

**ТЕХНОЛОГИЯ РЕДКИХ, РАССЕЯННЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
TECHNOLOGY OF RARE, SCATTERED AND RADIOACTIVE ELEMENTS**

Научная статья

УДК 544.65

DOI: 10.26730/1999-4125-2025-3-182-198

**НАТРИЙ-ИОННЫЕ БАТАРЕИ В КАЧЕСТВЕ АЛЬТЕРНАТИВНОЙ
ТЕХНОЛОГИИ ЛИТИЙ-ИОННЫМ АККУМУЛЯТОРАМ В ХИМИЧЕСКИХ
ИСТОЧНИКАХ ТОКА****Ван Елена Юрьевна¹, Михайлов Владимир Геннадьевич²,
Шевелюхина Александра Васильевна¹**¹Балтийский федеральный университет имени И. Канта²Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева

* для корреспонденции: mvg.eohp@kuzstu.ru

**Информация о статье**

Поступила:

10 февраля 2025 г.

Одобрена после
рецензирования:

10 июня 2025 г.

Принята к публикации:

20 июня 2025 г.

Опубликована:

26 июня 2025 г.

Ключевые слова:*Li, Na, K-ионные батареи;
фазовые диаграммы;
фосфиды олова; композитные
аноды; материалы анодов***Аннотация.**

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются самым распространенным способом хранения энергии, однако высокая себестоимость Li приводит к поиску альтернативных ионных аккумуляторов. Технологии производства натрий-ионных батарей (НИА) все больше привлекают внимание научного сообщества в качестве хорошей альтернативы производству ЛИА. Однако технологии производства НИА нуждаются в поиске такого материала анода батареи, который бы удовлетворял условиям оптимального рабочего напряжения, предотвращающего образование дендритов Na. Применение фосфидов олова Sn_4P_3 , Sn_3P_4 и SnP_3 в качестве материалов анодов НИА позволяет решить данную проблему. В настоящей работе рассмотрены способы получения стабильных Sn_4P_3 , Sn_3P_4 и SnP_3 , а также метастабильного SnP . Фундаментальное исследование возможности применения таких фосфидов олова должно опираться на информацию, полученную из фазовой диаграммы бинарной системы Sn – P. В обзоре представлены последние литературные данные о состоянии фазовых равновесий и условий образования фосфидов Sn_4P_3 , Sn_3P_4 и SnP_3 в двойной системе олово-фосфор. Показана важность применения результатов исследований фазовых равновесий бинарной системы олово-фосфор в выборе условий проектирования и эксплуатации фосфидного анода НИА. Sn_4P_3 , Sn_3P_4 и SnP_3 , а также SnP , могут быть использованы в составе композитов с углеродом различной степени измельченности, а в качестве материала анода НИА показывают хорошие технологические характеристики. Представлены актуальные способы применения фосфидов олова, а также их композитов с углеродом, в качестве анодов НИА; приведены примеры технико-экономического анализа внедрения известных НИА.

Для цитирования: Ван Е.Ю., Михайлов В.Г., Шевелюхина А.В. Натрий-ионные батареи в качестве альтернативной технологии литий-ионным аккумуляторам в химических источниках тока // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2025. № 3 (169). С. 182-198. DOI: 10.26730/1999-4125-2025-3-182-198, EDN: EMTGYV

Введение

Li-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются высокоэффективными системами хранения

энергии и широко используются в различных портативных устройствах и электромобилях. Существенные недостатки ЛИА, а именно

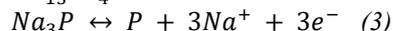
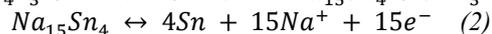
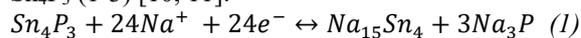
небольшое содержание лития в земной коре (до 5 мас.%) [1] и высокая его себестоимость, приводят к поиску альтернативных ионных аккумуляторов. Соединения натрия больше распространены в природе и их себестоимость гораздо ниже. Na-ионные аккумуляторы (НИА) являются многообещающими технологиями благодаря конкурентоспособным характеристикам, которые во многом зависят от выбора материала анода [2, 3]. В настоящее время известен широкий ряд различных материалов анодов ионных батарей, однако при этом, часто в качестве основного материала анода используют твердый углерод [4]. Важным критерием выбора материала анода является его соответствие полезным физико-химическим параметрам и ожидаемым выходным параметрам батареи.

Часто в качестве материалов анодов НИА выбирают не чистое вещество, а сплав нескольких веществ, например, олова и фосфора в определенных молярных соотношениях [2, 3]. Особое внимание привлекают современные технологии производства композитных материалов анодов ионных батарей, состоящих, например, из трифосфида олова и наноструктурированного углерода [5]. Довольно часто используют в качестве материала анода сплавы на основе Sn-Sb [6]. Целью настоящего обзора является освещение современного состояния данного перспективного направления развития НИА, а также материалов анодов на основе сплавов Sn-P.

Сплавы двухкомпонентной системы Sn-P имеют слоистую структуру, что позволяет легко интеркалировать атомы с небольшим радиусом (Li, Na или K) в межслоевое пространство [7], поэтому материалы на их основе обладают высокими теоретическими удельными емкостями [6]. Использование фосфидов имеет много преимуществ: хорошая плотность наплавки обеспечивает высокую объемную плотность энергии анодов НИА; оптимальное рабочее напряжение, предотвращающее образование дендритов Na; повышенная электронная проводимость материала анода [8]. Однако низкая собственная электропроводность фосфора и увеличение объема после полной интеркаляции атомов щелочных металлов, приводят к ограниченному числу циклов заряда/разряда и низкой производительности, что сужает круг их практического применения [9]. Экспериментально показано, что эффективными способами улучшения электрохимических характеристик и предотвращения объемного расширения анодов на основе фосфидов олова является использование наноструктур углерода,

называемых «желток-оболочечными» наносферами с составом $\text{Sn}_4\text{P}_3\text{-C}$ [10, 11]. Пустое пространство между оболочкой и ядром оптимизировано таким образом, что при многократном внедрении/извлечении Na^+ изменения объема не происходит. Структуры типа «желток-оболочка» характеризуются более высокой объемной мощностью и плотностью энергии по сравнению с однослойными полыми частицами.

Фосфиды системы Sn-P обычно относят к металлоактивным, т. е. способным вступать в реакцию с натрием в последующих циклах через обратимый процесс легирования, например, Sn_4P_3 (1-3) [10, 11]:



Особое внимание привлекает фосфид олова Sn_4P_3 благодаря высокой теоретической объемной удельной емкости (6650 мА·ч/см) и высокой электронной проводимости (30.7 См/см) [11]. Фосфид олова Sn_4P_3 характеризуется теоретической массовой емкостью, равной 1133 мАч/г, однако данный показатель гораздо выше для трифосфида олова SnP_3 , 1616 мАч/г [12]. Объемная емкость трифосфида олова еще выше, чем у Sn_4P_3 , равна 6890 мА·ч/см, за счет более высокого содержания фосфора [12]. Сравнимы характеристики монофосфида олова SnP, который представляет собой метастабильную фазу слоистого строения Sn-P-P-Sn, с теоретической массовой емкостью 1209 мАч/г [13]. Практически получить SnP удавалось в виде фазы стехиометрического состава $\text{SnP}_{0.94}$, содержащей вакансии фосфора [13].

Фосфиды олова хорошо зарекомендовали себя как материал анодов K-ионных батарей (КИА) [3, 14]. КИА по своим технологическим характеристикам во многом схожи с ЛИА и способны в будущем стать одной из альтернативных замен. КИА привлекают особое внимание благодаря широкой доступности K в природе, низкой себестоимости и относительно низкому восстановительному потенциалу калия

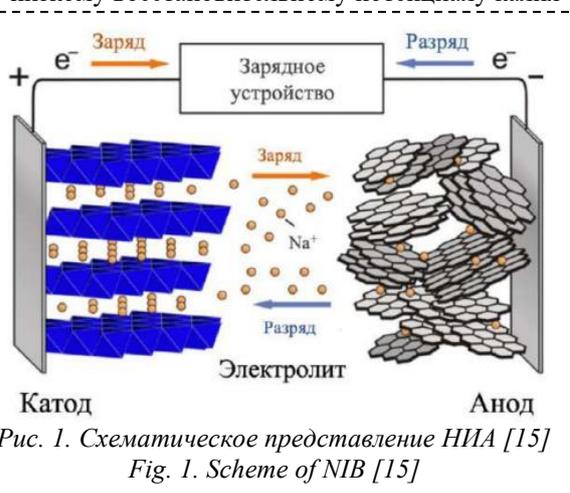


Рис. 1. Схематическое представление НИА [15]
Fig. 1. Scheme of NIB [15]

Таблица 1. Основные типы катодных материалов
Table 1. Main types of cathode materials

Материал/ Источник литературы	Примеры	Емкость (мАч/г)	Преимущества	Недостатки
Оксиды переходных металлов [19] [20, 21]	NaMeO ₂ (Me = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) (O3) Na _{2/3} Ni _{1/3} Mn _{2/3} O ₂ (P2)	Me=Cu: 140 мАч/г при 0,75 В Me=Ti: ≈150 мАч/г при 0,6– 1,6 В 158 мАч/г при напряжении 2– 4,5 В	<ul style="list-style-type: none"> • простой процесс синтеза; • высокая кристалличность; • высокая удельная плотность; • высокая плотность упаковки; 	<ul style="list-style-type: none"> • возможность образования нежелательных побочных продуктов из-за реакций с H₂O и CO₂ в воздухе; • слоистые материалы склонны к структурным изменениям;
Полианионные соединения [23]	Na ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	110 мАч/г при напряжении 2,6–3,6 В	<ul style="list-style-type: none"> • стабильная структура; • длительный срок службы; • высокие рабочие напряжения (3,4–3,8 В); 	<ul style="list-style-type: none"> • плохая электропроводность вследствие большого количества анионных групп; • высокая себестоимость;
Аналоги берлинской лазури [13, 24]	Na ₂ Fe ₂ (CN) ₆	160 мАч/г при напряжении 2,0 – 4,2 В	<ul style="list-style-type: none"> • низкая себестоимость; • высокая плотность энергии; • легко синтезировать; 	<ul style="list-style-type: none"> • следовые количества кристаллизационной воды приводят к замыканию или коррозии; • низкая плотность энергии;

(≈2,936 В по сравнению со стандартным водородным электродом) [16]. Существенные недостатки, связанные с большим ионным радиусом калия (0,138 нм), которые влияют на емкость, производительность, плотность энергии и цикл заряда/разряда, ограничивают их применение. В [17] проведен один из первых технико-экономических анализов, цель которого – оценить, могут ли K-ионные аккумуляторы конкурировать с Li- и Na-ионными с точки зрения производительности и стоимости. Сравнение технических характеристик КИА трех различных составов и ЛИА показывает, что первые достигают менее половины плотности энергии ЛИА состава никель-марганец-кобальтовый оксид 811 (NMC811)||Графит (G), что указывает на то, что в приложениях, где плотность энергии имеет решающее значение, таких как портативная электроника, КИА вряд ли когда-либо будут конкурировать. КИА с катодом из аналога берлинской лазури являются самыми дешевыми среди других известных составов. Однако производство K-ионных батарей все еще дороже, чем производство аналогичных ЛИА и НИА [17].

Принцип работы НИА и используемые катодные материалы

В основе работы Na-ионной батареи лежит обратимая электрохимическая реакция, в которой носителем заряда являются ионы Na⁺, изначально находящиеся в структуре материала катода (Рис. 1) [15]. В ходе заряда ионы Na⁺ удаляются из материала катода и через электролит внедряются в структуру анода. На аноде протекает реакция восстановления, а компенсация заряда на катоде происходит за счет реакции восстановления переходного металла, входящего в его структуру. Разрядка состоит из обратных процессов зарядки. Электролит подбирается с учетом материалов катода и анода, которые напрямую определяют общую производительность аккумулятора.

Оксиды переходных металлов являются одним из распространенных материалов катода благодаря большому количеству преимуществ (Таблица 1), связанных с особенностью их структуры. Однако из-за большого радиуса ионов Na⁺ возможно необратимое фазовое изменение в структуре при длительном периоде циклов заряда/разряда, что может приводить к снижению производительности батареи.

Слоистые оксиды классифицируют в соответствии с координационной средой ионов Na^+ и способом накопления кислорода: O3, P3, P2, O2 и др. [18] Перспективными материалами являются типы O3 и P2 [19-21]. Известно об использовании органических соединений в качестве катодных материалов, таких как 2D-органические материалы, в углеродный остов которых встроены гетероатомы бора, азота, серы или фосфора [22]. 2D-органические материалы имеют разные структурные размеры: 2D-полиароматические молекулы, 2D-ковалентные органические каркасы и 2D-полимерные наноленты [22]. Основные типы катодных материалов представлены в Таблице 1.

Электролиты

Важной частью конструкции любой батареи является электролит, выполняющий функцию среды для переноса заряда ионов, в то время как электроны проходят через внешнюю цепь. Одним из главных требований к составу электролита является его инертность, поскольку в электролит погружены восстанавливающие и окисляющие активные электроды, а также неактивные компоненты батареи. На практике инертность электролита НИА обеспечивается только кинетически за счет образования пассивного слоя на границе раздела электрод/электролит.

Взаимодействие электролита с электродами приводит к образованию различных интерфаз на обоих электродах, которые влияют на общую производительность системы батареи. Важным свойством таких слоев интерфаз является их стабильность и высокая ионная проводимость на обоих электродах.

Термическая стабильность, а именно низкая температура плавления и высокая температура кипения, является вторым важным свойством электролита, позволяющим расширить рабочий диапазон НИА. Электрохимическая стабильность электролита достигается за счет большого разделения высоких и низких начальных потенциалов разложения путем окисления и восстановления, что обеспечивает высокое напряжение элемента. Еще одним важным требованием к электролиту является высокая ионная проводимость, которая обеспечивает легкий транспорт Na^+ , при этом транспорт электронов должен отсутствовать. При производстве НИА предпочтительно использовать нетоксичные материалы и экологичные методы синтеза, что позволит снизить экологическую нагрузку на окружающую среду. Электролит для производства НИА должен быть сравним по себестоимости с такими для ЛИА, что является важной экономической составляющей.

Основными полярными системами растворителей, используемых в НИА, являются карбонаты и эфиры [25]. Среди органических

карбонатов стандартными растворителями для солей являются этиленкарбонат, пропиленкарбонат и их бинарные смеси, а также бинарные смеси этиленкарбоната с диэтилкарбонатом и диметилкарбонатом и другие сочетания. Растворы карбонатов в неводных органических растворителях обладают высокой диэлектрической проницаемостью, что говорит о высокой сольватирующей способности к большинству натриевых солей. В отличие от ЛИА, для НИА используются оптимизированные электролиты с меньшим содержанием ациклических карбонатов, что связано с более низкой растворимостью натриевых солей.

Энергия сольватации органических электролитов (эфиров) в большей степени зависит от сольватации Na^+ , поскольку анионы трудно сольватируются основаниями Льюиса. Сильные основания Льюиса, выступающие в роли растворителей НИА, оцениваются донорным числом (ДЧ) и имеют тенденцию к увеличению энергии сольватации [26]. Высокую сольватирующую способность проявляют такие эфиры, как диметилэтангликоль (DEGDME), диметоксиэтан (DME), диметилэтангликоль тетраэтилгликоля (TEGDME) благодаря своей высокой электронной донорности и дентатности, при этом значения диэлектрической постоянной ϵ невысоки. Растворители с высокими ϵ и ДЧ могут значительно увеличивать энергию сольватации, тем самым улучшая растворимость солей натрия в НИА.

В качестве солей НИА используют перхлорат (NaClO_4), гексафторфосфат (NaPF_6), бистрифторсульфонимид натрия ($\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, NaTFSI), дифтор(оксалато)борат натрия (NaDFOB) и другие соли в указанных ранее растворителях.

Долгосрочность работы НИА зависит от обратимости цикла заряда/разряда ячеек, а электрохимическая стабильность электролитов является основным условием сохранения этой обратимости. Ранее было показано [27], что электрохимическое разложение электролитов во многом зависит от электронной структуры компонентов электролита. Теория пограничных молекулярных орбиталей в настоящее время используется для расчета энергии самой низкой незанятой молекулярной орбитали (LUMO) и самой высокой занятой молекулярной орбитали (HOMO) [27]. Уровень энергии LUMO представляет собой способность принимать электроны, в то время как уровень энергии HOMO показывает способность отдавать электроны [28]. Более низкий уровень энергии LUMO указывает на то, что компоненты электролита легче получают электроны, при этом происходит восстановительное разложение на аноде, а более высокий уровень энергии HOMO означает, что компоненты электролита легче теряют электроны, при этом на катоде

Таблица 2. Сплавы и композиты системы Sn – P, используемые в качестве материалов анодов Na⁺-ионных батарей.

Table 2. Alloys and composites of the Sn–P system used as anode materials for SIB.

Соединение Sn-P	Структура	Кулоновская эффективность, %	Производительность	Получение материала анода	Электролит
Sn ₄ P ₃	Метод шарового измельчения				
	Sn ₄ P ₃ [33]	-	718 (100, 0.15 C)	Получение Sn ₄ P ₃ механическим шаровым измельчением из Sn и порошкообразного красного P	NaClO ₄ /этиленкарбонат/диэтилкарбонат/фторэтиленкарбонат
	Sn ₄ P ₃ -HC [34]	69.47% (0.1 A/г)	355/312 (400, 1 A/г)	Композиты Sn ₄ P ₃ @HC были получены путем шарового измельчения Sn ₄ P ₃ и HC (8:2) в атмосфере Ar	NaClO ₄ /этиленкарбонат/диэтилкарбонат/фторэтиленкарбонат
	Метод химического осаждения из паровой фазы (CVD)				
	Тонкие пленки Sn ₄ P ₃ [35]	-	-	Химическое осаждение паров при атмосферном давлении (APCVD) тонких пленок фосфида олова на стеклянных подложках в результате реакции SnCl ₄ или SnBr ₄ с R _x PH _{3-x} (R = C ₆ H ₅ ^{hex} или фенил) при 773–873 K	-
	Высокотемпературный синтез				
	Sn ₄ P ₃ (не использовался в качестве материала анода) [36]	-	-	Синтез Sn ₄ P ₃ при температуре более 823 K	-
	Гидротермальный и сольвотермический методы				
	Sn/Sn ₄ P ₃ @MXene [31, 32]	до 93.7%	143,1 мАч/г (2 A/г) и 127,8 мАч/г (5 A/г) после 1000 циклов	Sn/Sn ₄ P ₃ @MXene синтезирован в 3 этапа: синтез Ti ₃ C ₂ T _x (T _x представляет –OH и –F); гидротермальный синтез SnO ₂ /MXene; получение Sn/Sn ₄ P ₃ @MXene, где Sn и Sn ₄ P ₃ наноразмерные частицы	NaPO ₃ /этиленкарбонат/диэтилкарбонат/фторэтиленкарбонат
	Sn ₄ P ₃ -rGO [37]	до 96%	301 мАч/г после 2500 циклов при плотности тока 2000 мА/ч	Сольвотермический метод получения из красного фосфора и этаноламина в качестве растворителя, гибридных материалов на основе восстановленного оксида графена и Sn ₄ P ₃	-

Продолжение таблицы 2.

Continuation of table 2

Соединение Sn-P	Структура	Кулоновская эффективность, %	Производительность	Получение материала анода	
Sn ₄ P ₃	Многослойная оболочка Sn ₄ P ₃ [38]	64.2% (0.05 А/г)	770/738 (50, 0.05 А/г)	Многослойные наносферы (NS) Sn ₄ P ₃ синтезированы методом сольвотермического фосфидирования на основе раствора белого фосфора с использованием коммерчески доступных NS Sn	NaClO ₄ /пропиленкарбонат/фторэтиленкарбонат
	Композит по типу «желток-оболочка» Sn ₄ P ₃ -C [10]	-	360 мАч/г при 1.5С после 400 циклов	Сольвотермический способ получения с использованием наносферы Sn@C из «желточной скорлупы» в качестве прекурсоров и красный P, а также этилендиамин в качестве растворителя	NaClO ₄ /пропиленкарбонат / фторэтиленкарбонат
Метод фосфорилирования					
	Композит микросфера по типу «желток-оболочка» Sn ₄ P ₃ -C аэрогель [40]	близка к 100%	413 (300, 0.2 А/г)	Низкотемпературное фосфорилирование с использованием SnO ₂ @C в качестве прекурсора для получения микросферических частиц Sn ₄ P ₃ , инкапсулированных в полые углеродные сферы (Sn ₄ P ₃ @C) из композитов	NaClO ₄ /этиленкарбонат/диэтилкарбонат/фторэтиленкарбонат
	Sn ₄ P ₃ -C [41]	63.7% (0.1 А/г)	726/368 (500, 2 А/г)	Наночастицы Sn@C преобразованы в нанокубики Sn ₄ P ₃ @C в процессе реакции фосфоризации из низкотемпературного раствора	NaClO ₄ /пропиленкарбонат / фторэтиленкарбонат
	Sn ₄ P ₃ /восстановленный оксид графена (RGO) [42]	до 46 %	362 мАч/г после 1500 циклов при плотности тока 1,0 А/г	Sn ₄ P ₃ /восстановленный оксид графена (RGO) получен путем химического превращения Sn/RGO в фосфоризирующем растворе. Наночастицы Sn ₄ P ₃ со средним размером 6 нм равномерно наносят на наноллисты RGO, образуя трехмерные мезопористые архитектурные структуры	NaClO ₄ /этиленкарбонат/диэтилкарбонат/фторэтиленкарбонат
	Система «желток-оболочка» SnP _{0,94} /Sn ₄ P ₃ -графен [43]	-	206,6 мАч/г после 300 циклов при плотности 1,0 А/г	Многофазная система с наноструктурой «желток-оболочка» (SnP _{0,94} и Sn ₄ P ₃), которая инкапсулируется графеном посредством одностадийной карбонизации и фосфоризации из прекурсора Sn ₆ O ₄ (OH) ₄ /NG	-
Другие методы синтеза					
	Sn ₄ P ₃ @CNF [44]	до 63.31%	297,6 мАч/г при 1 А/г после 1750 циклов; 250,6 мАч/г при 2 А /г после 4700 циклов	Трехэтапный синтез in-situ нано-Sn ₄ P ₃ , внедренного в азотистую углеродную матрицу	NaClO ₄ /этиленкарбонат/диэтилкарбонат/фторэтиленкарбонат

Продолжение таблицы 2.
Continuation of table 2

Соединение Sn-P	Структура	Кулоновская эффективность, %	Производительность	Получение материала анода	
SnP ₃	Метод шарового измельчения				
	SnP ₃ /C [12]	до 100%	150 мАч/г после 150 циклов	Изготовление материала методом шарового измельчения (Sn:P):C в соотношении 8:2. Соотношение Sn:P 1:3. В процессе шарового измельчения пластинчатые частицы углерода плотно связываются с наночастицами SnP ₃	NaClO ₄ /этиленкарбонат/диэтилкарбонат; NaClO ₄ /этиленкарбонат/диэтилкарбонат/фторэтиленкарбонат
	Другие методы синтеза				
	SnP ₃ @HC-γ [45]	88%	430 мАч/г после 400 циклов при плотности 1,0 А/г	Метод «самолегирования» твердого углерода гамма-излучением с целью изменения структуры C и ускорения химических реакций на его поверхности. Далее модифицированным углеродом покрывают SnP ₃	NaClO ₄ /этиленкарбонат/диэтилкарбонат/фторэтиленкарбонат
SnP	Метод шарового измельчения с последующей химической реакцией				
	SnP [13]	до 99%	600 мАч/г после 200 циклов при плотности тока 100 мА/г	Синтез нанокристаллов SnP в результате реакции гексаметилфосфортриамида (НМРТ) и фосфоната олова, полученного из оксалата олова и длинноцепочечной фосфоновой кислоты. Нанокристаллы SnP далее смешаны с углеродом и использованы в качестве материала анода НИА	Бис(1)(фторсульфонил)имид натрия в диметиле эфира

происходит окисление. Для эфирных (DME, DEGDMЕ и TEGDMЕ) и карбонатных растворителей (EC, PC и DEC) уже рассчитаны энергии HOMO и LUMO [29], что позволяет более полно подойти к выбору растворителя в зависимости от его электронной структуры.

Анодные материалы Na-ионных батарей

Анодные материалы НИА можно классифицировать по типу электрохимической реакции, проходящей в результате процесса заряда/разряда: реакции интеркаляции (имеют меньшую емкость, но больший срок службы), конверсионной реакции и реакции образования сплава (легированные и преобразованные материалы имеют высокую емкость). Вторая классификация основывается на химическом составе анода. В настоящее время наиболее распространенными являются аноды на основе углерода: углеродные наноматериалы (графен и углеродные нанотрубки) и аморфный углерод

[24]. Широко известны материалы из титана – титанаты, диапазон емкости которых составляет 110 – 180 мАч/г [24]. Еще один тип – сплавы, в состав которых входит фосфор и один из металлов: олово, сурьма, германий, железо, кобальт, никель, ванадий, молибден и цинк [30]. Такие сплавы используются в составе композита с углеродом разной степени структурированности, например, Sn₄P₃ – C. Сочетание фосфидов олова с материалами на основе углерода повышает электронную проводимость и уменьшает расширение объема электродов, но не решает проблему медленной кинетики электрохимической реакции и обратимости. Создание подобных гибридных систем анодов с углеродом обеспечивает синергетические эффекты увеличения скорости диффузии ионов, стабилизации структуры и повышения обратимости электрохимической реакции.

Особое внимание привлекает новый представитель 2D материалов MXenes, характеризующийся высокой металлической проводимостью, возможностью модификации самого материала и контролируемым межслоевым пространством [31, 32]. Нелегированное межслоевое пространство MXenes препятствует доступу ионов, что приводит к низкой обратимой емкости и ограничениям их применения в НИА. Изменение структуры межслоевого пространства, а именно катионное легирование, нанесение углеродного покрытия или увеличение пористости структуры позволяет открыть дополнительные активные центры для Na^+ . Данные стратегии изменения MXenes позволяют увеличить только емкость и срок службы, но не перенос ионов Na^+ при высоких скоростях. Для решения последней проблемы предложено использовать один или несколько вторичных материалов с высокой теоретической удельной емкостью (например, фосфиды олова), которые однородно распределены на поверхности наноллистов MXene. Для обеспечения лучшей проводимости перпендикулярно плоскостям MXene используют металлическое олово [31].

Особый интерес представляет рассмотрение материалов анодов НИА с точки зрения их получения. Так, основными методами получения фосфидов олова в качестве материалов НИА являются методы шарового измельчения [33, 34], химическое осаждение из паровой фазы (CVD) [35], высокотемпературный синтез [36], гидротермальный и сольвотермический [10, 31, 32, 37, 38]. В Таблице 2 показаны анодные материалы системы Sn-P, как индивидуальных сплавов, так и композитов в сочетании с углеродом различной степени структурированности, а также в зависимости от метода получения. В настоящем обзоре мы не приводим стратегии получения композитов фосфидов олова с углеродом, т. к. это было приведено ранее в [39].

Гидротермальный сольвотермический метод считается одним из удобных лабораторных методов синтеза при низких температурах и простых стадиях реакции. Однако недостатком этого метода является неоднородная морфология синтетических наночастиц разного размера, а также невозможность реализации масштабов производства. Механическое шаровое измельчение как метод получения фосфидов

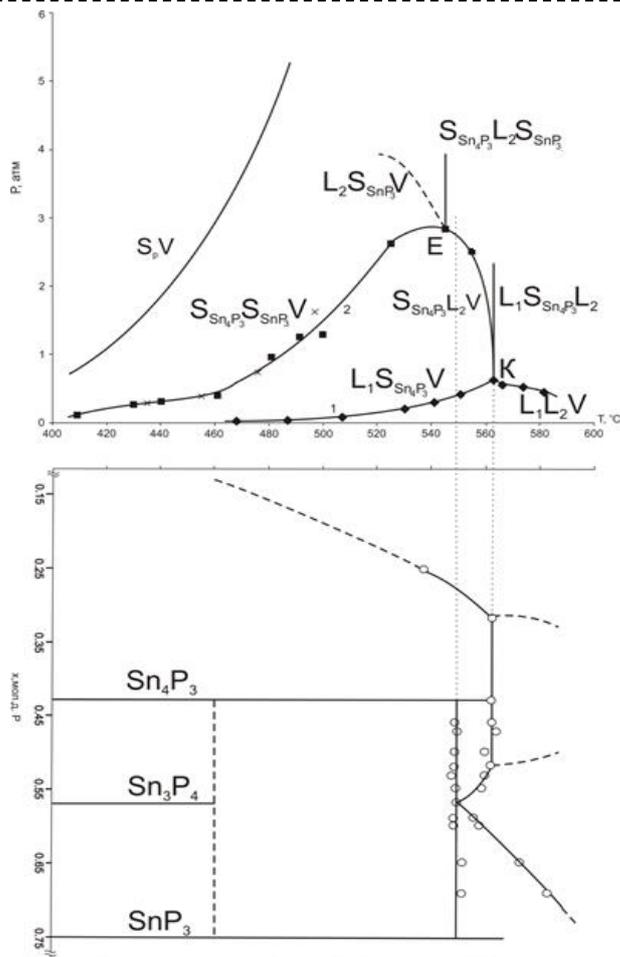


Рис. 2. Фрагмент P-T-x диаграммы системы Sn-P [46, 47]
 Fig. 2. Fragment of the P-T-x diagram of the Sn-P system [46, 47]

олова запускает химические реакции, а также позволяет изменять структуру и свойства материалов. Очевидно, что это может снизить энергию активации реакции, уменьшить размер зерен, значительно повысить активность порошкообразных реагентов и оптимизировать распределение частиц, что представляет собой энергосберегающий и эффективный способ приготовления материала анода.

Процесс химического осаждения из газовой фазы (CVD) заключается в осаждении твердых частиц газообразными веществами путем химических реакций и реакций переноса в твердом состоянии.

Фазовая диаграмма системы Sn-P

Соединения класса $A^{IV}B^V$ обладают анизотропными электрофизическими свойствами

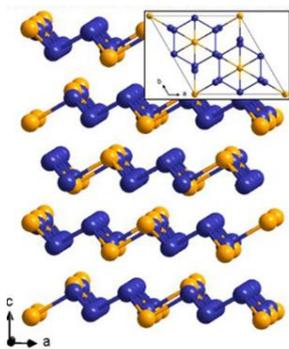


Рис. 3. Кристаллическая структура SnP_3 .

Синие и оранжевые шары представляют атомы P и Sn соответственно [55, 56]

Fig. 3. Crystal structure of SnP_3 . Blue and orange balls represent P and Sn atoms, respectively [55, 56]

благодаря низкосимметричной структуре кристаллической решетки. Внедрение ионов и молекул в межслоевое пространство таких слоистых структур позволяет рассматривать их в качестве материалов анодов ЛИА и НИА. Изучение возможности использования фосфидов олова в качестве анодов НИА должно быть основано на знании фазовых равновесий в системе олово-фосфор, что позволит с качественной точностью подойти к выбору материала анода аккумулятора. Впервые фосфиды олова Sn_4P_3 , Sn_3P_4 , SnP и SnP_3 стали известны благодаря исследованиям фазовых равновесий в бинарной системе Sn-P, причем Sn_4P_3 , Sn_3P_4 и SnP_3 являются устойчивыми фазами.

В последних исследованиях [46-49] было показано, что Sn_4P_3 разлагается синтетически при 836 K, при этом синтетическая горизонталь определяется до 52 мол.% по результатам данных ДТА, РФА, РЭМ, ЛРСМА и оптико-тензиметрическим методом [50]. Установлено существование эвтектического равновесия при 824 K: $Sn_4P_3 + SnP_3 \leftrightarrow L$, а также перитектического равновесия, в результате

которого образуется соединение Sn_3P_4 по схеме: $Sn_3P_4 \leftrightarrow Sn_4P_3 + SnP_3$ (Рис. 2). Методами ДТА и РФА образцов системы Sn-P исследована область высоких концентраций фосфора (более 70 мол.%) [39, 40]. В области более 70 мол.% P установлено существование расслоения (бинодаль на T-x-диаграмме Sn-P) при температуре выше 875 K [51, 52].

Фаза SnP была исследована в нескольких работах [53,54]: авторы [53] определяют SnP как тригональную с параметрами элементарной ячейки $a=0,878$ и $c=0,598$ нм, а в [54] по результатам РФА установлена гексагональная структура с параметрами элементарной ячейки $a=0,43922$ и $c=0,6060$ нм. Данные расхождения в результатах можно объяснить метастабильностью SnP, что обусловлено большой энергией нуклеации монофосфида олова по сравнению с соседними фазами [54].

Трифосфид олова SnP_3 имеет ромбоэдрическую кристаллическую структуру с параметрами ячейки $a=0,73785$ нм и $c=1,05125$ нм. SnP_3 имеет слоистую структуру, состоящую из гофрированных слоев, уложенных вдоль оси c (рисунок 3) со слабыми Ван-дер-Ваальсовыми связями, образуя складчатую структуру из колец P6 [55, 56]. Исследование свойств SnP_3 показывает, что данный фосфид обладает полезными полупроводниковыми и механическими свойствами, а также каталитической активностью [57, 58]. SnP_3 , благодаря наибольшему содержанию фосфора в отличие от других фосфидов, демонстрирует высокую теоретическую емкость по массе (1616 мА·ч/г) и наибольшую стабильность за счет механизма самовосстановления [12].

Технико-экономическое обоснование

Технико-экономический анализ (ТЕА) играет важную роль при внедрении новой технологии и всегда опирается на оценку технических характеристик и экономических показателей. К основным рассматриваемым техническим и экономическим параметрам НИА, определяющим стоимость и дальнейшую перспективу производства, относят: номинальное напряжение элемента, номинальную емкость, срок службы (при максимальном разряде), срок службы в режиме подзарядки, сроки замены, эффективность цикла, стоимость замены и другие эксплуатационные расходы [16]. Очевидно, что если указанные эксплуатационные расходы будут больше, чем доход за каждый год использования новой технологии, то такая технология не является прибыльной. Помимо оценки указанных показателей часто учитывается характер воздействия на окружающую среду. Известен ряд программ, помогающих анализировать целесообразность реализации проекта и оптимизировать энергетические системы с предварительным выбором необходимых

характеристик пользователя, например: TRNSYS, EnergyPro, HOMER, SAM, DER-CAM, RETScreen, iHOGA, ficus и REopt [59].

Одним из важных экономических параметров ТЕА для НИА является широкая распространенность низкая стоимость соединений натрия. Техническую целесообразность создания НИА можно

соответствующим снижением стоимости батареи примерно на 3%.

в) использование в качестве материала анода НИА твердого углерода [61]. В последних исследованиях твердый углерод рассматривают в качестве анода НИА, однако известно о его низкой реакционной способности с натрием и низкой удельной плотности в сравнении с

Таблица 3. Обзор результатов ТЕА натрий-ионных батарей по сравнению с ЛИА

Table 3. Overview of TEA results for sodium-ion batteries compared to LIBs

Объект(ы) исследования	Стоимость производства НИА	Примечание	ЛИА
НИА Faradion [63]	менее 150 долларов США кВт·ч	Анализ стоимости проведен с помощью программы BatPaC	-
НИА [64]	стоимость производства катода НИА, не содержащего Со на 40-60% дешевле, чем производство катода ЛИА LiCoO ₂ /графит (который, по их расчетам, составляет 99 долларов за кВт*ч).	Анализ НИА с различными химическими составами катодов,	ЛИА с катодом LiCoO ₂ /графит
Оксидные ячейки НИА [65]	223,4 €/кВт·ч	Анализ стоимости проведен с помощью программы BatPaC, цилиндрическая модель с 18 650 ячейками	литий-железо-фосфатная батарея стоимостью 229 €/кВт·ч и 168.5 €/кВт·ч для LIB типа литий-никель-марганец-кобальт-оксид

Таблица 4. Стоимость металлов для производства НИА и ЛИА согласно lme.com (дата обращения 25.01.2025)

Table 4. Cost of metals for the production of NIB and LIB according to lme.com (date of access 01/25/2025)

Металл и соединения	Стоимость в долларах США за тонну
Алюминий	2641,00
Медь	9276,00
Никель	15668,00
Кобальт	21517,12
Молибден	20,57
Гидроксид лития	10025,00

рассматривать с нескольких сторон:

а) принципы работы и основные технологические процессы производства ЛИА и НИА схожи, поэтому большая часть оборудования совместима и не требует крупных инвестиций;

б) снижения стоимости материалов НИА можно добиться за счет использования вместо меди недорогой алюминиевой фольги, которая используется в качестве токосъемника как для положительных, так и для отрицательных электродов НИА [60]. Использование алюминия как материала токосъемника может решить проблему сильного разряда в органических растворах и снизить общий вес батареи [61]. По данным [62], замена медной фольги на алюминиевую в ЛИА приведет к снижению стоимости материала ячейки примерно на 9% с

графитом, используемым в ЛИА [61]. В [61] показывают, что цены на коммерческий твердый углерод высоки, что обусловлено высокой стоимостью прекурсоров. В настоящее время рассматриваются технологии низкочастотного и высокопроизводительного синтеза твердого углерода из дешевых прекурсоров, например, целлюлозы, стеблей кукурузы, фенольной смолы. Учитывая приведенные данные, становится актуальным вопрос об использовании фосфидов олова в качестве анодов НИА.

г) хотя показатели безопасности НИА выше, чем у ЛИА, тем не менее, следует учитывать возможность использования НИА густонаселенных районах, где необходимо минимизировать риски перегрева батареи и, как следствие, возможного взрыва и пожара. Для достижения этой цели следует использовать в

технологии НИА негорючие твердые электролиты [60].

Расчет стоимости производства НИА должен быть выполнен для заранее заданной ячейки батареи с определенным кВт·ч. Подробный анализ стоимости с использованием модели BatPaC был проведен для Faradion и предполагает, что материальные затраты в масштабах производства будут менее 150 долларов США кВт·ч, что делает производство НИА конкурентоспособной технологией [63]. Сравнительный анализ химических составов катодов НИА был проведен в исследовании [64], где показано, что снижения стоимости можно добиться за счет сведения к минимуму использование Co и Ni в их составе (Таблица 3). Необходимо отметить, что при этом достигается сведение к минимуму пагубного воздействия на окружающую среду.

Одним из основных факторов, влияющих на производство НИА, является изменение цен на ресурсы. По результатам обзора работ [63–65] главной составляющей стоимости НИА является цена графита/твердого углерода, входящего в состав анода. Катодные материалы, кобальт и никель, также являются сильно зависимыми от колебаний цен. Литий и медь, которые оказывают более сильное влияние на конечную цену элемента, имеют сравнительно стабильные цены за последние 10 лет, однако повышенный спрос на эти металлы способствует и повышению их стоимости. Актуальные цены на металлы для производства ЛИА и НИА согласно сайту lme.com Лондонской биржи металлов приведены в Таблице 4:

Высокая зависимость фактической цены никель-марганец-кобальтового элемента (NMC) от текущих рыночных цен на никель и в значительной степени рыночных цен на кобальт производит значительную неопределенность для будущих прогнозов цен. Поскольку эта ситуация также влияет на НИА из-за высокого содержания никеля в катоде, альтернативные безникелевые химические составы катодов НИА могут стать актуальным решением.

В настоящее время прямое сравнение экономической эффективности ЛИА и НИА невозможно, поскольку НИА не производятся в сопоставимых масштабах с ЛИА. Коммерциализация и производство этих систем все еще находится на очень ранней стадии по сравнению с ЛИА, в настоящее время в мире существует несколько компаний, разрабатывающих коммерческие НИА для некоторых узкоспециализированных приложений.

Выводы (Conclusion)

Настоящий обзор не охватывает то имеющееся большое количество работ по

технологиям НИА, которые известны в настоящее время. За рамками данной работы остались особенности применения в качестве анодных материалов других соединений, например, композитных материалов с углеродом и т. д. Нашей целью стало обсудить возможность применения фосфидов олова в качестве материалов анодов НИА, если известно, что данные соединения обладают хорошими электрофизическими и термоэлектрическими свойствами. Технико-экономический анализ показывает, что производство НИА в широких масштабах вполне станет выгодным, однако в литературе не приведен ни один ТЕА для НИА с анодом из какого-либо фосфида олова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu F. [et al.] Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries // *Chemical Society Reviews*. 2020. V. 49. № 5. Pp. 1569–1614. DOI: 10.1039/c7cs00863e.
2. Wang W. [et al.] Improving the cycling stability of Sn₄P₃ anode for sodium-ion battery // *Journal of Power Sources*. 2017. V. 364. Pp. 420–425. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.08.06.
3. Li B. [et al.] Metastable trigonal SnP: A promising anode material for potassium-ion battery // *Carbon*. 2020. V. 168. Pp. 468–474. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.03.048.
4. Yu T. [et al.] The research and industrialization progress and prospects of sodium ion battery // *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. V. 958. P. 170486. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.170486.
5. Zhao X. [et al.] Phosphorus-rich tin phosphide-carbon nanotubes composite as a high-performance anode for potassium ion batteries // *Composites Communications*. 2021. V. 28. P. 100938. DOI: 10.1016/j.coco.2021.100938.
6. Wu X. [et al.] Tin-based anode materials for stable sodium storage: progress and perspective // *Advanced Materials*. 2022. V. 34. № 7. P. 2106895. DOI: 10.1002/adma.202106895.
7. Kovnir K. A. [et al.] A facile high-yield solvothermal route to tin phosphide Sn₄P₃ // *Journal of Solid State Chemistry*. 2006. V. 179. № 12. Pp. 3756–3762. DOI: 10.1016/j.jssc.2006.08.012.
8. Hao Y. [et al.] Design of phosphide anodes harvesting superior sodium storage: progress, challenges, and perspectives // *Advanced Functional Materials*. 2023. V. 33. № 13. P. 2212692. DOI: 10.1002/adfm.202212692.
9. Saddique J. [et al.] Sn₄P₃-induced crystalline/amorphous composite structures for enhanced sodium-ion battery anodes // *Journal of Materials Science & Technology*. 2020. V. 55. Pp. 73–80. DOI: 10.1016/j.jmst.2019.05.032.
10. Liu J. [et al.] Uniform yolk-shell Sn₄P₃@C nanospheres as high-capacity and cycle-stable anode materials for sodium-ion batteries // *Energy & Environmental Science*. 2015. V. 8. № 12. Pp. 353–

358. DOI: 10.1039/c5ee02074c.

11. Chang G. [et al.] A Review of Phosphorus and Phosphides as Anode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries // *Journal of Materials Chemistry A*. 2020. DOI: 10.1039/c9ta12169b.

12. Fan X. [et al.] Superior Stable Self-Healing SnP₃ Anode for Sodium-Ion Batteries // *Advanced Energy Materials*. 2015. V. 5. № 18. P. 1500174. DOI: 10.1002/aenm.201500174.

13. Liu J. [et al.] SnP nanocrystals as anode materials for Na-ion batteries // *Journal of Materials Chemistry A*. 2018. V. 6. № 23. Pp. 10958–10966. DOI: 10.1039/c8ta01492b.

14. Ells A. W. [et al.] Phase Transformations and Phase Segregation during Potassiation of Sn_xP_y Anodes // *Chemistry of Materials*. 2022. V. 34. № 16. Pp. 7460–7467. DOI: 10.1021/acs.chemmater.2c01570.

15. Kubota K. [et al.] Practical issues and future perspective for Na-ion batteries // *Journal of The Electrochemical Society*. 2015. V. 162. № 14. P. A2538. DOI: 10.1149/2.0151514jes.

16. Pramudita J. C. [et al.] An initial review of the status of electrode materials for potassium-ion batteries // *Advanced energy materials*. 2017. V. 7. № 24. P. 1602911. DOI: 10.1002/aenm.201602911.

17. Dhir S. [et al.] Outlook on K-ion batteries // *Chem*. 2020. V. 6. № 10. Pp. 2442–2460. DOI: 10.1016/j.chempr.2020.08.

18. Delmas C. [et al.] Structural classification and properties of the layered oxides // *Physica B+C*. 1980. V. 99. № 1–4. Pp. 81–85. DOI: 10.1016/0378-4363(80)90214-4.

19. Kubota K. [et al.] Electrochemistry and solid-state chemistry of NaMeO₂ (Me= 3d transition metals) // *Advanced Energy Materials*. 2018. V. 8. № 17. P. 1703415. DOI: 10.1002/aenm.201703415.

20. Liu G. [et al.] Synthesis and electrochemical properties of P2-Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O₂ // *Ionics*. 2015. V. 21. Pp. 1011–1016. DOI: 10.1007/s11581-014-1249-2.

21. Zhang J. [et al.] Comprehensive review of P2-type Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O₂, a potential cathode for practical application of Na-ion batteries // *ACS applied materials & interfaces*. 2019. V. 11. № 25. Pp. 22051–22066. DOI: 10.1021/acsami.9b03937.

22. Zhang C. [et al.] Two-dimensional organic cathode materials for alkali-metal-ion batteries // *Journal of energy chemistry*. 2018. V. 27. № 1. Pp. 86–98. DOI: 10.1016/J.JEACHEM.2017.11.008.

23. Rao X. [et al.] A superior Na₃V₂ (PO₄)₃-based cathode enhanced by Nb-doping for high-performance sodium-ion battery // *APL Materials*. 2022. V. 10. № 1. DOI: 10.1063/5.0074325.

24. Yu T. [et al.] The research and industrialization progress and prospects of sodium ion battery // *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. V. 958. P. 170486. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.170486.

25. Li C. [et al.] Nonaqueous Liquid Electrolytes for Sodium-Ion Batteries: Fundamentals, Progress

and Perspectives // *Advanced Energy Materials*. 2023. V. 13. № 40. P. 2301758. DOI: 10.1002/AENM.202301758.

26. Yao Y. X. [et al.] Regulating interfacial chemistry in lithium-ion batteries by a weakly solvating electrolyte // *Angewandte Chemie International Edition*. 2021. V. 60. № 8. Pp. 4090–4097. DOI: 10.1002/anie.202011482.

27. Peljo P., Girault H. H. Electrochemical potential window of battery electrolytes: the HOMO–LUMO misconception // *Energy & Environmental Science*. 2018. V. 11. № 9. Pp. 2306–2309. DOI: 10.1039/C8EE01286E.

28. Hou S. E. [et al.] Defective Ni perovskites as cathode materials in intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: a structure–properties correlation // *Chemistry of Materials*. 2010. V. 22. № 3. Pp. 1071–1079. DOI: 10.1021/cm9020518.

29. Xu Z. L. [et al.] Engineering solid electrolyte interphase for pseudocapacitive anatase TiO₂ anodes in sodium-ion batteries // *Advanced Functional Materials*. 2018. V. 28. № 29. P. 1802099. DOI: 10.1002/adfm.201802099.

30. Wang L. [et al.] Metal Phosphide Anodes in Sodium-Ion Batteries: Latest Applications and Progress // *Small*. 2024. P. 2310426. DOI: 10.1002/smll.202310426.

31. Fan W. [et al.] Rational design of conductive MXenes-based networks by Sn and Sn₄P₃ nanoparticles for durable sodium-ion battery // *Journal of Power Sources*. 2023. V. 562. P. 232750. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2023.232750.

32. Wu C. F. [et al.] Novel in-situ encapsulation of tin phosphide particles in MXene conductive networks as anode materials of the durable sodium-ion battery // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2024. V. 675. Pp. 792–805. DOI: 10.1016/j.jcis.2024.07.070.

33. Kim Y. [et al.] Tin phosphide as a promising anode material for Na-ion batteries // *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*. 2014. V. 26. № 24. Pp. 4139–4144. DOI: 10.1002/adma.201305638.

34. Wang Y. [et al.] Self-healing Sn₄P₃@ Hard carbon Co-storage anode for sodium-ion batteries // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. V. 851. P. 156746. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156746.

35. Binions R. [et al.] Tin phosphide coatings from the atmospheric pressure chemical vapour deposition of SnX₄ (X= Cl or Br) and PR_xH_{3–x} (R= Cyc^{hex} or phenyl) // *Polyhedron*. 2002. V. 21. № 19. Pp. 1943–1947. DOI: 10.1016/S0277-5387(02)01081-1.

36. Kuz'ma Y. B. [et al.] Refined crystal structure of Sn₄P₃ // *Inorganic materials*. 1999. V. 35. № 1. Pp. 10–11.

37. Liu W. [et al.] One-step solvothermal route to Sn₄P₃-reduced graphene oxide nanohybrids as cycle-stable anode materials for sodium-ion batteries // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021. V. 13. № 10. Pp. 12016–12024. DOI: 10.1021/acsami.0c23052.

38. Huang S. [et al.] Multi-shell tin phosphide nanospheres as high performance anode material for a sodium ion battery // *Sustainable Energy & Fuels*. 2017. V. 1. № 9. Pp. 1944–1949. DOI: 10.1039/C7SE00355B.
39. Sun S. [et al.] Application and prospective of Sn-P based anodes for alkali-ion batteries // *Energy Storage Materials*. 2021. V. 40. Pp. 292–311. DOI: 10.1016/j.ensm.2021.05.021.
40. Pan E. [et al.] Conformal hollow carbon sphere coated on Sn₄P₃ microspheres as high-rate and cycle-stable anode materials with superior sodium storage capability // *ACS Applied Energy Materials*. 2019. V. 2. № 3. Pp. 1756–1764. DOI: 10.1021/acsaem.8b01885.
41. Ma L. [et al.] Engineering tin phosphides@ carbon yolk-shell nanocube structures as a highly stable anode material for sodium-ion batteries // *Journal of Materials Chemistry A*. 2017. V. 5. № 32. Pp. 16994–17000. DOI: 10.1039/C7TA04900E.
42. Li Q. [et al.] Low-Temperature Solution-Based Phosphorization Reaction Route to Sn₄P₃/Reduced Graphene Oxide Nanohybrids as Anodes for Sodium Ion Batteries // *Advanced Energy Materials*. 2016. V. 6. № 15. P. 1600376. DOI: 10.1002/aenm.201600376.
43. Kong Z. [et al.] Yolk-shell tin phosphides composites as superior reversibility and stability anodes for lithium/sodium ion batteries // *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. V. 930. P. 167328. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.167328.
44. Zeng T. [et al.] Nano Sn₄P₃ embedded in nitrogenous carbon matrix as the anode of sodium ion battery for enhanced cyclability // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. V. 874. P. 159944. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.159944.
45. Li N. [et al.] “Self-doping” defect engineering in SnP₃@ gamma-irradiated hard carbon anode for rechargeable sodium storage // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2021. V. 592. P. 279–290. DOI: 10.1016/j.jcis.2021.02.060.
46. Семенова Г. В. [и др.] Т-х диаграмма системы Sn–P // Тезисы XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Екатеринбург. В 5 т. Т. 1. Фундаментальные проблемы химической науки: Екатеринбург, 2016.
47. Проскурина Е. Ю. [и др.] Р-Т-х диаграмма системы Sn–P // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т. 17. № 4. С. 498–509.
48. Сушкова Т. П. [и др.] Промежуточные фазы в системе Sn–P // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т.16. № 1. С. 210–214.
49. Проскурина Е. Ю. Фазовые равновесия в системах Sn – P, Sn – As – P, Sn – As – Ge: дисс. канд. хим. наук. Воронеж, 2016. 156 с.
50. Zavrzhnov A. Y. [et al.] Phase diagram of the Sn–P system // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018. V. 134. № 1. Pp. 475–481.
51. Sheveljuhina A. V. [et al.] Phase diagram of the Sn-P system at concentration of phosphorus over 70 mol.% // XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2020), 6th July, 2020. Moscow, 2020. P. 194 (ISBN 978-5-00171-240-4).
52. Шевелюхина А. В. [и др.] Тройная система Sn-P-As // Тезисы 13-го симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение». Новосибирск, 2020. С. 185.
53. Katz G. [et al.] Crystallographic data for tin monophosphide // *Acta Crystallographica*. 1957. V. 10. № 9. Pp. 607–607. DOI: 10.1107/S0365110X57002170.
54. Gullman J. The crystal structure of SnP // *Journal of solid state chemistry*. 1990. V. 87. № 1. Pp. 202–207. DOI: 10.1016/0022-4596(90)90083-A.
55. Li Q. [et al.] Advances in metal phosphides for sodium-ion batteries // *SusMat*. 2021. V. 1. № 3. Pp. 359–392. DOI: 10.1002/sus2.19.
56. Feng L. P. [et al.] Novel two-dimensional semiconductor SnP₃ with high carrier mobility, good light absorption, and strong interlayer quantum confinement // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2018. V. 122. № 42. Pp. 24359–24367. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b06211.
57. Guo S. [et al.] Mechanistic understanding of two-dimensional phosphorus, arsenic, and antimony high-capacity anodes for fast-charging lithium/sodium ion batteries // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2018. V. 122. № 51. Pp. 29559–29566. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b08824.
58. Ghosh B. [et al.] SnP₃: a previously unexplored two-dimensional material // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2018. V. 122. № 31. Pp. 18185–18191. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b06668.
59. Ogunmodede O. [et al.] Optimizing design and dispatch of a renewable energy system // *Applied Energy*. 2021. V. 287. P. 116527. DOI: 10.1016/j.apenergy.2021.116527.
60. Zhang P. [et al.] Technology feasibility and economic analysis of Na-ion battery energy storage // *Energy Storage Science and Technology*. 2022. V. 11. № 6. P. 1892. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2022.0066.
61. Ferraro M., Tumminia G. Techno-economics Analysis on Sodium-Ion Batteries: Overview and Prospective // *Emerging Battery Technologies to Boost the Clean Energy Transition*. 2024. P. 259. DOI: 10.1007/978-3-031-48359-2_14.
62. Vaalma C. [et al.] A cost and resource analysis of sodium-ion batteries // *Nature reviews materials*. 2018. V. 3. № 4. Pp. 1–11. DOI: 10.1038/natrevmats201813.
63. Bauer A. [et al.] The scale-up and commercialization of nonaqueous Na-ion battery technologies // *Advanced Energy Materials*. 2018. V. 8. № 17. P. 1702869. DOI: 10.1002/aenm.201702869.
64. Hirsh H. S. [et al.] Sodium-ion batteries paving the way for grid energy storage // *Advanced*

Energy Materials. 2020. V. 10. № 32. P. 2001274.
DOI: 10.1002/aenm.202001274.

65. Peters J. F. [et al.] Exploring the economic

potential of sodium-ion batteries // Batteries. 2019.
V. 5. № 1. P. 10. DOI: 10.3390/batteries5010010.

© 2025 Авторы. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Об авторах:

Ван Елена Юрьевна, кандидат технических наук, доцент, e-mail: evan@kantiana.ru

Балтийский федеральный университет имени И. Канта, 236016, Россия, г. Калининград, ул. А. Невского, 14

Михайлов Владимир Геннадьевич, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой аэрологии, охраны труда и природы, e-mail: mvg.eohp@kuzstu.ru

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

Шевелюхина Александра Васильевна, ассистент, e-mail: avshevelyukhina@kantiana.ru

Балтийский федеральный университет имени И. Канта, 236016, Россия, г. Калининград, ул. А. Невского, 14

Заявленный вклад авторов:

Ван Елена Юрьевна – постановка задачи, научный менеджмент, обзор соответствующей литературы, концептуализация исследования, выводы, редакция текста.

Михайлов Владимир Геннадьевич – постановка задачи, научный менеджмент, технико-экономическое обоснование, редакция текста.

Шевелюхина Александра Васильевна – концептуализация исследования, обзор соответствующей литературы, сбор и анализ данных, написание текста, выводы.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Original article

SODIUM-ION BATTERIES AS AN ALTERNATIVE TECHNOLOGY TO LITHIUM-ION BATTERIES IN CHEMICAL POWER SOURCES

Elena Iu. Van¹, Vladimir G. Mikhailov²,
Alexandra V. Shevelyuhina¹,

¹Immanuel Kant Baltic Federal University

²T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University

* for correspondence: mvg.eohp@kuzstu.ru



Article info

Received:

10 February 2025

Accepted for publication:

10 June 2025

Accepted:

20 June 2025

Published:

26 June 2025

Abstract.

Lithium-ion batteries (LIB) are the most common way to store energy, but the high cost of Li leads to the search for alternative ion batteries. Technologies for the production of sodium-ion batteries (SIB) are increasingly attracting the attention of the scientific community as a good alternative to the production of LIB. However, SIB production technologies require the search for such a battery anode material that would satisfy the conditions of optimal operating voltage, preventing the formation of Na dendrites. The use of tin phosphides Sn_4P_3 , Sn_3P_4 and SnP_3 as SIB anode materials allows us to solve this problem. In this paper, we consider methods for obtaining stable Sn_4P_3 , Sn_3P_4 and SnP_3 , as well as metastable SnP. A fundamental study of the possibility of using such tin phosphides should be based on information obtained from the phase diagram of the Sn – P binary system. The review presents the latest literature data on the state of phase equilibria and conditions for the formation of Sn_4P_3 , Sn_3P_4 , and SnP_3 phosphides in the tin-

Keywords: Li, Na, K-ion batteries; phase diagrams; tin phosphides; composite anodes; anode materials

phosphorus binary system. The importance of using the results of phase equilibria studies for the tin-phosphorus binary system in choosing the design and operation conditions of the SIB phosphide anode is shown. Sn_4P_3 , Sn_3P_4 , and SnP_3 , as well as SnP , can be used in composites with carbon of varying degrees of grinding, and as anode material for SIB they show good technological characteristics. Current methods of using tin phosphides, as well as their composites with carbon, as SIB anodes are presented; examples of technical and economic analysis of the implementation of known SIB are given.

For citation: Van E.Iu., Mikhailov V.G., Shevelyuhina A.V. Sodium-ion batteries as an alternative technology to lithium-ion batteries in chemical power sources. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*=Bulletin of the Kuzbass State Technical University. 2025; 3(169):182-198. (In Russ., abstract in Eng.). DOI: 10.26730/1999-4125-2025-3-182-198, EDN: EMTGYV

REFERENCES

1. Wu F. [et al.] Guidelines and trends for next-generation rechargeable lithium and lithium-ion batteries. *Chemical Society Reviews*. 2020; 49(5):1569–1614. DOI: 10.1039/c7cs00863e.
2. Wang W. [et al.] Improving the cycling stability of Sn_4P_3 anode for sodium-ion battery. *Journal of Power Sources*. 2017; 364:420–425. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.08.06.
3. Li B. [et al.] Metastable trigonal SnP : A promising anode material for potassium-ion battery. *Carbon*. 2020; 168:468–474. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.03.048.
4. Yu T. [et al.] The research and industrialization progress and prospects of sodium ion battery. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023; 958:170486. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.170486.
5. Zhao X. [et al.] Phosphorus-rich tin phosphide-carbon nanotubes composite as a high-performance anode for potassium ion batteries. *Composites Communications*. 2021. V. 28. P. 100938. DOI: 10.1016/j.coco.2021.100938.
6. Wu X. [et al.] Tin-based anode materials for stable sodium storage: progress and perspective. *Advanced Materials*. 2022; 34(7):2106895. DOI: 10.1002/adma.202106895.
7. Kovnir K.A. [et al.] A facile high-yield solvothermal route to tin phosphide Sn_4P_3 . *Journal of Solid State Chemistry*. 2006. V. 179. № 12. Pp. 3756–3762. DOI: 10.1016/j.jssc.2006.08.012.
8. Hao Y. [et al.] Design of phosphide anodes harvesting superior sodium storage: progress, challenges, and perspectives. *Advanced Functional Materials*. 2023; 33(13):2212692. DOI: 10.1002/adfm.202212692.
9. Saddique J. [et al.] Sn_4P_3 -induced crystalline/amorphous composite structures for enhanced sodium-ion battery anodes. *Journal of Materials Science & Technology*. 2020; 55:73–80. DOI: 10.1016/j.jmst.2019.05.032.
10. Liu J. [et al.] Uniform yolk-shell Sn_4P_3 @C nanospheres as high-capacity and cycle-stable anode materials for sodium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*. 2015; 8(12):353–358. DOI: 10.1039/c5ee02074c.
11. Chang G. [et al.] A Review of Phosphorus and Phosphides as Anode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2020. DOI: 10.1039/c9ta12169b.
12. Fan X. [et al.] Superior Stable Self-Healing SnP_3 Anode for Sodium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*. 2015; 5(18):1500174. DOI: 10.1002/aenm.201500174.
13. Liu J. [et al.] SnP nanocrystals as anode materials for Na-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018; 6(23):10958–10966. DOI: 10.1039/c8ta01492b.
14. Ells A.W. [et al.] Phase Transformations and Phase Segregation during Potassiation of Sn_xP_y Anodes. *Chemistry of Materials*. 2022; 34(16):7460–7467. DOI: 10.1021/acs.chemmater.2c01570.
15. Kubota K. [et al.] Practical issues and future perspective for Na-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*. 2015; 162(14):A2538. DOI: 10.1149/2.0151514jes.
16. Pramudita J.C. [et al.] An initial review of the status of electrode materials for potassium-ion batteries. *Advanced energy materials*. 2017. V. 7. –№ 24. P. 1602911. DOI: 10.1002/aenm.201602911.
17. Dhir S. [et al.] Outlook on K-ion batteries. *Chem*. 2020; 6(10):2442–2460. DOI: 10.1016/j.chempr.2020.08.
18. Delmas C. [et al.] Structural classification and properties of the layered oxides. *Physica B+C*. 1980; 99(1–4):81–85. DOI: 10.1016/0378-4363(80)90214-4.
19. Kubota K. [et al.] Electrochemistry and solid-state chemistry of NaMeO_2 (Me= 3d transition metals). *Advanced Energy Materials*. 2018; 8(17):1703415. DOI: 10.1002/aenm.201703415.
20. Liu G. [et al.] Synthesis and electrochemical properties of $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$. *Ionics*. 2015; 21:1011–1016. DOI: 10.1007/s11581-014-1249-2.
21. Zhang J. [et al.] Comprehensive review of P2-type $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$, a potential cathode for practical application of Na-ion batteries. *ACS applied materials & interfaces*. 2019; 11(25):22051–22066. DOI: 10.1021/acsami.9b03937.
22. Zhang C. [et al.] Two-dimensional organic cathode materials for alkali-metal-ion batteries. *Journal of energy chemistry*. 2018; 27(1):86–98. DOI: 10.1016/J.JECHEM.2017.11.008.
23. Rao X. [et al.] A superior $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ -based cathode enhanced by Nb-doping for high-performance sodium-ion battery. *APL Materials*. 2022; 10(1). DOI: 10.1063/5.0074325.
24. Yu T. [et al.] The research and industrialization progress and prospects of sodium ion battery. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023; 958:170486. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.170486.

25. Li C. [et al.] Nonaqueous Liquid Electrolytes for Sodium-Ion Batteries: Fundamentals, Progress and Perspectives. *Advanced Energy Materials*. 2023; 13(40):2301758. DOI: 10.1002/AENM.202301758.
26. Yao Y.X. [et al.] Regulating interfacial chemistry in lithium-ion batteries by a weakly solvating electrolyte. *Angewandte Chemie International Edition*. 2021; 60(8):4090–4097. DOI: 10.1002/anie.202011482.
27. Peljo P., Girault H.H. Electrochemical potential window of battery electrolytes: the HOMO–LUMO misconception. *Energy & Environmental Science*. 2018; 11(9):2306–2309. DOI: 10.1039/C8EE01286E.
28. Hou S. E. [et al.] Defective Ni perovskites as cathode materials in intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: a structure–properties correlation. *Chemistry of Materials*. 2010; 22(3):1071–1079. DOI: 10.1021/cm9020518.
29. Xu Z. L. [et al.] Engineering solid electrolyte interphase for pseudocapacitive anatase TiO₂ anodes in sodium-ion batteries. *Advanced Functional Materials*. 2018; 28(29):1802099. DOI: 10.1002/adfm.201802099.
30. Wang L. [et al.] Metal Phosphide Anodes in Sodium-Ion Batteries: Latest Applications and Progress. *Small*. 2024. P. 2310426. DOI: 10.1002/smll.202310426.
31. Fan W. [et al.] Rational design of conductive MXenes-based networks by Sn and Sn₄P₃ nanoparticles for durable sodium-ion battery. *Journal of Power Sources*. 2023; 562:232750. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2023.232750.
32. Wu C.F. [et al.] Novel in-situ encapsulation of tin phosphide particles in MXene conductive networks as anode materials of the durable sodium-ion battery. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2024; 675:792–805. DOI: 10.1016/j.jcis.2024.07.070.
33. Kim Y. [et al.] Tin phosphide as a promising anode material for Na-ion batteries. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)*. 2014; 26(24):4139–4144. DOI: 10.1002/adma.201305638.
34. Wang Y. [et al.] Self-healing Sn₄P₃@ Hard carbon Co-storage anode for sodium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021; 851:156746. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156746.
35. Binions R. [et al.] Tin phosphide coatings from the atmospheric pressure chemical vapour deposition of SnX₄ (X= Cl or Br) and PR_xH_{3-x} (R= Cyc^{hex} or phenyl). *Polyhedron*. 2002; 21(19):1943–1947. DOI: 10.1016/S0277-5387(02)01081-1.
36. Kuz'ma Y.B. [et al.] Refined crystal structure of Sn₄P₃. *Inorganic materials*. 1999; 35(1):10–11.
37. Liu W. [et al.] One-step solvothermal route to Sn₄P₃-reduced graphene oxide nanohybrids as cycle-stable anode materials for sodium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021; 13(10):12016–12024. DOI: 10.1021/acsami.0c23052.
38. Huang S. [et al.] Multi-shell tin phosphide nanospheres as high performance anode material for a sodium ion battery. *Sustainable Energy & Fuels*. 2017; 1(9):1944–1949. DOI: 10.1039/C7SE00355B.
39. Sun S. [et al.] Application and prospective of Sn-P based anodes for alkali-ion batteries. *Energy Storage Materials*. 2021; 40:292–311. DOI: 10.1016/j.ensm.2021.05.021.
40. Pan E. [et al.] Conformal hollow carbon sphere coated on Sn₄P₃ microspheres as high-rate and cycle-stable anode materials with superior sodium storage capability. *ACS Applied Energy Materials*. 2019; 2(3):1756–1764. DOI: 10.1021/acsam.8b01885.
41. Ma L. [et al.] Engineering tin phosphides@ carbon yolk–shell nanocube structures as a highly stable anode material for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017; 5(32):16994–17000. DOI: 10.1039/C7TA04900E.
42. Li Q. [et al.] Low-Temperature Solution-Based Phosphorization Reaction Route to Sn₄P₃/Reduced Graphene Oxide Nanohybrids as Anodes for Sodium Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*. 2016. V. 6. № 15. P. 1600376. DOI: 10.1002/aenm.201600376.
43. Kong Z. [et al.] Yolk–shell tin phosphides composites as superior reversibility and stability anodes for lithium/sodium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023; 930:167328. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.167328.
44. Zeng T. [et al.] Nano Sn₄P₃ embedded in nitrogenous carbon matrix as the anode of sodium ion battery for enhanced cyclability. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021; 874:159944. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.159944.
45. Li N. [et al.] “Self-doping” defect engineering in SnP₃@ gamma-irradiated hard carbon anode for rechargeable sodium storage. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2021; 592:279–290. DOI: 10.1016/j.jcis.2021.02.060.
46. Semenova G. V. [et al.] T-h diagramma sistemy Sn–P. *Tezisy HKH Mendeleevskogo s'ezda po obshchej i prikladnoj himii*. Ekaterinburg. V 5 t. T. 1. Fundamental'nye problemy himicheskoy nauki: Ekaterinburg; 2016.
47. Proskurina E.Yu. [et al.] R-T-h diagramma sistemy Sn–P. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy*. 2015; 17(4):498–509.
48. Sushkova T.P. [et al.] Promezhutochnye fazy v sisteme Sn–P. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy*. 2014; 16(1):210–214.
49. Proskurina E.Yu. Fazovye ravnovesiya v sistemah Sn – P, Sn – As – P, Sn – As – Ge: diss. kand. him. nauk. Voronezh, 2016. 156 s.
50. Zavrzhnov A. Y. [et al.] Phase diagram of the Sn–P system. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2018; 134(1):475–481.
51. Sheveljuhina A. V. [et al.] Phase diagram of the Sn–P system at concentration of phosphorus over 70 mol.%. *XVI International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2020)*. 6th July, 2020. Moscow, 2020. P. 194 (ISBN 978-5-00171-240-4).
52. Sheveljuhina A. V. [et al.] Trojnaya sistema Sn-P-As. *Tezisy 13-go simpoziuma s mezhdunarodnym uchastiem «Termodinamika i materialovedenie»*. Novosibirsk, 2020. S. 185.
53. Katz G. [et al.] Crystallographic data for tin monophosphide. *Acta Crystallographica*. 1957; 10(9):607–607. DOI: 10.1107/S0365110X57002170.
54. Gullman J. The crystal structure of SnP. *Journal of solid state chemistry*. 1990; 87(1):202–207. DOI: 10.1016/0022-4596(90)90083-A.
55. Li Q. [et al.] Advances in metal phosphides for sodium-ion batteries. *SusMat*. 2021; 1(3):359–392. DOI: 10.1002/sus2.19.
56. Feng L.P. [et al.] Novel two-dimensional semiconductor SnP₃ with high carrier mobility, good light absorption, and strong interlayer quantum confinement. *The*

Journal of Physical Chemistry C. 2018; 122(42):24359–24367. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b06211.

57. Guo S. [et al.] Mechanistic understanding of two-dimensional phosphorus, arsenic, and antimony high-capacity anodes for fast-charging lithium/sodium ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2018; 122(51):29559–29566. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b08824.

58. Ghosh B. [et al.] SnP₃: a previously unexplored two-dimensional material. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2018; 122(31):18185–18191. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b06668.

59. Ogunmodede O. [et al.] Optimizing design and dispatch of a renewable energy system. *Applied Energy*. 2021; 287:116527. DOI: 10.1016/j.apenergy.2021.116527.

60. Zhang P. [et al.] Technology feasibility and economic analysis of Na-ion battery energy storage. *Energy Storage Science and Technology*. 2022; 11(6):1892. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2022.0066.

61. Ferraro M., Tumminia G. Techno-economics Analysis on Sodium-Ion Batteries: Overview and Prospective. *Emerging Battery Technologies to Boost the Clean Energy Transition*. 2024. P. 259. DOI: 10.1007/978-3-031-48359-2_14.

62. Vaalma C. [et al.] A cost and resource analysis of sodium-ion batteries. *Nature reviews materials*. 2018; 3(4):1–11. DOI: 10.1038/natrevmats201813.

63. Bauer A. [et al.] The scale-up and commercialization of nonaqueous Na-ion battery technologies. *Advanced Energy Materials*. 2018; 8(17):1702869. DOI: 10.1002/aenm.201702869.

64. Hirsh H.S. [et al.] Sodium-ion batteries paving the way for grid energy storage. *Advanced Energy Materials*. 2020; 10(32):2001274. DOI: 10.1002/aenm.202001274.

65. Peters J.F. [et al.] Exploring the economic potential of sodium-ion batteries. *Batteries*. 2019; 1:10. DOI: 10.3390/batteries5010010.

© 2025 The Authors. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

The authors declare no conflict of interest.

About the authors:

Elena Iu. Van, candidate of technical sciences, associate professor, e-mail: evan@kantiana.ru, Immanuel Kant Baltic Federal University, 14 A. Nevsky str., Kaliningrad, 236016, Russia.

Vladimir G. Mikhailov, candidate of technical sciences, associate professor, Head of the department of aerology, occupational safety and nature protection e-mail: mvg.eohp@kuzstu.ru, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation.

Alexandra V. Shevelyukhina, assistant, e-mail: avshevelyukhina@kantiana.ru, Immanuel Kant Baltic Federal University, 14 A. Nevsky str., Kaliningrad, 236016, Russia

Contribution of the authors:

Elena Iu. Van – problem statement, scientific management, review of relevant literature, conceptualization of research, conclusions, text editing.

Vladimir G. Mikhailov – problem statement, scientific management, feasibility study, text editing.

Alexandra V. Shevelyukhina – conceptualization of research, review of relevant literature, collection and analysis of data, writing of text, conclusions.

All authors have read and approved the final manuscript.

