**Смешанные фосфаты ниобия со структурой NASICON как анодные материалы для натрий-ионных аккумуляторов**

***Черкащенко И.Р.1,2***

*Аспирант, 3 год обучения*

*1Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*

*2Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

В последние годы интерес к фосфатам ниобия со структурой NASICON возобновился по нескольким причинам: многоэлектронная окислительно-восстановительная активность (Nb5+/Nb4+/Nb3+) в области потенциалов 1-2 В отн. Na+/Na, подходящая для работы анодных материалов; стабильный оксоанионный каркас с широкими и разветвлёнными каналами для диффузии ионов натрия и способностью удерживать до 4 ионов Na+ на формульную единицу. В данной работе однофазные образцы фосфатов вида NaNbM(PO4)3 (M=Al, Cr, V) были впервые получены с использованием золь-гель метода Печини, что позволило существенно снизить температуру отжига по сравнению с синтезом из оксидов и получить частицы диаметром ~ 100 нм. Для улучшения электропроводности образцы покрывали углеродом путем пиролиза полиакрилонитрила, а для создания межзеренных проводящих контактов к полученным композитам добавляли 2 % одностенных углеродных нанотрубок. Массовая доля активного компонента в анодном материале составляла 80-85%. Электрохимические измерения показали, что при скорости циклирования C/10 значения емкостей для всех трех фосфатов близки к теоретическим (178 мАч/г для NaMNb(PO4)3 (M=Cr, V) и 123 мАч/г для NaAlNb(PO4)3) [1-3]. Такие показатели были достигнуты благодаря активации многоэлектронных окислительно-восстановительных переходов Nb, подтвержденных методом XANES-спектроскопии. Наиболее привлекательные электрохимические характеристики продемонстрировал фосфат NaNbV(PO4)3, для которого при токе заряда 10C обратимая емкость составила 145 мАч/г (80 % от теоретической); у NaCrNb(PO4)3 значения емкости при скорости 1С составили 160 мАч/г. Рентгенографические данные, полученные в *operando* режиме, подтвердили, что процессы интеркаляции катионов натрия полностью обратимы, при этом для NaNbV(PO4)3 реализуется преимущественно однофазный механизм (де)интеркаляции натрия, а для NaCrNb(PO4)3 в интервале потенциалов 1.5-1.7 В возникает двухфазная область, которая, по-видимому, обусловлена ян-теллеровским искажением октаэдра Cr+2O6 при активации редокс-пары Cr+3/Cr+2, что было подтверждено XANES спектроскопией. Измерения ДСК показали, что термическая стабильность заряженных анодных материалов на основе фосфатов NaMNb(PO4)3 (M=Al, Cr, V) существенно превышает таковую для их аналогов из неграфитизируемого углерода.

*Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 23-13-00071.*

**Литература**

1. Khasanova N. R., Panin R. V., Cherkashchenko I. R., Zakharkin M. V., Novichkov D. A. Antipov, E. V. NaNbV(PO4)3: Multielectron NASICON-type anode material for Na-ion batteries with excellent rate capability // ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 15, P. 30272-30280.
2. Panin R. V., Cherkashchenko I. R., Zaitseva V. V., Samigullin R. R., Zakharkin M. V., Novichkov D. A., Babkin A.V., Khasanova N.R., Antipov E. V. Realizing Three-Electron Redox Reactions in NASICON-Type NaCrNb(PO4)3 for Sodium Ion Battery Applications // Chem. Mat. 2024, Vol. 36, P. 6902-6911.
3. Cherkashchenko I. R., Panin R.V., Babkin A.V., Novichkov D. A., Antipov E. V., Khasanova N.R. NaAlNb(PO4)3 NASICON-type phosphate with the Nb5+/Nb4+/Nb3+ multielectron redox activity on sodium intercalation // Mend. Comm.