

Novel electrode materials for sodium-ion batteries

The development of lithium-ion technologies and the active use of lithium-ion batteries in various devices lead to a sharp increase in the consumption of lithium, whose natural reserves are limited. Chemical current sources based on sodium ions are considered as alternative current sources. Sodium is one of the most abundant elements in the earth's crust and is close to lithium in its properties. The study of compounds promising for use as cathode materials for sodium-ion batteries is highly relevant today.

One of such materials is sodium hexacyanoferrate, Prussian White, with the general formula $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{1-y}\cdot z\cdot m\text{H}_2\text{O}$ (x – $\text{Fe}(\text{CN})_6$ vacancies, y – their number), which has high values of en-

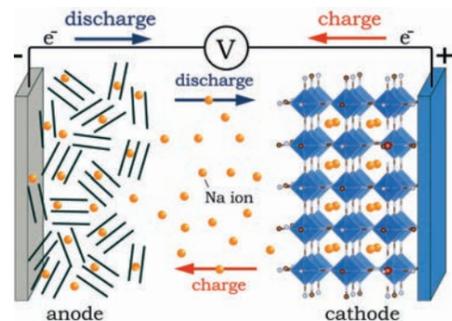
ergy capacity and charge/discharge rate. Its open frame structure can easily accommodate sodium ions and ensure their rapid transport (Fig. 1). However, standard eco-friendly methods for their synthesis suggest the presence of a number of $\text{Fe}(\text{CN})_6$ vacancies and structured water in the initial structure of the compound, which affect the stability of the crystal lattice during electrochemical cycling and lead to a drop in capacity after long-term operation. To study the structural phase transitions in the cathode material during the charge-discharge process, as well as the structural aspects of the capacity drop, the *in situ/operando* X-ray diffraction and neutron diffraction on an electrochemical cell during its cycling is used. In *in situ* measurements,

Fig. 1

Schematic representation of the operating principle of a sodium-ion battery.

Рис. 1

Схематическое изображение принципа работы натрий-ионного источника тока.



Новые электродные материалы для натрий-ионных аккумуляторов

Развитие литий-ионных технологий и активное использование литий-ионных аккумуляторов в самых разнообразных устройствах ведут к резкому росту потребления лития, природные запасы которого ограничены. В качестве альтернативных рассматриваются химические источники тока на основе ионов натрия, одного из самых распространенных элементов в земной коре и по своим свойствам являющегося самым близким к литию элементом. Поиск и исследование соединений, перспективных для использования в качестве катодных материалов для натриевых источников тока, сегодня весьма актуальны.

Одним из таких материалов является гексацианоферрат натрия Prussian White с общей формулой $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{1-y}\cdot z\cdot m\text{H}_2\text{O}$ (x — вакансии

$\text{Fe}(\text{CN})_6$, y — их количество), обладающий высокими значениями энергоемкости и скорости заряда/разряда. Его открытая каркасная структура может легко вмещать ионы натрия и обеспечивать их быструю транспортировку (Рис. 1). Однако стандартные экологичные методы их синтеза предполагают наличие ряда вакансий $\text{Fe}(\text{CN})_6$ и структурированной воды в исходной структуре соединения, которые влияют на устойчивость кристаллической решетки при электрохимическом циклировании и приводят к падению емкости после длительной работы. Для исследования структурных фазовых переходов в катодном материале в процессе заряда-разряда, а также структурных аспектов падения емкости используется метод *in situ/operando* дифракции нейтронов или рентгеновских лучей на электрохими-

an array of diffraction patterns for the cathode material is obtained, the analysis of which makes it possible to determine the structural phases of the material at different stages of sodium intercalation/deintercalation, their transformation during charge/discharge, and the change in the unit cell parameters of these phases (Fig. 2).

In situ studies of an electrochemical cell with commercial Prussian White as an active material performed at FLNP using X-ray diffractometer Epyrean PANalytical have revealed that in a completely discharged state (the cathode material is intercalated with sodium) the material has a rhombohedral structure (phase "R", sp. gr. $R-3$, see Fig. 2) [1]. A small fraction of the dehydrated rhom-

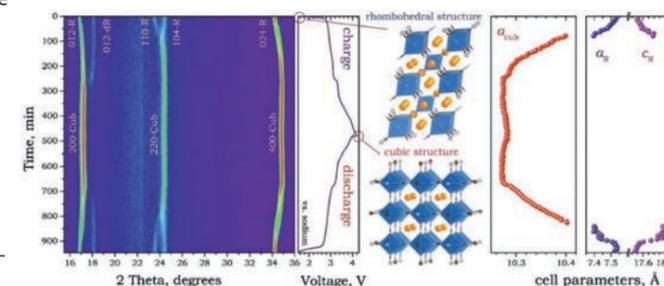
bohedral phase (dR-phase, sp. gr. $R-3$) is also present. Deintercalation of sodium from the structure of hexacyanoferrate during cell charging leads to the transition of the R-phase into a sodium-deficient cubic phase ("Cub", sp. gr. $Fm-3m$) and the disappearance of the dR-phase. Upon discharge, a symmetrical transition of the cubic phase into the rhombohedral R phase and the emergence of the dR phase occur. After long-term cycling of the cell, an incomplete transition from the cubic phase to the rhombohedral R-phase is observed. The measured large volume changes in the cubic phase during the charge/discharge process can lead to structural degradation of a part of the material, which, as a consequence, causes a drop in capacity.

Fig. 2

Evolution of X-ray diffraction patterns measured during charge and subsequent discharge of the electrochemical cell with sodium hexacyanoferrate Prussian White as an active cathode material. The corresponding voltage curve and changes in the unit cell parameters of the cubic and rhombohedral phases are presented.

Рис. 2

Эволюция рентгеновских дифракционных картин, измеренных в ходе заряда и последующего разряда электрической ячейки с гексацианоферратом натрия Prussian White в качестве активного катодного материала. Также показаны соответствующие изменения напряжения и параметров ячеек кубической и ромбоэдрической фаз.



ческой ячейке в процессе ее циклирования. В ходе *in situ* измерений получают массив дифракционных картин от катодного материала, из анализа которых определяют структурные фазы материала на разных этапах интеркаляции/деинтеркаляции натрием, их трансформацию в ходе заряда/разряда и изменение параметров кристаллической решетки этих фаз (Рис. 2).

In situ исследования, проведенные в ЛНФ на рентгеновском дифрактометре Epyrean PANalytical с электрохимической ячейкой с коммерческим Prussian White, выявили, что в полностью разряженном состоянии (интеркалированном натрием) материал находится в ромбоэдрической фазе (пр. гр. $R-3$, фаза «R», см. Рис. 2) [1]. Кроме этого, присутствует дегидратированная

ромбоэдрическая фаза (фаза «dR», пр. гр. $R-3$), доля которой зависит от термической подготовки электрода. Деинтеркаляция натрия из структуры гексацианоферрата при заряде сопровождается переходом R-фазы в натрий-дефицитную кубическую фазу («Cub», пр. гр. $Fm-3m$) и исчезновением dR-фазы. При разряде происходит симметричный переход кубической фазы в ромбоэдрическую R-фазу и появление dR-фазы. После многократного циклирования ячейки наблюдается неполный переход кубической фазы в ромбоэдрическую R-фазу. Возможно, именно большие объемные изменения кубической фазы в процессе заряда/разряда приводят к структурным деградациям части материала, обуславливающим падение емкости.