**Синтез и исследование электрохимических свойств Na1-xKxV1-yMyPO4F (M = Cr, Ti) в качестве катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов**

***Мацуев Е.А.1, Шраер С.Д.2, Федотов С.С.2***

*Студент, 4 курс специалитета*

*1Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, 119991 Москва, Россия*

*2Центр энергетических технологий Сколтех, Сколковский институт науки и технологий, 121205 Москва, Российская Федерация*

1. *mail:* *matsueve2015@gmail.com*

В последнее десятилетие фторсодержащие полианионные материалы на основе ванадия получили широкое признание в качестве высокоэнергетических положительных электродов для натрий-ионных аккумуляторов. Катодный материал со структурой типа KTiOPO4 (KTP) и общей формулой NaVPO4F, недавно разработанный в нашей группе, является одним из наиболее привлекательных, благодаря высокой практической емкости (136 мАч\*г-1 при 0.1 оС) и среднему рабочему напряжению (4.0 В) [1]. Однако он обладает рядом недостатков, с которыми можно справиться путем прямых химических модификаций. Известно, что частичное замещение щелочного металла оказывает положительное влияние на термическую устойчивость аналогичных материалов[2]. Также отмечается подавление деградации при длительном циклировании Cr- и Ti-замещенных катодных материалов на основе фосфатов ванадия [3,4].

В данной работе поставлена задача синтеза и детального изучения электрохимических свойств представителей семейства материалов с общей формулой КТР‑Na1‑xKxV1‑yMyPO4F (M = Cr, Ti) с различными степенями замещения (x = 0.15, y ≤ 0.25).

Однофазные образцы Na1-xKxV1-yMyPO4F со структурой KTP были получены двухстадийным методом, аналогичным ранее предложенному Shraer et al. [1], с использованием ионного обмена в расплаве глутамата натрия с аммониевым прекурсором (NH4)1-xKxV1-yMyPO4F, полученного гидротермическим методом. Фазовый состав образцов на каждой стадии контролировался методом рентгеновской дифракции.

Для установления связи кулоновской эффективности и устойчивости к длительному циклированию образцов от степени замещения было проведено гальваностатическое циклирование полученных материалов в ячейке против металлического натрия. В ходе испытаний полученные образцы показали высокое сохранение ёмкости при длительном циклировании (сохранение 85-90 % ёмкости после 500 циклов 0.5 оC), однако высокие степени замещения приводят к снижению емкостных характеристик материала (87 мАч\*г-1) при 0.5 оC для образца, содержащего 25 % Ti, при 100 мАч\*г-1 для незамещённого Ti образца).

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 23 73 10125)*

**Литература**

1. Shraer S.D., Luchinin N.D., Trussov I.A. et al. Development of vanadium-based polyanion positive electrode active materials for high-voltage sodium-based batteries. Nat Commun. 2022. vol. 13, p. 4097.
2. Leyi Li, Xiaohao Liu, Linbin Tang, Haimei Liu, Yong-Gang Wang, «Improved electrochemical performance of high voltage cathode Na3V2(PO4)2F3 for Na-ion batteries through potassium doping,» J. Alloys Compd., vol. 790, pp. 203-211, 2019.
3. Lee, S.-H. and Ryu, K.-S., Effects of Ti Doping on the Structural Stability and Enhanced Electrochemical Performance of α-LiVOPO4. Bull. Korean Chem. Soc., vol. 39, pp. 1266-1272, 2018.
4. Chen, Y., Zhao, Y., An, X., Liu, J., Dong, Y., & Chen, L., Preparation and electrochemical performance studies on Cr-doped Li3V2(PO4)3 as cathode materials for lithium-ion batteries. Electrochim. Acta, vol. 54(24), pp. 5844–5850, 2009.