

УДК 546.185

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1\(59\).5](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1(59).5)

Наталія СТРУТИНСЬКА, д-р хім. наук, ст. дослідник

ORCID ID: 0000-0001-9738-9689

e-mail: n.strutynska@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Юрій ТІТОВ, д-р хім. наук, ст. наук. співроб.

ORCID ID: 0000-0001-9900-3751

e-mail: yurii.titov@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Микола СЛОБОДЯНИК, д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України

ORCID ID: 0000-0003-2684-9806

e-mail: mykola.slobodyanik@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ОСОБЛИВОСТІ ІЗО- ТА ГЕТЕРОВАЛЕНТНОГО ЗАМІЩЕННЯ АТОМІВ У СТРУКТУРІ ЗМІШАНОАНІОННОГО ФОСФАТУ

Вступ. Одним зі способів впливу на функціональні властивості складних фосфатів лужних і полівалентних металів є часткове заміщення катіонів-компенсаторів заряду аніонної підґратки та атомів у каркасоформуючих позиціях. Значний інтерес на сьогодні привертають змішаноаніонні фосфати загального складу $\text{Na}_4\text{M}'_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, завдяки особливостям структури як перспективні катодні матеріали для натрій-іонних батарей.

Метою роботи є вивчення можливості часткового заміщення катіонів натрію на катіони літію чи калію, а також атомів у каркасоформуючих позиціях Co^{2+} на Fe^{3+} зі збереженням вихідної структури $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$.

Методи. Використано метод розплавного синтезу для одержання фосфатів, методи порошкової рентгенівської дифракції та ІЧ спектроскопії для їхньої характеристики.

Результати. Показано можливість реалізації гетеровалентного заміщення Co^{2+} на Fe^{3+} до 16,6 мол% у структурі $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ і синтезовано склокераміки фосфатів загального складу $\text{Na}_{4-y}\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ($y = 0.1$ чи 0.5), що належать до орторомбічної сингонії, просторової групи $\text{Pn}2_1\text{a}$, параметри комірок для яких зменшуються по мірі збільшення ступеня заміщення атомів у каркасоформуючій позиції. Встановлено, що в результаті взаємодії за мольних співвідношень $\text{Na}:\text{M}':\text{Co}:\text{Fe}:\text{P} = 3:0:0.5:2.5:4.0$ ($\text{M}' - \text{Li}^+, \text{K}^+$), що передбачало реалізацію комбінованого часткового заміщення у каркасоформуючих і порожнинних позиціях структури $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ формуються композити на основі фаз $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (понад 50 мас%), $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ і NaCoPO_4 .

Висновки. Одержані результати свідчать про можливість гетеровалентного заміщення катіонів кобальту на ферум (III) у структурі $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, що передбачає формування до 12,5 % вакансій у порожнинних позиціях і в подальшому може використовуватись для регулювання іонпровідних властивостей матеріалів на основі змішаноаніонних фосфатів з аніонною підґраткою типу $[\text{M}'_{3-x}\text{M}''_x(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)]^{4-x-}$ для розробки натрій-іонних батарей.

Ключові слова: розплавний метод синтезу, змішаноаніонні фосфати, кобальт, ферум, рентгенівська порошкова дифрактометрія.

Вступ

Складнооксидні фосфати лужних і полівалентних металів мають перспективи практичного використання завдяки наявності в них спектру корисних функціональних характеристик – електрофізичних, каталітичних, магнітних та ін. (Alloun et al., 2023; Hadouchi et al., 2021; Liu et al., 2012). Це зумовлено значним розмаїттям їхніх структурних типів, що забезпечується зв'язуванням оксигенових поліедрів двовалентних металів із різними типами фосфатних аніонів: PO_4 , P_2O_7 , а також їх комбінаціями. Особливого інтересу привертають клас сполук, каркаси яких побудовані з PO_4 тетраедрів і конденсованих P_2O_7 груп загального складу $\text{Na}_4\text{M}'_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ($\text{M}' - \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Fe}$), що проявляють ряд корисних властивостей (Sanz et al., 2001; Kim et al., 2013; Kumar et al., 2019; Senthilkumar et al., 2020; Liu et al., 2019) і є перспективними для розробки натрій-іонних батарей, гібридних суперконденсаторів. У випадку $\text{Na}_{3.85}\text{Co}_{2.85}\text{Al}_{0.15}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ показано, що легування вихідної матриці іонами алюмінію підвищує не лише іонну провідність, але також поліпшує структурну стабільність вихідної матриці (Liu et al., 2019).

Отже, натеper під час розробки ефективних функціональних матеріалів на основі зазначених фаз необхідним є з'ясування можливостей реалізації хімічного модифікування структури, встановлення зв'язку між ступенем і різними типами ізо- і гетеровалентного заміщення в матриці та функціональними характеристиками фосфатів.

Мета роботи – дослідження можливості часткового заміщення атомів у каркасоформуючих позиціях Co(II) на Fe(III) , а також катіонів натрію на катіони літію чи калію у вихідній структурі $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ за принципом $\text{Na}_{4-y}\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ($y = 0.1$ чи 0.5) і $\text{Na}_{3.0}\text{M}'_{0.5}\text{Co}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, ($\text{M}' - \text{Li}^+, \text{K}^+$).

Методи

Можливості заміщення катіону-компенсатора заряду й атомів у каркасоформуючій позиції досліджували з використанням методу розплавного синтезу для мольних співвідношень у вихідній суміші $\text{Na} : \text{M}' : \text{Co} : \text{Fe}^{III} : \text{P} = (3,5-x) : x : (3-y) : y : 4,0$ ($x = 0$ чи $0,5$, $y = 0,1$ чи $0,5$). Як вихідні речовини використовували NaH_2PO_4 , Li_2CO_3 , K_2CO_3 , CoO , Fe_2O_3 , H_3PO_4 марок "х.ч.". Методика експерименту передбачала ретельне перетирання стехіометричних кількостей вихідних компонентів, додавання необхідних кількостей отофосфорної кислоти, видалення води на газовому пальнику та плавлення твердого залишку за температури 1273 К протягом 1 год. Гомогенні розплави виливали на мідний лист і в подальшому гомогенні стекла відпалювали за температури 873 К.

Рентгенівські дифрактограми одержаних зразків записано на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 (графітовий монохроматор; метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю $1^\circ/\text{хв}$; $2\theta = 5,0\text{--}60,0^\circ$). Розрахунок параметрів елементарної комірки монофазних фосфатів здійснено з використанням програми FullProf. Розмір кристалітів для склокерамік фосфатів $\text{Na}_{4-y}\text{Co}_3-$

$y\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ $y = (0.1 \text{ чи } 0.5)$ розраховано за формулою Шеррера (Langford, & Wilson, 1978): $L = k\lambda/(\beta \cos \theta_{hkl})$, де k – коефіцієнт, що залежить від кристаліту ($k = 0,9$), β – кутове розширення дифракційного максимуму (у радіанах), визначається як ширина максимуму на половині його висоти після попереднього вирахування фонового розсіяння, θ_{hkl} – кутове положення дифракційного максимуму. Тип аніона у складі монофазних фосфатів підтверджено з використанням методу ІЧ-спектроскопії. Інфрачервоні спектри зареєстровані на спектрометрі PerkinElmer Spectrum BX для зразків запресованих у таблетки з KBr у діапазоні $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$.

Результати

Рентгенофазовий аналіз одержаних зразків із мольними співвідношеннями $\text{Na} : \text{M}^I : \text{Co} : \text{Fe}^{III} : \text{P} = (3,5-x) : x : (3-y) : y : 4$ ($x = 0 \text{ чи } 0,5$ для $y = 0,5$, $y = 0,1 \text{ чи } 0,5$, для x

$= 0$) показав, що за значень $x = 0$ та $y = 0.1$ чи 0.5 формуються монофазні фосфати загального складу $\text{Na}_{4-y}\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ($y = 0,1 \text{ чи } 0,5$), що належать до орторомбічної сингонії, просторової групи $Pn2_1a$ (рис. 1а,б), з параметрами комірок: $a = 17,947(8) \text{ \AA}$, $b = 6,487(2) \text{ \AA}$, $c = 10,416(8) \text{ \AA}$ для $\text{Na}_{3,9}\text{Co}_{2,9}\text{Fe}_{0,1}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ та $a = 17,655(6)$, $b = 6,476(2) \text{ \AA}$, $c = 10,386(9) \text{ \AA}$ для $\text{Na}_{3,5}\text{Co}_{2,5}\text{Fe}_{0,5}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, що є дещо меншими за відповідні значення для вихідного фосфату $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$: ($a = 18,046(8) \text{ \AA}$, $b = 6,519(6) \text{ \AA}$, $c = 10,516(8) \text{ \AA}$) з літератури (Gezović et al., 2021). Розрахунок розмірів кристалітів для синтезованих склокерамік показав, що збільшення ступеня заміщення кобальту на ферум від 3,3 до 16,6 мол% призводить до зменшення середнього розміру частинок від 87 нм до 65 нм.

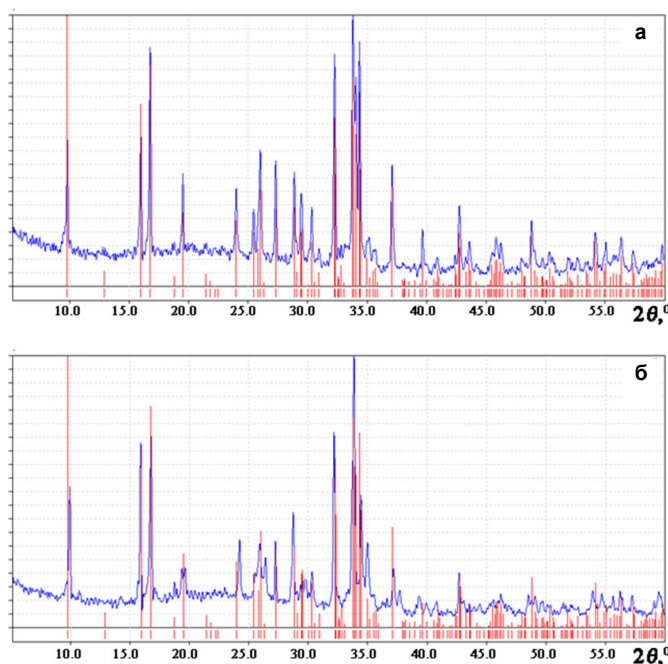


Рис. 1. Порошкові рентгенограми синтезованих склокерамічних фосфатів загального складу $\text{Na}_{4-y}\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ $y = 0.1$ (а) чи 0.5 (б) (орторомбічна сингонія, пр. гр. $Pn2_1a$). Індексуювання здійснено з урахуванням даних для $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (# 01-089-0579)

У випадку комплексного заміщення за принципом $0.5\text{Co}^{2+} + \text{Na}^+ \rightarrow 0.5\text{Fe}^{3+} + 0.5\text{V}$ (V – вакансії у порожнинах каркасу, M^I – Li^+ , K^+) у вихідній структурі $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ формуються багатокомпонентні суміші фосфатів вміст і склад яких залежить від природи лужного металу (рис. 2). Так, у випадку літєвмісної шихти основними є фази на основі фосфатів загального складу: $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (50 мас%) + $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ + NaCoPO_4 (рис. 2а), а у випадку калієвмісної шихти одержано суміш $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (65 мас%) + $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ (рис. 2б).

ІЧ-спектри монофазних склокерамічних фосфатів загального складу $\text{Na}_{4-y}\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ $y = (0.1 \text{ чи } 0.5)$ наведені на рис. 3. Смуги в частотній ділянці $890\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ є суперпозицією симетричних та асиметричних валентних коливань $\nu(\text{P-O})$ у PO_4 -тетраєдрах і PO_3 -групи дифосфатного аніону. Коливальна мода близько 720 см^{-1} належить до коливань місткового P-O-P зв'язку у дифосфатному аніоні. Смуги в низькочастотній області $480\text{--}670 \text{ см}^{-1}$ віднесені до деформаційних коливань зв'язків O-P-O ($\delta(\text{O-P-O})$).

Дискусія і висновки

Формування монофазних фосфатів загального складу $\text{Na}_{4-y}\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ $y = (0.1 \text{ чи } 0.5)$, що

належать до орторомбічної сингонії (пр. гр. $Pn2_1a$) вказує на можливість реалізації часткового гетеровалентного заміщення в каркасоформуючій позиції $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ з утворенням аніонної підґратки $[\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)]^{(4-y)-}$ у порожнинах якої містяться катіони натрію й існують вакантні позиції. Наявність останніх матиме безпосередній вплив на іонну провідність таких матеріалів, як це було показано для фосфату $\text{Na}_{3.85}\text{Co}_{2.85}\text{Al}_{0.15}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$, для якого продемонстровано можливість заміщення лише 5 % $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ (Liu et al., 2019). У представленій роботі ступінь заміщення кобальту сягає 16 %, що дозволяє збільшити кількість вакансій у позиціях катіонів натрію з 3,37 % до 12,5 % порівняно з $\text{Na}_{3.85}\text{Co}_{2.85}\text{Al}_{0.15}(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$. У випадку часткової заміни катіонів натрію в дефектній структурі $\text{Na}_{3.5}\text{Co}_{2.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ на дещо менші чи більші за розмірами катіони літію чи калію, відповідно, призводить до руйнування каркасу з формуванням сумішей фаз, що на понад 50 мас% складається із фази на основі $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$, а також $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ і NaCoPO_4 . Останні фази також є перспективними катодними матеріалами, дослідження їхніх функціональних характеристик дозволить у подальшому оцінити перспек-

тиви їх практичного використання. Відомо, що присутність незначних кількостей катіонів літію чи калію у

складі фосфатів на основі двовалентних металів дозволяє поліпшувати іонну провідність матеріалів.

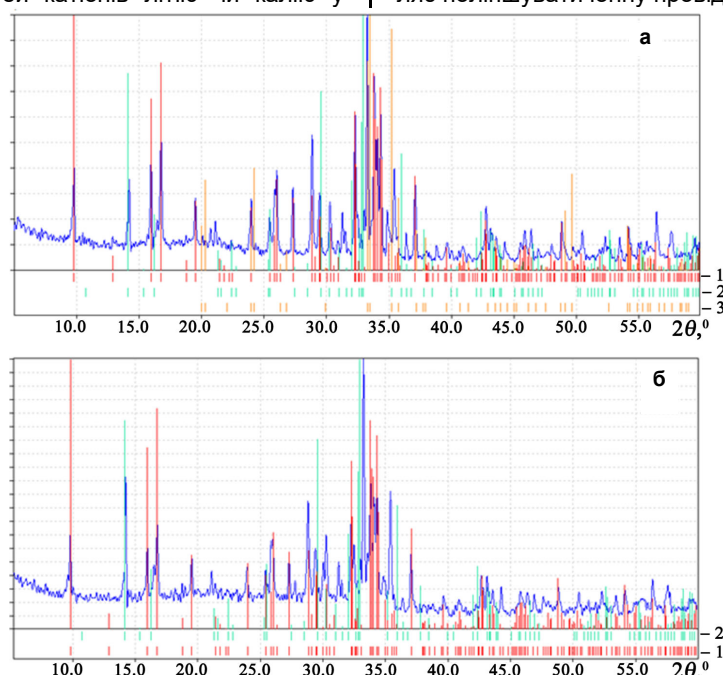


Рис. 2. Порошкові рентгенограми склокерамік, одержаних із вихідним мольним співвідношенням: Na : M' : Co : Fe^{III} : P = 3 : 0,5 : 2,5 : 0,5 : 4, M' – Li (а) і К (б). Індесування здійснено з урахуванням даних для 1 – Na₄Co₃(PO₄)₂P₂O₇ (# 01-089-0579), 2 – Na₂Fe₃(PO₄)₃ (# 01-086-1587); 3 – NaCoPO₄ (# 01-087-1016)

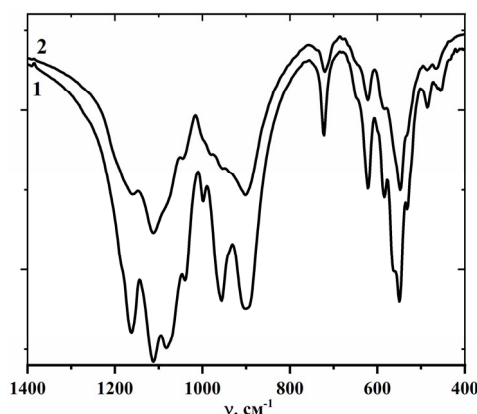


Рис. 3. ІЧ-спектри синтезованих склокерамік загального складу Na_{4-y}Co_{3-y}Fe_y(PO₄)₂(P₂O₇) у = 0.1 (крива 1) чи 0.5 (крива 2)

Отже, досліджено можливості часткового заміщення катіонів натрію на катіони літію чи калію, а також Co(II) на Fe(III) у вихідній структурі Na₄Co₃(PO₄)₂(P₂O₇) за мольних співвідношень Na:M':Co:Fe:P=3,0:0.5:2.5:0.5:4 із використанням методу розплавного синтезу та показано, що за досліджених умов формування монофазних фосфатів реалізується лише у випадку часткового гетеровалентного заміщення атомів у каркасоформуючих позиціях (Co²⁺→Fe³⁺) з утворенням вакансій у позиціях катіонів натрію, а одночасне заміщення катіонів натрію на катіони літію чи калію 0.5Na→0.5M' (M' – Li, K) у порожнинах аніонної підґратки [Co_{2.5}Fe_{0.5}(PO₄)₂(P₂O₇)]^{3.5-} не забезпечує збереження тривимірного каркасу, а формуються композити, що на 50 мас% складаються із фази на основі Na₄Co₃(PO₄)₂(P₂O₇). Присутність ортофосфатного PO₄ та дифосфатного P₂O₇ типів аніона у складі монофазних склокерамік підтверджено методом ІЧ-спектроскопії.

Внесок авторів: Наталія Струтинська – концептуалізація, написання (оригінальна чернетка). Юрій Тітов – програмне

забезпечення, формальний аналіз; Микола Слободяник – написання (перегляд і редагування).

Подяки, джерела фінансування. Цю роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України (номер гранту 0122U001959).

Список використаних джерел

- Alloun, F., Hadouchi, M., Assani, A., Saadi, M., Lahmar, A., Marssi, M., & Ammari, L. (2023). Synthesis, structural characterization and magnetic behavior of a novel phosphate: K₄(Co_{0.25}Fe_{0.75})₄(PO₄)₅. *Solid State Sciences*, 139, 107–170. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107170>
- Gezović, A., Vujković, M. J., Milović, M., Grudić, V., Dominko, R., & Mentus, S. (2021). Recent developments of Na₄M₃(PO₄)₂(P₂O₇) as the cathode material for alkaline-ion rechargeable batteries: challenges and outlook. *Energy Storage Materials*, 37, 243–273. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.02.011>
- Hadouchi, M., Yagoub, N., Kaghazchi, P., Tang, M., Liu, J., Sang, P., Fu, Y., Huang, Y., & Ma J. (2021). Fast sodium intercalation in Na_{3.41}Fe_{0.59}V(PO₄)₃: a novel sodium-deficient NASICON cathode for sodium-ion batteries. *Energy Storage Mater*, 35, 92–202. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.11.010>
- Langford, J.I., & Wilson, A.J.C. (1978). Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *J. Appl. Crystallogr*, 11, 102–113. <https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>

Liu, Y., Wang, H., Lin, D., Liu, C., Hsu, P., Liu, W., Chen, W., & Cui, Y. (2012). Electrochemical tuning of olivine-type lithium transition-metal phosphates as efficient water oxidation catalysts. *Energy Environ. Sci.* 8, 1719–1724. <https://doi.org/10.1039/C5EE01290B>

Liu, X., Tang, L., Li, Z., Zhang, J., Xu, Q., Liu, H., Wang, Y., Xia, Y., Cao, Y., & Ai, X. (2019). An Al-doped high voltage cathode of $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ enabling highly stable 4 V full sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 7, 18940–18949. <https://doi.org/10.1039/C9TA04450G>

Kim, H., Park, I., Lee, S., Kim, H., Park, K.-Y., Park, Y.-U., Kim, H., Kim, J., Lim, H.-D., Yoon, W.-S., & Kang, K. (2013). Understanding the Electrochemical Mechanism of the New Iron-Based Mixed-Phosphate $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ in a Na Rechargeable Battery. *Chem. Mater.*, 25, 3614–3622. <https://doi.org/10.1021/cm4013816>

Kumar, P. R., Yahia, H. B., Belharouak, I., Sougrati, M. T., Passerini, S., Amin, R., & Essehli, R. (2019). Electrochemical Investigations of High voltage $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ Cathode for Sodium ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24(1), 17–24. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04448-6>

Sanz, F., Parada, C., Rojo, J. M., & Ruiz-Valero, C. (2001). Synthesis, Structural Characterization, Magnetic Properties, and Ionic Conductivity of $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Co, Ni}$). *Chem. Mater.*, 13, 1334–1340. <https://doi.org/10.1021/cm001210d>

Senthilkumar, B., Rambabu, A., Murugesan, C., Krupanidhi, S. B., & Barpanda, P. (2020). Iron-Based Mixed Phosphate $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ Thin Films for Sodium-Ion Microbatteries. *ACS Omega*, 5(13), 7219–7224. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03835>

References

Alloun, F., Hadouchi, M., Assani, A., Saadi, M., Lahmar, A., Marssi, M., & Ammari, L. (2023). Synthesis, structural characterization and magnetic behavior of a novel phosphate: $\text{K}_4(\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_4(\text{PO}_4)_5$. *Solid State Sciences*, 139, 107–170. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2023.107170>

Gezović, A., Vujković, M. J., Milović, M., Grudić, V., Dominko, R., & Mentus, S. (2021). Recent developments of $\text{Na}_4\text{M}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ as the cathode material for alkaline-ion rechargeable batteries: challenges and outlook. *Energy Storage Materials*, 37, 243–273. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.02.011>

Hadouchi, M., Yaqoob, N., Kaghazchi, P., Tang, M., Liu, J., Sang, P., Fu, Y., Huang, Y., & Ma J. (2021). Fast sodium intercalation in $\text{Na}_{3.41}\text{FeV}(\text{PO}_4)_3$: a novel sodium-deficient NASICON cathode for sodium-ion batteries. *Energy Storage Mater.*, 35, 92–202. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.11.010>

Langford, J.I., & Wilson, A.J.C. (1978). Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *J. Appl. Crystallogr.*, 11, 102–113. <https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>

Liu, Y., Wang, H., Lin, D., Liu, C., Hsu, P., Liu, W., Chen, W., & Cui, Y. (2012). Electrochemical tuning of olivine-type lithium transition-metal phosphates as efficient water oxidation catalysts. *Energy Environ. Sci.* 8, 1719–1724. <https://doi.org/10.1039/C5EE01290B>

Liu, X., Tang, L., Li, Z., Zhang, J., Xu, Q., Liu, H., Wang, Y., Xia, Y., Cao, Y., & Ai, X. (2019). An Al-doped high voltage cathode of $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ enabling highly stable 4 V full sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 7, 18940–18949. <https://doi.org/10.1039/C9TA04450G>

Kim, H., Park, I., Lee, S., Kim, H., Park, K.-Y., Park, Y.-U., Kim, H., Kim, J., Lim, H.-D., Yoon, W.-S., & Kang, K. (2013). Understanding the Electrochemical Mechanism of the New Iron-Based Mixed-Phosphate $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ in a Na Rechargeable Battery. *Chem. Mater.*, 25, 3614–3622. <https://doi.org/10.1021/cm4013816>

Kumar, P. R., Yahia, H. B., Belharouak, I., Sougrati, M. T., Passerini, S., Amin, R., & Essehli, R. (2019). Electrochemical Investigations of High voltage $\text{Na}_4\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ Cathode for Sodium ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24(1), 17–24. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04448-6>

Sanz, F., Parada, C., Rojo, J. M., & Ruiz-Valero, C. (2001). Synthesis, Structural Characterization, Magnetic Properties, and Ionic Conductivity of $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Co, Ni}$). *Chem. Mater.*, 13, 1334–1340. <https://doi.org/10.1021/cm001210d>

Senthilkumar, B., Rambabu, A., Murugesan, C., Krupanidhi, S. B., & Barpanda, P. (2020). Iron-Based Mixed Phosphate $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ Thin Films for Sodium-Ion Microbatteries. *ACS Omega*, 5(13), 7219–7224. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03835>

Отримано редакцією журналу / Received: 01.05.24

Прорецензовано / Revised: 07.05.24

Схвалено до друку / Accepted: 13.05.24

Nataliia STRUTYNSKA, DSc (Chem.), Senior Researcher
ORCID ID: 0000-0001-9738-9689
e-mail: n.strutynska@knu.ua,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Yuriy TITOV, DSc (Chem.), Senior Researcher
ORCID ID: 0000-0001-9900-3751
e-mail: yurii.titov@knu.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Mykola SLOBODYANYK, DSc (Chem.), Prof., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine
ORCID ID: 0000-0003-2684-9806
e-mail: mykola.slobodyanyk@knu.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

PECULIARITIES OF ISO- AND ALIOVALENT SUBSTITUTIONS OF ATOMS IN THE STRUCTURE OF MIXED ANION PHOSPHATE

Background. The partial substitution of charge-compensating cations of the anionic sublattice as well as atoms in the framework-forming positions are main ways for influence on the functional properties of complex phosphates of alkali and polyvalent metals. Today, mixed-anion phosphates with the general composition $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ attract considerable interest as promising cathode materials for sodium-ion batteries due to their structural features.

The purpose of the work is to study the possibility of partial substitution of sodium cations by lithium or potassium cations, as well as atoms in the framework-forming positions of Co(II) by Fe(III) with preserving of initial type of structure $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$.

Methods. The melting method was used for synthesis of phosphates, while the methods of powder X-ray diffraction and IR spectroscopy were used for characterization of phosphates.

Results. The possibility of aliovalent replacement of Co^{2+} by Fe^{3+} up to 16.6 mol% in the structure of $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ was established, and glass-ceramics of phosphates with the general composition $\text{Na}_{4-y}\text{Co}_{3-y}\text{Fe}_y(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ ($y = 0.1$ or 0.5) which belong to orthorhombic system, space group $\text{Pn}2_1a$ were synthesized. The cell parameters for obtained phosphates decrease as the degree of substitution of atoms in the framework-forming position increases. The composites based on phases $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (over 50wt%), $\text{Na}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ and NaCoPO_4 were obtained as a result of the interaction at the molar ratio $\text{Na:M}^{\text{II}}:\text{Co}:\text{Fe}:\text{P}=3.0:0.5:2.5:0.5:4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Li}^+, \text{K}^+$), which provided for the implementation of combined partial substitution in the framework-forming and in the cavity positions of the $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ structure.

Conclusions. The obtained results indicate the possibility of aliovalent substitution of Co^{2+} by Fe^{3+} in the $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ structure, which provided the formation of up to 12.5 % vacancies in cavity positions and can be used in the future for regulation of the ion-conducting properties of materials based on mixed anion phosphates with an anionic sublattice $[\text{M}^{3-x}\text{M}^{\text{II}}_x(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)]^{(4-x)-}$ type for the development of sodium-ion batteries.

Keywords: melting method, mixed anion phosphates, cobalt, ferrum, X-ray powder diffraction

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.