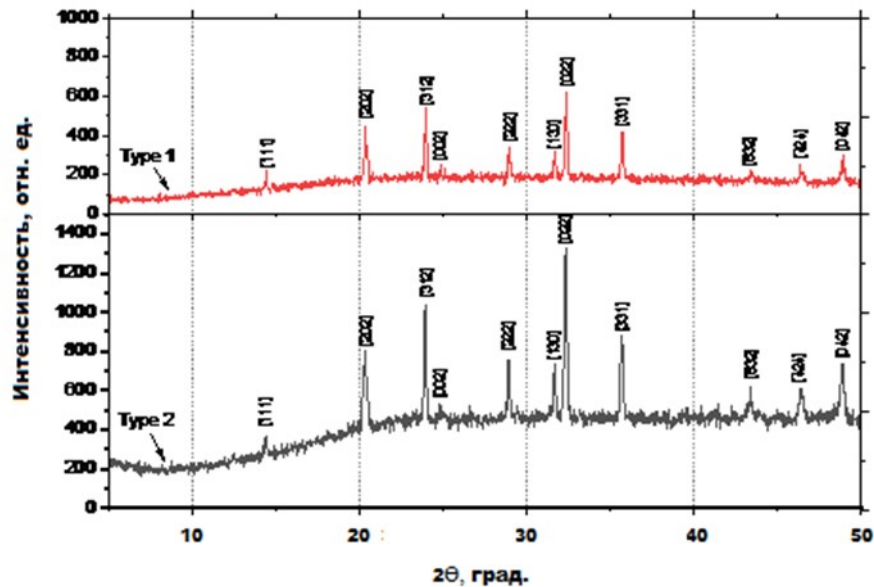


Рисунок 1. Дифрактограммы поликристаллов  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ , полученных твердофазным (тип 1 образцов) и расплавленным (тип 2 образцов) методами.

повышение симметрии кристалла  $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  за счет частичного снятия моноклинного искажения структуры. Путем анализа параметров элементарных ячеек образцов 1 и 2 типа в работе [27] было установлено, что изменения структурных параметров поликристаллов  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  2 типа связаны с дополнительными деформациями, которые являются причиной снижения в них моноклинных искажений структуры и повышения ионной проводимости.

С помощью элементного анализа составов поликристаллов 1 и 2 типа было установлено, что существенных изменений от стехиометрического состава в них не наблюдается. Другим важным параметром стеклофазных прекурсоров и поликристаллов  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  2 типа является более высокая плотность, чем в образцах 1 типа. Для образцов 1 типа плотность составляла 80 от теоретической возможной, а для образцов 2 типа эта величина достигала до 92%. Вероятно, благодаря высокой плотности стеклофазных прекурсоров ускоряются процессы кристаллизации кристаллитов в поликристалле 2 типа и формируются более качественные и плотные керамические образцы, чем в образцах 1 типа.

#### **Электрохимические свойства электродов на основе поликристаллов**

Все измерения зарядно-разрядных гальваностатических кривых  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  с неводными электролитами проводились в перчаточном боксе с инертной атмосферой (Ar) с содержанием кислорода и воды 0.01 ppm (рис. 2).



Рисунок 2. Фотографии перчаточного бокса с инертной атмосферой для испытания катодных материалов в электролитах на циклируемость.

На рисунке 3 приведены зарядно-разрядные гальваностатические кривые, полученные в ячейке с натриевым анодом и катодом на основе поликристалла  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ .

Циклирование образцов  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  в электрохимической системе проводили со скоростью 0.1С в диапазоне напряжений 1,5–3,5 В. После длительных испытаний были получены зарядно-разрядные кривые и посчитаны средние емкости заряда/разряда (табл.).

Известно, что перенос заряда в электрохимических системах описывается уравнением Нернста, который связывает потенциал окислительно-восстановительного процесса ( $E$ ) со стандартным восстановительным потенциалом ( $E^0$ ) и логарифмом коэффициента реакции, выраженного активностями вовлеченных частиц

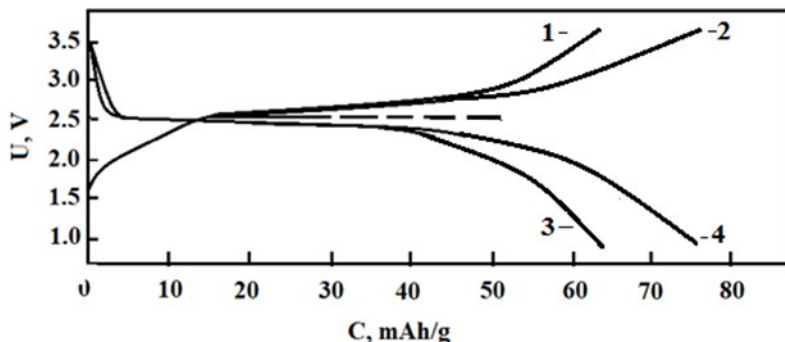


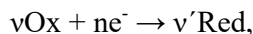
Рисунок 3. Зарядно-разрядные гальваностатические кривые в неводном электролите катодных материалов на основе  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ , полученных твердофазным (кривые 1 и 3), и расплавленным (кривые 2, 4) методом синтеза.

(катионов железа) [32].

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

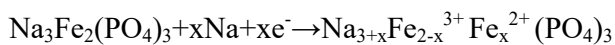
где  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $F$  – число Фарадея;  $a_{\text{Fe}^{3+}}$  и  $a_{\text{Fe}^{2+}}$  – коэффициенты реакции, отражающие активность катионов железа в окисленной и восстановленной процессах.

Причем, стандартный восстановительный потенциал  $E^0$  определяется сопряженной парой Ox и Red «окислитель-восстановитель», т.е. эта величина определяется так:



где  $v$  и  $v'$  – заряды до и после реакции окисления-восстановления;  $n$  – число электронов.

Синтезированные образцы  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  1 и 2 типа, определенно являются активными для интеркаляции/деинтеркаляции натрия (наличие обратимых Red/Ox пиков), которые протекает по следующей реакции:



В электрохимической ячейке происходят процессы переноса катионов натрия от катода к аноду, т.е. на аноде идет процесс окисления, а на катоде – восстановления.

Однако, материал прорабатывается всего

лишь на 50% в не водной среде (от  $C_{\text{теор}} = 105$  МАч/г), что является достаточно хорошим результатом. В целом материал не подвергается существенной деградации при циклировании на протяжении 5 циклов, в последующем требуется увеличение количества циклов для проверки стабильности данного материала.

По значениям удельной емкости образцов 1 и 2 типа можно рассчитать количество носителей заряда ( $n$ ), т.е. ионов натрия, участвовавших в электрохимических процессах заряда/разряда по формуле:

$$n = \frac{CM}{F},$$

где  $C$  – значения емкости электрохимической ячейки;  $M$  – молярная масса катодного материала;  $F$  – число Фарадея.

Данные по электрохимическим испытаниям образцов  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  и расчетам параметра  $n$  приведены в таблице.

Как видно из таблицы оба образца  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  обладают относительно невысокими значениями емкости, несмотря на наличие в анионной структуре этих фосфатов каналов проводимости, катионов натрия, а также катионов переменной валентности  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .

Тем не менее, из данных табл. 1 видно, что по удельной емкости поликристаллы  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  2 типа обладают более высокими значениями, чем образцы 1 типа. Вероятно, полученные данные связаны с тем, что рас-

#### Данные по электрохимическим испытаниям поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

Типы образцов	Средние значения емкости заряда/разряда, МАч/г	Количество носителей заряда в процессах заряда/разряда	Литература
$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 1 типа	64	556	
$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 2 типа	78	677	
$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	92,5	803	[27]

плавный метод позволяет получать поликристаллы (2 типа) лучшего качества, обладающих высокой плотностью и ионной проводимостью благодаря структурным деформациям, вызванных резко градиентно-температурным режимом синтеза образцов. Эти данные согласуются с выводами работы [29] о том, что поликристаллы 2 типа обладают более высокой ионной проводимостью, чем образцы 1 типа.

Следует отметить, что в реакциях интеркаляции Na в  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  больше участвуют катионы натрия в образцах 2 типа, чем 1 типа (табл.). Возможно, что немаловажную роль в повышении удельной емкости поликристаллов  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  2 типа играет более высокая плотность этих материалов по сравнению с образцами 1 типа. Еще больше катионов натрия участвуют в поликристаллах  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ , полученных золь-гель методом. Вероятно, за счет пористости материала, полученного золь-гель методом удельная плотность катионов натрия, способных участвовать в проводимости выше, чем в образцах 1 и 2 типа.

Таким образом, электроемкость поликристаллов  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  можно заметно повысить за счет технологии их получения, т.е. путем использования расплавного метода с использованием энергии оптического излучения и золь-гель методом.

### Заключение

На основе представленных экспериментальных результатов и их анализа определено, что синтез поликристаллов  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  расплавным методом под действием оптического излучения приводит к созданию более качественных и плотных образцов 2 типа, чем образцов 1 типа, полученных твердофазным методом. Электроемкостные параметры поликристаллов  $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  2 типа выше, чем у образцов 1 типа из-за более высокой плотности и симметричности кристаллической структуры.

### Благодарность

Работа выполнена при поддержке министерства науки и высшего образования РК. Проект № AP14871881.

### REFERENCES

1. El Haj Assad M., Khosravi A., Malekan M., Rosen M.A., Nazari M.A. *Energy storage*, in: Des. Perform. Optim. Renew. Energy Syst., Elsevier, 2021, 205–219.
2. Qiao H., Wei Q. *Functional nanofibers in lithium-ion batteries*, in: Funct. Nanofibers Their Appl., Elsevier, 2012, 197–208. DOI:10.1533/9780857095640.2.197
3. Ohzuku T., Makimura Y. Layered lithium insertion material of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for lithium-ion batteries. *Chem. Lett.*, 2001, 30(7), 642–643. DOI: 10.1246/cl.2001.642
4. Song B., Lai M.O., Lu L. Influence of Ru substitution on Li-rich  $0.55\text{Li}_2\text{MnO}_3\cdot 0.45\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta.*, 2012, 80, 187–195. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.06.118
5. Hautier G., Jain A., Chen H., Moore Sh.Ch., Ong P., Ceder G. Novel mixed polyanions lithium-ion battery cathode materials predicted by high-throughput ab initio computations. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(43), 17147–17153. DOI: 10.1039/C1JM12216A
6. Chen H., Hautier G., Jain A., Moore Sh, Kang B., Doe R., et. el. Carbonophosphates: a new family of cathode materials for Li-ion batteries identified computationally. *Chem. Mater.*, 2012, 24(11), 2009–2016. DOI: 10.1021/cm203243x
7. Pan H., Hu Y. S., Chen L. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage. *Energy Environ. Sci.*, 2013, 6(8), 2338–2360. DOI: 10.1039/C3EE40847G
8. Komaba S., Hasegawa T., Dahbi M., Kubota K., Potassium intercalation into graphite to realize high-voltage/high-power potassium-ion batteries and potassium-ion capacitors. *Electrochem. Commun.*, 2015, 60, 172–175. DOI: 10.1016/j.elecom.2015.09.002
9. Kulova T.L., Skundin A.M. Ot litij-ionnykh k natrij-ionnym akkumulyatoram [From lithium-ion to sodium-ion batteries]. *Elektrokhimicheskaya energetika*, 2016, 16(3), 122–150.
10. Palomares V., Casas-Cabanas M., Castillo-Martínez E., et al. Update on Na-based battery materials. A growing research path. *Energy Environ. Sci.*, 2013, 6(8), 2312–2337. DOI: 10.1039/C3EE41031E
11. Yabuuchi N., Kubota K., Dahbi M., Komaba S. Research development on sodium-ion batteries. *Chem. Rev.*, 2014, 114(23), 11636–11682. DOI: 10.1021/cr500192f
12. Hwang J.-Y., Myung S.-T., Sun Y.-K. Sodium-ion batteries: present and future. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46, 3529–3614.
13. Kim S.W., Seo D.H., Ma X., Ceder G., Kang K. Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries: Potential Alternatives to Current Lithium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2012, 2, 710–721. DOI: 10.1002/aenm.201200026
14. Liu Y., Zhou Y., Zhang J., et al. Monoclinic Phase  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ : Synthesis, Structure, and Electrochemical Performance as Cathode Material in Sodium-Ion Batteries. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2017, 5(2), 1306–1314. DOI: 10.1021/acsuschemeng.6b01536
15. Nogai A.S., Nogai A.A., Stefanovich S.Yu., Uskenbaev D.E. Electrochemical properties of  $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  cathode materials produced by various synthesis methods and evaluation of the possibility of their use in sodium-ion batteries. *Eurasian Journal of Physics and Functional Materials*, 2022, 6(3), 222–233. DOI:10.32523/ejpfm.2022060307
16. Whittingham M.S. Lithium batteries and cathode materials. *Chem. Rev.*, 2004, 104(10), 4271–4301. DOI: 10.1021/cr020731c
17. Goodenough J.B., Kim Y. Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chem. Mater.*, 2010, 22(3), 587–603. DOI: 10.1021/cm901452z
18. Padhi A.K., Nanjundaswamy K.S., Goodenough J. B. Phospho-olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Electrochem. Soc.*, 1997, 44, 1188–1194.
19. D'Yvoire F., Pintard-Screpel M., Bretey E. et al. Phase transitions and ionic conduction in 3d skeleton phosphates  $\text{A}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ : A = Li, Na, Ag, K; M = Cr, Fe. *Solid State Ionics*, 1983, 10, 851–858.
20. Kalinin V.B., Stefanovich S.Yu. Kristallicheskiye khimicheskiye printsipy dlya prognozirovaniya segnetoelektricheskikh i svyazannykh materialov v sluchaye soyedineniy s karkasami  $\{\text{M}_2(\text{TO}_4)_3\}_{3\infty}$  [Crystal chemical principles for predicting ferroelectric and related materials



- in the case of compounds with  $\{M_2(TO_4)_3\}_{3\infty}$  frameworks]. *Izvestiya Akad. Nauk SSSR*, 1982, 18(9), 1567–1571.
21. Kalinin V.B., Stefanovich S.YU., Nogai A. Kristallokhimiya i svoystva soyedineniy s romboedricheskim karkasom sostava  $\{M_2(TO_4)_3\}_{3\infty}$  i tverdye rastvory na ikh osnove [Crystal chemistry and properties of compounds with a rhombohedral framework of composition  $\{M_2(TO_4)_3\}_{3\infty}$  and solid solutions based on them]. *Neorganicheskiye materialy*, 1986, 22(1), 107–111.
  22. Nogai A.A., Nogai A.S., Stefanovich S.Yu. et al. The Dipole Ordering and the Ionic Conductivity in the NASICON–Like Structures of the  $Na_3Fe_2(PO_4)_3$  Type. *Physics of the Solid State*, 2020, 62(8), 1370–1379. DOI:10.1134/S1063783420080259
  23. Masquelier C., Wurm C., Rodri'guez–Carvajal J. et al. A Powder Neutron Diffraction Investigation of the Two Rhombohedral NASICON Analogues:  $\gamma$ - $Na_3Fe_2(PO_4)_3$  and  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ . *Chem. Mater.*, 2000, 12(2), 525–532. DOI: 10.1021/cm991138n
  24. Bih H., Bih L., Manoun B. et al. Raman spectroscopic study of the phase transitions sequence in  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$  and  $Na_3Fe_2(PO_4)_3$  at high temperature. *Journal of Molecular Structure*, 2009, 936(1-3), 147–155. DOI: 10.1016/j.molstruc.2009.07.035
  25. Lyubutin I.S., Melnikov O.K., Sigaryov S.E. and Terziev V.G. Phase transitions in  $Na_3Fe_2(PO_4)_3$ : An inside view. *Solid State Ionics*, 1988, 31, 197–201.
  26. Kravchenko V.V., Sigaryov S.E. Structural features of the superionic phase transitions in  $Na_3Fe_2(PO_4)_3$ . *Solid State Communications*, 1992, 83(2), 149–152.
  27. Cao Y., Liu Y., Chen T., et al. Sol-gel synthesis of porous  $Na_3Fe_2(PO_4)_3$  with enhanced sodium-ion storage capability. *Ionics*, 2019, 25(3), 1–8. DOI:10.1007/s11581-018-2804-z
  28. Cao, Y., Liu, Y., Zhao, D., Xia, X., Zhang, L. C., Zhang, J., Xia, Y. Highly stable  $Na_3Fe_2(PO_4)_3$ @hard carbon sodium-ion full cell for low-cost energy storage. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2020, 8(3) 1380–1387. DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b05098
  29. Nogai A.S., Nogai A.A., Uskenbaev D.E., et al. Features of Structures and Ionic Conductivity of  $Na_3Fe_2(PO_4)_3$  Polycrystals Obtained by Solid Phase and Melte Methods. *Ceramics*, 2023, 6(4), 2295–2206. DOI: 10.3390/ceramics6040140
  30. Bush A.A. *Fiziko-khimicheskiye osnovy i metody vyrashchivaniya monokristallov, vyrashchivaniya kristallov  $Al_2O_3$  metodom bestigel'noy zonnoy plavki* [Physico-chemical fundamentals and methods of growing single crystals, growing  $Al_2O_3$  crystals using crucibleless zone melting]. Moscow, MGTU MIREA Publ., 2011. 36.
  31. Moskovskaya T.E. *Opredeleeniye plotnosti tel metodom piknometra* [Determination of the density of bodies using the pycnometer method]. Irkutsk, IGU Publ., 2003. 12.
  32. Kozitsina A.N., Ivanova A.V., Glazyrina YU.A., Gerasimova Ye.L., Svalova T.S., Malysheva N.N., Okhokhonin A.V. *Elektrokhimicheskiye metody analiza* [Electrochemical methods of analysis]. Yekaterinburg, Ural. un-t Publ., 2017. 128.