

Структура и электрохимические свойства катодных материалов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$

А.А. Ногай¹ , Э.А. Ногай¹ , Д.Д. Айкимбаева¹ , А.С. Ногай¹ ,
Г.Г. Таткеева^{*1} , Н.Ф. Зикриллаев² , А.Б. Утегулов¹ , Н.Е. Турлыбеков¹ 

¹ Энергетический институт Казахского агротехнического исследовательского
университета им. Сакена Сейфуллина, Астана, Казахстан

² Факультет электроники и автоматики Ташкентского государственного технического
университета им. Ислама Каримова, Ташкент, Узбекистан

E-mail: artur.n00@mail.ru, ep-55@mail.ru, darkhan_s05@mail.ru, as.nogay@gmail.com,
*tetkeeva@mail.ru, zikrillaevnurulla@gmail.com, utegulov76@mail.ru, M84315@kazatu.edu.kz

Аннотация. В статье дана сравнительная оценка структур и электрохимических свойств поликристаллов $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$, полученных твердофазным методом синтеза. Целью работы является повышение удельных емкостей катодных материалов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ путем допирования атомами углерода. Актуальность работы связана с поиском эффективных катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов (НИА). Для определения удельных емкостей катодных материалов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ проводили с помощью органических электролитов в двухэлектродной ячейке типа «Т-cell». Установлено, что в результате допирования углеродом структуры твердых растворов внедрения $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ изменяют симметрию и параметры элементарных ячеек относительно структуры $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Показано, что удельные емкости твердых растворов $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ заметно выше, чем $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Причем, с повышением концентрации атомов углерода в катодных материалах $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ возрастает удельная емкость НИА, хотя при этом снижается их структурная стабильность к циклированию.

Заключено, что оптимальными катодными материалами для использования в НИА являются составы $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($0 < x \leq 0.5$), т.к. допирование в небольших концентрациях атомов углерода может повышать его удельную емкость и может на приемлемом уровне сохранять его устойчивость к процессам циклирования. Поэтому составы $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($0 < x \leq 0.5$) могут быть использованы в качестве катодных материалов в НИА, т.к. удельная емкость батареи при этом улучшается, а структурная стабильность катодов будет обеспечиваться на приемлемом уровне.

Поступила 8.08.2026. После доработки 31.08.2026. Принята к печати 31.08. 2026. Доступно онлайн 30.09.2026.

*автор для корреспонденции

Ключевые слова: поликристаллы, легирование, твердофазный синтез, проводимость, удельная емкость.

Введение

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) используются в качестве перезаряжаемых батарей: в электромобилях, в альтернативных источниках тока (как накопители энергии) и т.д. Востребованные, но дорогие по стоимости ЛИА в ближайшей перспективе могут быть заменены более дешевыми натрий-ионными аккумуляторами (НИА). Однако более низкие энергоемкости НИА, чем в ЛИА, требуют повышения их энергетических параметров [1-3]. В перспективе конкурентно-способностью НИА может повыситься благодаря огромной доступности натрия, если будут разработаны эффективные НИА с более высокими удельными емкостями [2-5]. Среди орто-фосфатов с каркасной структурой известны катодные материалы $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ для НИА [6, 7]. Оба материала относятся к структурному типу NASICON, обладающих обширными полостями, образующих трехмерные каналы проводимости. Эти катодные материалы обладают хорошей структурной устойчивостью при циклировании в НИА. Хотя $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ обладают большими удельными емкостями в НИА, чем $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, но они содержат в составе более дорогой материал ванадий. Несмотря на структурную устойчивость катодных материалов на основе $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ при циклировании, в НИА были установлены невысокие удельные емкости в электрохимических системах [8]. Причиной небольших удельных емкостей катодов на основе $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ является его низкая проводимость в низкотемпературной α -фазе из-за моноклинного искажения ромбоэдрического кристаллического каркаса [9]. Поэтому необходимы разработки новых технологий, способных повысить электрохимические свойства $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$.

Поскольку $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ обладает хорошей ионной проводимостью, но отсутствием электронной проводимости, то для повышения энергоемкости НИА вместо катодного материала $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ были синтезированы композиты $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ путем допирования углерода [10 - 12]. Для создания материалов подобного типа, потребуются знания структуры, а также механизмы генерации переноса носителей в этих материалах. Наиболее широко используемым электропроводящим наполнителем для создания электропроводящих композитов является сажа (технический углерод). Кристаллическая решетка графита состоит из набора плоскостей, в каждой из которых углеродные атомы образуют сетку правильных шестиугольников. Известно, что графит обладает высокими электронными проводимостями в плоскости слоев σ_a и достигает величины $10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [13, 14]. Проводимость $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ тоже носит исключительно ионный характер. Учитывая высокую электронную проводимость графита, можно ожидать повышения проводимости композитных материалов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$. Однако испытания электрохимических свойств катодов, сформированных на основе составов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ не проводились.

Целью данной работы является сравнительное исследование структуры и удельных емкостей катодных материалов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($x=0.5$; $x=1.5$), для оценки критериев эффективности их применения.

Методология

Структурные исследования поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ были осуществлены с помощью дифрактометра 8D(CuK_α - излучение) (фирмы Bruker).

Электрохимические исследования поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ проводили в органических электролитах, в двухэлектродной ячейке типа «T-cell». Металлический натрий служил в качестве анода, исследуемый материал в качестве катода. 1М NaClO_4 в смеси растворителей EC:DMC (1:1) использовался в качестве электролита, в качестве мембраны использовали коммерческий сепаратор Celgard 2500. Средняя масса активного материала на изготовленном электроде варьировалась от 2 до 4 мг. При средней массе активного материала 2-4 мг и теоретической емкости равной $C_{\text{теор}} = 105 \text{ мАч/г}$. Ток при скорости 0,1 С составляет 21 $\mu\text{А}$ – 42 $\mu\text{А}$. Для каждого электрода ток рассчитывался индивидуально, в зависимости от его активной массы. Электрохимические измерения проводились при комнатной температуре, катодный материал готовили путем смешивания 80 мас.% синтезированного материала, 10 мас.% углерода Timical

С45 в качестве проводящего порошка и 10 мас.% раствора 3 масс% поливинилиденфторида (PVdF) в н-метилпиrolлидоне (NMP), использующегося в качестве связующего. В качестве подложки для катодов использовали графитовую фольгу (thingraphfoil). Циклическая вольтамперометрия (ЦВА) проводилась с помощью потенциостата/гальваностата BioLogic CP-300. Все измерения проводились относительно хлор-серебряного электрода сравнения.

Результаты и обсуждение

Поликристаллы $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($x=0.5$; $x=1.5$) получены путем твердофазного метода синтеза. В качестве исходных реактивов были использованы Na_2CO_3 , Fe_2O_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ все марки ОСЧ и технический углерод (или сажа). Перед синтезом исходную шихту подвергали термической обработке при $T=350^\circ\text{C}$ в течение 2 часов. Затем получали прекурсор путем помола термообработанной шихты, прессования в таблетку и обжига при $T=600^\circ\text{C}$ в течение 7 часов. Для получения поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ прекурсор снова мололи, прессовали в таблетку и повторно обжигали при $T=750^\circ\text{C}$. Для получения $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ прекурсор добавляли технический углерод в количестве $x=0.5$ и $x=1.5$ от молекулярной массы $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и несколько капель жидкого глицерина. После помола смеси прекурсора с техническим углеродом и глицерином, прессования их в таблетки и обжига при $T=750^\circ\text{C}$ в течение 7 часов получали $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($x=0.5$ и $x=1.5$). Отметим, что в процессе синтеза термообработка образцов происходила в муфельных печах в среде аргона.

На рис. 1 представлены дифрактограммы синтезированных образцов, на которых имеются четкие пики при соответствующих углах. Фазовый состав полученных материалов определяли методом рентгеновской дифракции.

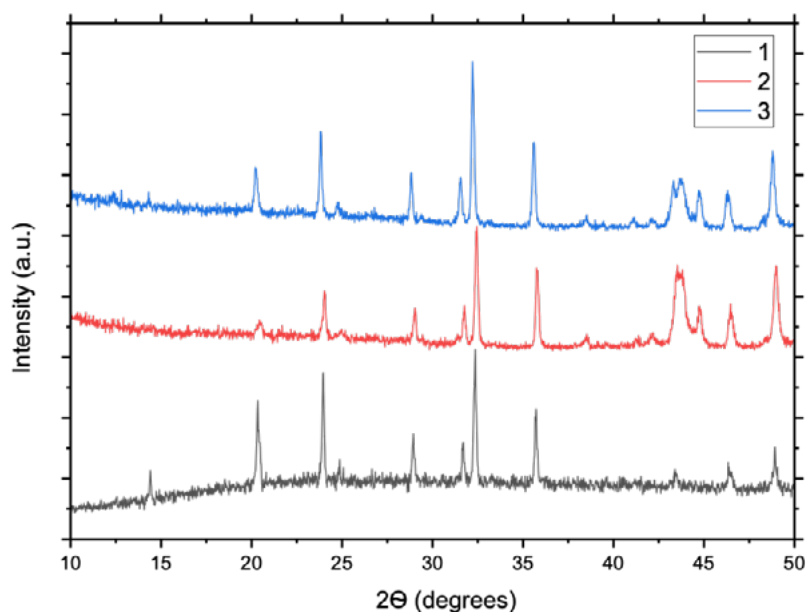


Рисунок 1. Дифрактограммы поликристаллов: 1) $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$; 2) $x=0.5$; 3) $x=1.5$.

В целом пики на дифрактограммах $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$, соответствующие пикам поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, совпадают, но появление дополнительных пиков на углах 42° и 44° указывает на их расщепление. Вероятно, расщепление пиков на углах 44° может быть связано внедрением углерода в структуру поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, приводящего к модификации структурных искажений (пр. гр. C2). С помощью программы ориджин проведено индентифицирование дифрактограмм полученных образцов, а расчетные данные приведены в таблице 1.

Таблице 1. Параметры структуры поликристаллов $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($x=0.5$ и $x=1.5$)

Составы образцов	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки образцов					
		a, Å	b, Å	c, Å	α°	β°	γ°
$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$							
$\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	$C2/m$	15.1230	8.7168	21.5963	90.00	90.37	90.00
$\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ $x_1=0.5 \text{ C}$	$C2$	15.1664	8.7152	21.6102	90.00	89.77	90.00
$\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ $x_2=1.5 \text{ C}$	$C2$	15.1327	8.7238	21.5707	90.00	90.11	90.00

Трансформация симметрии моноклинного искажения $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ с пр. гр. $C2/m$ на симметрию $C2$, а также изменение параметров элементарных ячеек может быть связано с допированием атомов углерода в кристаллиты $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$.

Электрохимические свойства катодов на основе поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$

Все измерения зарядно-разрядных гальваностатических кривых с неводными электролитами проводились в ячейке с натриевым анодом и катодом на основе поликристаллов $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($x=0.5$; $x=1.5$) в перчаточном боксе с инертной атмосферой (Ar) с содержанием кислорода и воды 0.01 ppm.

На рисунке 2 приведены зарядно-разрядные гальваностатические кривые, полученные в ячейке с натриевым анодом и катодом на основе образцов

$\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($x=0.5$; $x=1.5$)

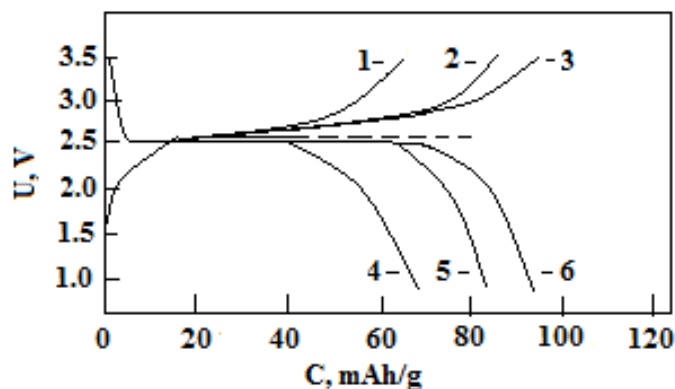


Рисунок 2. Зарядно-разрядные гальваностатические кривые в неводном электролите катодных материалов на основе $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($x=0.5$; $x=1.5$), полученных твердофазным методом (кривые 1 и 4 для образцов $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, и $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ (кривые 2, 5 для образцов $x=0.5$; кривые 3, 6 для образцов $x=1.5$).

На рис. 3 приведены зарядно-разрядные характеристики удельной емкости ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) в зависимости от числа циклов при испытании в неводном электролите катодных материалов на основе образцов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$:

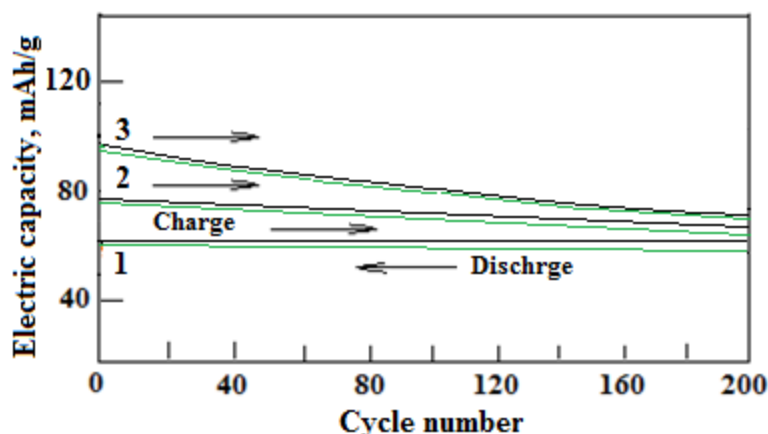


Рисунок 3. Кривые заряда/разряда удельной емкости ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) в зависимости от числа циклов при испытании в неводном электролите катодных материалов:
1- кривые заряда/разряда удельной емкости катодных материалов на основе $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$; Кривая заряда/разряда удельной емкости катодных материалов на основе $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($2-x=0.5$); 3 - $x=1.5$) соответственно.

Из зарядно-разрядных гальваностатических кривых, представленных на рис. 2 видно, что удельные емкости (катодных материалов для составов $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($2-x=0.5$; $3-x=1.5$) заметно выше, чем для поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Однако на рис. 3 показано, что по мере роста числа циклов удельные емкости катодных материалов для составов $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ (кривые 2 - $x=0.5$ и кривые 3 - $x=1.5$) заметно снижаются, что указывает на их структурную неустойчивость к процессам циклирования. Причем, с повышением концентрации допантов деградация структур катодных материалов увеличивается. Если снижение удельной емкости катодных материалов для состава $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($x=0.5$) составляла 10 %, то при увеличении концентрации допантов до $x=1.5$ увеличивает структурную деградацию материала до 25 %. Более устойчивым к процессам циклирования является $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, т.к. снижение удельной емкости составляет не более 5 %.

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что допирование в небольших концентрациях атомов углерода (при x меньше или равно 0.5) приводит к получению катодных материалов $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$, которые могут повышать удельную емкость НИА и сохранять приемлемую устойчивость к процессам циклирования.

Таким образом, можно заключить, что оптимальными катодными материалами для использования в НИА являются составы $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($0 < x \leq 0.5$), т.к. допирование в небольших концентрациях атомов углерода может повышать его удельную емкость, но может на приемлемом уровне сохранять его устойчивость к процессам циклирования.

Перенос заряда в рассматриваемой электрохимической системе может быть описан уравнением Нернста, который связывает потенциал окислительно-восстановительного процесса (E) со стандартным восстановительным потенциалом (E^0) и логарифмом коэффициента реакции, выраженного активностями вовлеченных частиц, т.е. катионов железа [13].

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (1)$$

где R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура; F - число Фарадея; $a_{\text{Fe}^{3+}}$ и $a_{\text{Fe}^{2+}}$ - коэффициенты реакции, отражающие активность катионов железа в окисленной и восстановленной процессах. Причем, стандартный восстановительный потенциал (E) определяется сопряженной парой Ox и Red «окислитель-восстановитель», т.е. эта величина определяется так:



где v , v' - заряды до и после реакции окисления-восстановления; n - число электронов.

По значениям удельной емкости образцов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($2-x=0.5$); $3-x=1.5$, приведенных на рис. 2 можно рассчитать количество носителей заряда (n), участвовавших в электрохимических процессах заряда/разряда по формуле:

$$n = \frac{CM}{F} \quad (3)$$

где C - значения емкости электрохимической ячейки; M - молярная масса катодного материала; F - число Фарадея. Данные по электрохимическим испытаниям образцов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и расчетам параметра n приведены в таблице 3. После длительных испытаний были получены зарядно-разрядные кривые и посчитаны средние емкости заряда/разряда (табл. 3).

Таблица 2. Данные по электрохимическим испытаниям поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$

Типы образцов	Средние значения емкости заряда/разряда мАч/г	Количество носителей заряда в процессах заряда/разряда (n)	Число электронов проводимости (n_e)
Поликристалл $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$	64	556	0
$\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($x=0.5$)	80	695	139
$\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($x=1.5$)	95	825	269

Емкость НИА обусловлена числом носителей зарядов катодных материалов, которые участвуют в процессах заряда-разряда.

Заключение

1. Структура поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$, синтезированных твердофазным методом, отличаются между собой симметрией моноклинного искажения кристаллического каркаса и параметрами элементарных ячеек (см. табл.1), что может быть связано с частичным внедрением атомов углерода в кристаллиты твердых растворов.

2. Катоды, изготовленные на основе составов $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$, показывают более высокие удельные емкости в НИА, чем при использовании катодов, сформированных из $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Вероятно, доминирующая роль в повышении удельной емкости НИА с катодами на основе $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ принадлежит электронам, входящим в состав атомов углерода.

3. Катоды на основе поликристаллов $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ характеризуются хорошей стабильностью зарядно-разрядных характеристик при их работе. Составы $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($0 < x \leq 0.5$) могут быть использованы в качестве катодных материалов в НИА, т.к. допирование в небольших концентрациях атомов углерода повышает удельную емкость аккумулятора и способны сохранять свою устойчивость к процессам циклирования на приемлемом уровне.

Однако оптимальными катодными материалами для использования в НИА являются составы $\alpha\text{-Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($0 < x \leq 0.5$), т.к. допирование в небольших концентрациях атомов углерода повышает их удельную емкость, позволяя на приемлемом уровне сохранять устойчивость к процессам циклирования.

Благодарности

Данная работа была профинансировано проектом ИРН №AP26104305 Комитета науки и высшего образования Республики Казахстан.

Вклад авторов

А.А. Ногай, Э.А. Ногай, Д.Д. Айкимбаева - сбор, анализ или интерпретация результатов работы,
А.С. Ногай - согласие нести ответственность за все аспекты работы, надлежащее изучение и решение вопросов, связанных с достоверностью данных или целостностью всех частей статьи.
А.С. Ногай, Н.Ф. Зикриллаев - написание текста и/или критический пересмотр его содержания,
Г.Г. Таткеева - утверждение окончательного варианта статьи для публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них отсутствует какой-либо конфликт интересов, связанный с публикацией данной статьи.

Список литературы

1. Y. Cao, Y. Liu, T. Chen, et al., *Sol-gel synthesis of porous $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ with enhanced sodium-ion storage capability*, Ionics, V. 25(3), P. 1-8 (2019). DOI:10.1007/s11581-018-2804-z.
2. J.-Y. Hwang, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, *Sodium-ion batteries: present and future*, Chem. Soc. Rev. V. 46, P. 3529–3614 (2017)
3. W. Lu, Z. Wang, Sh. Zhong et. al. *Sodium-ion battery technology: Advanced anodes, cathodes and electrolytes*, Journal of Physics: Conference Series 2109, V. 012004, P.1–14 (2021).
4. M. Arnaiz, J. L. Gómez-Cámer, E. Gonzalo et. al., *Exploring Na-ion technological advances: Pathways from energy to power*, V. 39, Part 3, P. 1118–1131 (2021).
5. V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, et. al., *Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become lowcost energy storage systems*, Energy Environ. Sci. V. 5, P. 5884–5901 (2012).
6. X. Zhang, X. Rui, D. Chen, H. Tan, D. Yang, Sh. Huang and Y. Yu, *$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$: an advanced cathode for sodium-ion batteries*, Nanoscale. V.11, P. 2556-2576 (2019). DOI <https://doi.org/10.1039/C8NR09391A>
7. H. Kabbour, D. Coillot, M. Colmont, Ch. Masquelier. et.al., *$\alpha\text{-Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Fe}$): Absolute Cationic Ordering in NASICON-Type Phases*, J. Am. Chem. Soc. V. 133, P. 11900–1190 (2011).
8. Y. Liu, Y. Zhou, J. Zhang et al., *Monoclinic phase $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$: Synthesis, structure, and electrochemical performance as cathode material in sodium-ion batteries*, ACS Sustain. Chem. Eng. V. 5, P. 1306–1314 (2017).
9. A.S. Nogai, A.A. Nogai, S. Yu. Stefanovich, et. al., *Dipole Ordering and the Ionic Conductivity in $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ -Type NASICON-Like Structures*, Physics of the Solid State. V. 62, No. 8, P. 1216–1225 (2020).
10. T. Zhao, S. Xie, J. Liu, X. Jin. et. al., *$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material with three-dimensional interconnected porous structure constructed using cotton soft tissue as carbon source*, Inorg. Chem. Communications. V.144, P. 109881 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109881>.
11. P. Feng, W. Wang, K. Wang, S. Cheng. and K. Jiang, *$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ synthesized by a facile solid-phase method assisted with agarose as a high-performance cathode for sodium-ion batteries*, J. Mater. Chem. A, V.5, P.10261-10268 (2017).
12. A. Sharma, T.S. Anand, A. R. Urkude, A. Gupta, A. Ganguli, *$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ in Symmetric Cells: Evaluating Anode and Cathode Performance*, J. Phys. Chem. C, V.128, № 46, P. 19499–19509 (2024).
13. *Properties of Carbon-Based Structural Materials*, Ed. V. P. Sosedov. Moscow: Metallurgiya, p. 336. (1975) [in Russian]
14. A. N. Kozitsina, A. B. Ivanova, Yu. A. Glazyrina, E.L. Gerasimova, T.S. Svalova, N.N. Malysheva, A.V. Okhokhonin, *Electrochemical methods of analysis*, Ekaterinburg, Ural Publishing House. Univ., p.128 (2017) [in Russian]

А.А. Ноғай¹, Э.А. Ноғай¹, Д.Д. Айқымбаева¹, А.С. Ноғай¹, Г.Г. Таткеева^{*1}, Н.Ф. Зикриллаев²,
А.Б. Утегулов¹, Н.Е. Тұрлыбеков¹

¹Сәкен Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университетінің
Энергетика институты, Астана, Қазақстан

² Ислам Каримов атындағы Ташкент мемлекеттік техникалық университетінің
электроника және автоматика факультеті, Ташкент, Өзбекстан
(E-mail: artur.n00@mail.ru, ep-55@mail.ru, darkhan_s05@mail.ru, as.nogay@gmail.com, *tetkeeva@mail.ru,
zikrillaevnurulla@gmail.com, utegulov76@mail.ru, M84315@kazatu.edu.kz)

$\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ және $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ катодты материалдардың құрылымы мен электрохимиялық қасиеттері

Аңдатпа. Мақалада қатты фазалы синтез арқылы алынған $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3$ және $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ поликристалдарының құрылымдары мен электрохимиялық қасиеттерінің салыстырмалы бағасы берілген. Жұмыстың мақсаты - $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3$ катод материалдарының меншікті сыйымдылықтарын көміртек атомдарымен легирлеу арқылы арттыру. Жұмыстың өзектілігі натрий-ионды батареялар (SIB) үшін тиімді катод материалдарын іздеумен байланысты. $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3$ және $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ катод материалдарының меншікті сыйымдылықтарын анықтау үшін біз екі электродты Т-ұяшықтағы органикалық электролиттерді пайдаланып өлшеулер жүргіздік. Көміртекті легирлеу $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3$ құрылымына қатысты бірлік ұяшықтардың симметриясы мен параметрлерін өзгерту арқылы $\text{Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ интерстициалды қатты ерітінділерінің құрылымын өзгертетіні анықталды. $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ қатты ерітінділерінің меншікті сыйымдылықтары $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3$ -ке қарағанда айтарлықтай жоғары екені көрсетілген. Сонымен қатар, $\text{Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ катод материалдарындағы көміртек атомдарының концентрациясының артуымен NIB-нің меншікті сыйымдылығы артады, бірақ олардың циклге құрылымдық тұрақтылығы төмендейді. NIB-де қолдануға арналған оңтайлы катод материалдары $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($0 < x \leq 0.5$) құрамдары болып табылады деген қорытынды жасалды, себебі көміртек атомдарының аз концентрацияларында легирлеу оның меншікті сыйымдылығын арттыра алады және циклдік процестерге тұрақтылығын қолайлы деңгейде сақтай алады. Сондықтан $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ ($0 < x \leq 0.5$) құрамдарын NIB-де катод материалдары ретінде пайдалануға болады, себебі батареяның меншікті сыйымдылығы жақсарады және катодтардың құрылымдық тұрақтылығы қолайлы деңгейде қамтамасыз етіледі.

Түйін сөздер: поликристалдар, легирлеу, қаттыденесинтезі, өткізгіштік, электр сыйымдылығы.

A.A.Nogai¹, E.A.Nogai¹, D. D. Aikimbayeva¹, A. S. Nogai¹, G. G. Tatkeeva^{*1},
N. F. Zikrillaev², A.B. Utegulov¹, N. E. Turlybekov¹

¹ Energy Institute, Saken Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University, Astana, Kazakhstan

² Faculty of Electronics and Automation, Islam Karimov Tashkent State Technical University,
Tashkent, Uzbekistan

(E-mail: artur.n00@mail.ru, ep-55@mail.ru, darkhan_s05@mail.ru, as.nogay@gmail.com, *tetkeeva@mail.ru,
zikrillaevnurulla@gmail.com, utegulov76@mail.ru, M84315@kazatu.edu.kz)

Structure and electrochemical properties of the cathode materials $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$

Abstract. This paper presents a comparative assessment of the structures and electrochemical properties of polycrystalline $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3$ and $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ synthesized via a solid-state method. The study aims to enhance the specific capacities of $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3$ cathode materials through carbon doping. The work is motivated by the

need to identify effective cathode materials for sodium-ion batteries (SIBs). Specific capacities for $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3$ and $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ cathode materials were determined using organic electrolytes in a two-electrode “T-cell” configuration. It was found that carbon doping alters the symmetry and unit cell parameters of the $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ interstitial solid solutions compared to the $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3$ structure. The results demonstrate that the specific capacities of $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ solid solutions are significantly higher than those of $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3$. Furthermore, increasing the carbon concentration in $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ cathodes boosts the SIB’s specific capacity, albeit at the cost of reduced structural stability during cycling. It is concluded that $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ compositions (where $0 < x \leq 0.5$) are optimal cathode materials for SIBs, as low-level carbon doping enhances specific capacity while maintaining cycling stability at an acceptable level. Therefore, $\alpha\text{-Na}_{3\text{Fe}_2}(\text{PO}_4)_3/\text{C}_x$ compositions ($0 < x \leq 0.5$) are suitable for use as cathode materials in SIBs. In this case, the specific capacity of the battery improves, while the structural stability of the cathodes is maintained at an acceptable level.

Keywords: polycrystals, doping, solid-state synthesis, conductivity, electrical capacity.

Сведения об авторах:

А.А. Ногай – доктор PhD, старший преподаватель ГОП электроснабжения, Энергетический институт Казахского агротехнического исследовательского университета им. Сакена Сейфуллина, Астана, Казахстан.

Э.А. Ногай – магистр, младший научный сотрудник, Энергетический институт Казахского агротехнического исследовательского университета им. Сакена Сейфуллина, Астана, Казахстан.

Д.Д. Айкимбаева – PhD докторант, Энергетический институт Казахского агротехнического исследовательского университета им. Сакена Сейфуллина, Астана, Казахстан.

А.С. Ногай – д.ф.-м.н., профессор ГОП радиотехники, электроники и телекоммуникации, Энергетический институт Казахского агротехнического исследовательского университета им. Сакена Сейфуллина, Астана, Казахстан.

Г.Г. Таткеева – автор для корреспонденции, Академик НАН РК., д.т.н. доцент ГОП электроснабжения, Энергетический институт Казахского агротехнического исследовательского университета им. Сакена Сейфуллина, Астана, Казахстан.

Н.Ф. Зикриллаев – д.ф.-м.н., профессор кафедры электроники и приборостроения, Факультет электроники и автоматики Ташкентского государственного технического университета им. Ислама Каримова, Ташкент, Узбекистан

А.Б. Утегулов – к.т.н., асс. профессор ГОП электроснабжения, Энергетический институт Казахского агротехнического исследовательского университета им. Сакена Сейфуллина, Астана, Казахстан.

Н.Е. Турлыбеков – магистрант 2 курса ГОП радиотехники, электроники и телекоммуникации, Энергетический институт Казахского агротехнического исследовательского университета им. Сакена Сейфуллина, Астана, Казахстан.

А.А. Ногай – PhD докторы, аға оқытушы, Электрмен жабдықтау мемлекеттік білім беру мекемесі, Энергетика институты, Сәкен Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университеті, Астана, Қазақстан.

Э.А. Ногай – магистр дәрежесі, кіші ғылыми қызметкер, Энергетика институты, Сәкен Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университеті, Астана, Қазақстан.

Д.Д. Айкимбаева – PhD докторант, Энергетика институты, Сәкен Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университеті, Астана, Қазақстан.

А.С. Ногай – физика-математика ғылымдарының докторы, профессор, Радиотехника, электроника және телекоммуникация мемлекеттік білім беру мекемесі, Энергетика институты, Сәкен Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университеті, Астана, Қазақстан.

Г.Г. Таткеева – хат-хабар авторы, инженерлік ғылымдарының докторы, доцент, Электрмен жабдықтау мемлекеттік білім беру мекемесі, Энергетика институты, Сәкен Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университеті, Астана, Қазақстан.

Н.Ф. Зикриллаев – физика-математика ғылымдарының докторы, электроника және аспап жасау кафедрасының профессоры, Электрмен жабдықтау мемлекеттік білім беру мекемесі, Электроника және автоматика факультеті, Ислам Каримов атындағы Ташкент мемлекеттік техникалық университеті, Ташкент, Өзбекстан.

А.Б. Өтеғұлов – Техника ғылымдарының кандидаты, Электрмен жабдықтау мемлекеттік білім беру мекемесінің доценті, Сәкен Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университетінің Энергетика институты, Астана, Қазақстан.

Н.Е. Тұрлыбеков – Радиотехника, электроника және телекоммуникация мемлекеттік білім беру мекемесінің екінші курс магистранты, Сәкен Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университетінің Энергетика институты, Астана, Қазақстан.

A.A. Nogay – PhD, Senior Lecturer, Power Supply Department, Energy Institute, Saken Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University, Astana, Kazakhstan.

E.A. Nogay – Master's degree holder, Junior Researcher, Energy Institute, Saken Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University, Astana, Kazakhstan.

D.D. Aikimbayeva – 3rd-year PhD student, Energy Institute, Saken Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University, Astana, Kazakhstan.

A.S. Nogay – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Radio Engineering, Electronics, and Telecommunications Department, Energy Institute, Saken Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University, Astana, Kazakhstan.

G.G. Tatkeyeva – the corresponding author, Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Power Supply Department, Energy Institute, Saken Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University, Astana, Kazakhstan.

N.F. Zikrillaev – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Electronics and Instrumentation Department, Faculty of Electronics and Automation, Islam Karimov Tashkent State Technical University, Tashkent, Uzbekistan.

A.B. Utegulov – Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor, Power Supply Department, Energy Institute, Saken Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University, Astana, Kazakhstan.

N.E. Turlybekov – 2nd-year Master's student, Radio Engineering, Electronics, and Telecommunications Department, Energy Institute, Saken Seifullin Kazakh Agrotechnical Research University, Astana, Kazakhstan.



Copyright: © 2026 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).