**Структурные превращения соединений состава Na3+xV2-xMex(PO4)3
(Me = Mn, Mg, x = 0,5, 1) при (де)интеркаляции натрия**

***Буряк Н.С.1***

*Студент, 6 курс специалитета*

*1 Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова
Химический факультет, Москва, Россия.*

*E-mail:* *nikita.buriak@chemistry.msu.ru*

Сложный фосфат состава Na3V2(PO4)3 традиционно рассматривается в качестве перспективного катода для натрий-ионных аккумуляторов. Возможность деинтеркаляции более двух ионов натрия на формульную единицу может достигаться частичным замещением ванадия металлами в степени окисления 2+. Такие материалы составов Na3+xV2-xMex(PO4)3 (Me = Mn, Mg, x = 0,5, 1) демонстрируют структурную стабильность и сохранение ёмкости после многократных циклов заряда/разряда даже при высоких плотностях тока в диапазоне потенциалов 2,5-3,8 В относительно Na/Na+, однако обратимо извлекаются не более 2-х ионов натрия на формульную единицу.

Деинтеркаляция дополнительного количества ионов натрия, происходящая при увеличении анодного предела потенциала выше 3,8 В, приводит к потере емкости при многократном циклировании [2]. В случае Na4VMn(PO4)3, это коррелирует со снижением значений констант скорости переноса заряда и коэффициента диффузии ионов натрия, что, по-видимому, вызвано образованием аморфной фазы при потенциалах выше 3,8 В [1]. Тем не менее, для материалов с меньшей степенью замещения ванадия, процесс деградации, который происходит при увеличении анодного предела, обратим в широком окне потенциалов 1,0 – 4,4 В. После разряда до 1,0 В форма гальваностатических кривых возвращается к исходному состоянию. Кроме того, стабильность циклирования Na3.5V1.5Me0.5(PO4)3 (Me = Mn, Mg) в расширенном диапазоне потенциалов 1,0 – 4,4 В сопоставима с 2,5-3,8 В, что подтверждается результатами *operando* дифракционных экспериментов.

*Ex situ* дифракционные исследования электродов на основе Na4MnV(PO4)3 показало, что снижение емкости при циклировании с пределом анодного потенциала выше 4,1 В сопровождается увеличением доли аморфной фазы в материале, а гистерезис обусловлен термодинамической нестабильностью обеднённого натрием материала, а не кинетическими ограничениями из-за необратимых структурных изменений. Показано, что тенденции в изменении электрохимических характеристик сопоставимы для одинаковых степеней замещения ванадия магнием и марганцем.

*Исследование проводилось при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 17-73-30006-П).*

**Литература**

1. Buryak, N. S.; Anishchenko, D. V.; Levin, E. E.; Ryazantsev, S. V.; Martin-Diaconescu, V.; Zakharkin, M. V.; Nikitina V. A.; Antipov E.V. // *Journal of Power Sources*2022, 518, 230769.
2. ZakharkinM. V.; Drozhzhin, O. A.; Tereshchenko, I.V.; Chernyshov, D.; Abakumov, A. M.; Antipov, E. V.; & Stevenson, K.J. // *ACS Appl. EnergyMater2018*, 1, 5842.