ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

Chemical Journal of Kazakhstan Volume 1, Number 85(2024), 28-37

https://doi.org/10.51580/2024-1.2710-1185.03

УДК621.643:620.197

INFLUENCE OF LAYERED CONDUCTIVE COATINGS ON ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF NaFe(SO₄)₂ CATHODE MATERIAL

M. Ryabicheva, Ya. Zhigalyonok, F. Malchik*

al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan *E-mail: frodo-007@mail.ru

Abstract: Introduction. Rising production and consumption, and the high cost of lithium salts increased the price of lithium-ion batteries. Sodium-ion batteries are a promising replacement as safer and cheaper. However, the cathode materials for these batteries have low conductivity, which critically reduces their capacity. Modification with conductive additives is one way to solve this problem. Since a large electronic contact area of the active material with the conductive coating is required, the main candidates for such additives are materials with a layered structure. The purpose. To study the influence of layered conductive additives on the performance and kinetic parameters of eldfellite-structured cathode material. Methodology. By cyclic voltammetry and galvanostatic methods, it is found that as the 2D material additive concentration increases, the active material's performance characteristics initially increase and then decrease, which is related to the sodium ions diffusion rate through the coating layer. Results and discussion. As a result of the modification effect evaluation of NaFe(SO₄)₂ cathode material with eldfellite structure by layered conductive coatings: graphite, molybdenum disulfide and MXene $(Ti_3C_2T_x)$, it was determined that for each material there is a certain optimal concentration at which peak currents, capacitance and diffusion coefficient are maximized and resistance is minimized. The optimum additive quantities are 0.5% for MoS₂ and MXene, and 0.2% for graphite. *Conclusion*. The influence of the concentration of 2D conductive coatings on the electrochemical properties of NaFe(SO₄)₂ intercalation material is shown.

Key words: sodium-ion batteries, eldfellite, conductive coatings, layered materials, kinetic parameters, molybdenum disulfide, MXene, graphite.

Ryabicheva Margarita	Master, junior researcher, e-mail: maga050198@gmail.com
Zhigalyonok Yaroslav	Master, junior researcher, e-mail: knife6924@gmail.com
Malchik Fyodor	PhD, Associate Professor, Head of the Laboratory of Electrochemical Productions, e-mail: frodo-007@mail.ru

Citation: Ryabicheva M.A., Zhigalyonok Ya.S., Malchik F.I. Influence of layered conductive coatings on electrochemical characteristics of NaFe(SO₄)₂ cathode material. *Chem. J. Kaz.*, **2024**, 1(85), 28-37. (In Russ.). DOI: https://doi.org/10.51580/2024-1.2710-1185.03

ВЛИЯНИЕ СЛОИСТЫХ ПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА NaFe(SO4)2

М.А. Рябичева, Я.С. Жигаленок, Ф.И. Мальчик*

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан *E-mail: frodo-007@mail.ru

Резюме: Введение. Рост производства и потребления, и дороговизна солей лития привели к повышению цен на литий-ионные аккумуляторы. Перспективной заменой являются натрийионные батареи как более безопасные и дешевые. Однако катодные материалы для таких батарей имеют низкую проводимость, что критически снижает их емкость. Модификация проводящими добавками – один из способов решения этой проблемы. Так как необходима большая площадь электронного контакта активного материала с проводящим покрытием, главными кандидатами на роль таких добавок являются материалы со слоистой структурой. Цель. Изучить влияние проводящих добавок слоистой структуры на производительность и кинетические параметры катодного материала со структурой эльдфеллита. Методология. Методами циклической вольтамперометрии и гальваностатики установлено, что по мере увеличения концентрации добавки 2D материала наблюдается сначала рост, а затем снижение характеристик работы активного материала, что связано со скоростью диффузии ионов натрия через слой покрытия. Результаты и обсуждение. В результате оценки эффекта модификации катодного материала NaFe(SO₄)₂ со структурой эльдфеллита слоистыми проводящими покрытиями: графит, дисульфид молибдена и MXene (Ti₃C₂T_x) определено, что для каждого материала существует определенная оптимальная концентрация, при использовании которой токи пиков, емкость и коэффициент диффузии – максимальны, а сопротивление – минимально. Оптимальные количества добавок – 0.5% для MoS₂ и Mxene, и 0.2% для графита. Заключение. Показано влияние концентрации 2D проводящих покрытий на электрохимические свойства интеркаляционного материала NaFe(SO₄)₂.

Ключевые слова: натрий-ионные батареи, эльдфеллит, проводящие покрытия, слоистые материалы, кинетические параметры, дисульфид молибдена, МХепе, графит.

Рябичева Маргарита Александровна	Магистр химии, младший научный сотрудник
Жигаленок Ярослав Святославович	Магистр химии, младший научный сотрудник
Мальчик Федор Игоревич	PhD, ассоциированный профессор

1. Введение

В последние годы значительно возросло производство и потребление литий-ионных аккумуляторов как наиболее эффективного перезаряжаемого источника тока. Однако из-за низкого содержания лития в природе растет и цена литиевых солей для изготовления литий-ионных аккумуляторов, что повышает их стоимость. В качестве альтернативы рассматриваются натрийионные аккумуляторы, которые обещают стать гораздо более дешевой и безопасной заменой литиевым источникам тока. Поскольку натрий более распространен в природе, его соли, необходимые для производства батарей, гораздо дешевле, чем соли лития. Также натрий-ионные батареи можно безопасно разряжать до 0 В, а в случае с литий-ионными полный разряд может привести к сокращению срока службы батареи и даже к возгоранию [1].

Одной из проблем большинства интеркаляционных материалов является низкая электропроводность, в связи с чем высокие

электрохимические показатели (удельную емкость и мощность) можно получить только после предобработки данных материалов электрон проводящими агентами. Так как электрохимическая реакция протекает с участием электрона, необходим его подвод от токосъемника к зоне реакции. для чего в катодную массу добавляют вещества, создающие на поверхности активного материала проводящие покрытия. Одним из примеров является материал структуры NASICON состава Na₃V₂(PO₄)₃, модифицирование которого углеродными покрытиями улучшило поверхности его электрохимические показатели [2-4]. Также, благодаря модификации графеном NaVPO₄F после 50 циклов сохранил емкость на уровне 121 мАч/г с обратимостью 97.7% [5], в отличие от непокрытого материала – 97.8 мАч/г и 89%.

Наиболее распространенной добавкой для покрытия является Carbon Black (CB) из-за его наноразмерности, высокой удельной поверхности и высокой электропроводности. Проблема данного материала в том, что его частицы имеют шарообразную форму и создают точечный электронный контакт на поверхности активного материала, что приводит к небольшой суммарной площади контакта и низкой степени проработки активного материала. Значительно лучший контакт способны обеспечить материалы со слоистой структурой (2D материалы), в качестве которых в данной работе обладающие дисульфид молибдена и графит, выбраны хорошей электронной проводимостью [6,7]. Такие материалы более также равномерно распределяются на поверхности активного материала из-за своей слоистой структуры и, как следствие, используются в качестве материалов (лубриканты) [8]. Нами также рассмотрено смазочных применение 2D материала МХепе состава Ti₃C₂ [9] в качестве проводящей добавки. Ранее данный материал уже применялся в качестве проводящего покрытия и показал отличные результаты [10,11].

В данной работе изучено влияние вышеперечисленных проводящих добавок слоистой структуры на электрохимические свойства катодных материалов для натрий-ионных батарей на примере $NaFe(SO_4)_2$ со структурой эльдфеллита, который имеет собственную низкую электронную и ионную проводимость ($2.37 \cdot 10^{-14}$ См/см [12,13]). Несмотря на малые значения электронной и ионной проводимости данный материал имеет потенциальный интерес к использованию, так как он обладает достаточно высокой теоретической емкостью (99 мАч/г) [14] и простой методикой синтеза [12].

2. Экспериментальная часть

Измельчение активного материала NaFe(SO₄)₂ (методика синтеза детально описана в нашей предыдущей работе [12]) и смешивание его с проводящими добавками: Carbon Black (CB, Timcal Super C45, MTI Corp), графитом (Sigma Aldrich, 1–2 µm), дисульфид молибдена (MoS₂, Sigma Aldrich, 1 µm) и суспензией МХепе (методика синтеза описана в работе [9])

проводилось на планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 7 premium line в течение 10 часов (400 об/мин). Электролы были приготовлены смешиванием NaFe(SO₄)₂ с CB и 2D проводящей добавкой X (где X - MoS₂, графит или 3% раствором поливинилиденфторида (PVdF) MXene) c в нметилпирролидоне (NMP), использующегося в качестве связующего веннества. соотношении NaFe(SO₄)₂:X:CB:PVdF как 70:x:20-x:10. в Полученную суспензию наносили на алюминиевую фольгу с последующей сушкой под вакуумом (120 °C).

Циклическая вольтамперометрия и гальваностатическое циклирование проводились в диапазоне потенциалов от 2 до 4.2 В с использованием потенциостата/гальваностата Autolab PGSTAT 302 N. Измерения проводились в трехэлектродной ячейке, где металлические натрий и платина применялись в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода, а рабочим электродом служил исследуемый электрод на основе $NaFe(SO_4)$ c варьируемыми проводящими добавками. В качестве электролита использовали 1М раствор NaClO₄ в смеси этиленкарбоната (Sigma Aldrich, 99% безводный) и диметилкарбоната (Sigma Aldrich, 99.9% безводный) (1:1 по объему). Содержание воды в электролите определялось по методу Карла-Фишера и составляло менее 20 ррт. Для достоверности анализа эксперименты проводились в троекратном повторении.

Коэффициент диффузии рассчитан по уравнению Рэндлса-Шевчика:

$$i = 2699.2 \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2}$$
(1)

где i – ток катодного/анодного пика, A; A – площадь активной поверхности, см²; D – коэффициент диффузии, см²/с; ν – скорость развертки, B/c.

3. Результаты и обсуждение

Для определения оптимальной концентрации дисульфида молибдена были выбраны составы смесей «NaFe(SO₄)₂:CB:MoS₂: PVdF» с соотношением 70:(20-x):x:10 (где x = 0; 0.2; 0.5; 1; 3; 5%).

На цикловольтамперных (ЦВА) кривых наблюдаются пики интеркаляции/деинтеркаляции натрия, максимальные токи соответствуют добавке 0.5% MoS₂ (рисунок 1а). Также стоит отметить различие в форме данных пиков: при концентрации MoS₂ 0.5% пики достаточно узкие и заметно интенсивнее фонового тока, а при 0.2 и 1% пики шире и их интенсивность ниже при том же уровне фона, особенно на катодной части кривых. При дальнейшем увеличении содержания MoS₂ интенсивность пиков падает вплоть до их практически полного отсутствия при 5%.



Рисунок 1 – Цикловольтамперограммы (а) и гальваностатические кривые при токе 0.1 С (б) смесей «NaFe(SO₄)₂+CB+MoS₂» с разной концентрацией MoS₂.

По гальваностатическим кривым заметно, высокое содержание 2D проводящей добавки (соответственно толстый слой покрытия) ведет к падению емкости (рисунок 16). При увеличении добавки от 0.5 до 5% емкость снижается с 67.8 до 21 мАч/г и с 71 до 14.3 мАч/г при заряде и разряде, соответственно. Максимальные значения емкости проявляет смесь с 0.5% MoS₂, что указывает на оптимальное содержание добавки, как и в случае с ЦВА экспериментом.

Так как зависимость тока пиков де/интеркаляции натрия от скорости развертки потенциала имеет корневую зависимость, были рассчитаны коэффициенты диффузии для смесей с различным содержанием MoS₂ (рисунок 2а). По мере увеличения содержания MoS₂ их значения сначала возрастают, достигая максимума при концентрации MoS₂ 0.5%, а затем снижаются практически по экспоненциальной зависимости. Так как скорость диффузии к поверхности NaFe(SO₄)₂ определяется скоростями переноса катионов и электронов через покрытие, коэффициент диффузии зависит от параметров покрытия.



Рисунок 2 – Коэффициенты диффузии (а) и сопротивления (б) смесей «NaFe(SO₄)₂+CB+MoS₂» с разной концентрацией MoS₂.

На основе зависимостей значений токов пика от их потенциала (сдвиг потенциалов пиков на ЦВА кривых), были рассчитаны значения сопротивлений электродов (рисунок 2б) в зависимости от процентного содержания (толщины) 2D проводящей добавки. При этом влияние концентрации MoS₂ на сопротивление для процессов заряда и разряда различно: экспоненциальный рост при разряде и линейное увеличение до 1% MoS₂ с дальнейшим выходом на плато при заряде.

Так как оптимальным содержанием лобавки MoS₂ выявлено количестве 0.5%. концентрация графита содержание в в смеси варьировалась также в области низких концентраций. Соответственно, для выявления оптимального содержания графита были использованы смеси состава «NaFe(SO₄)₂:CB:Графит: PVdF» с соотношением 70:(20-х):х:10 (где x = 0; 0.1; 0.15; 0.2; 0.3; 0.6%).

На ЦВА кривых, полученных для электродов с добавками графита, наблюдается увеличение тока пиков, с максимумом при концентрации 0.2% для катодного и анодного пиков (рисунок 3а). Также для смесей с 0.1 и 0.3% графита в 1.5 раза увеличены токи пиков в анодной области по сравнению со смесью с чистым СВ. При дальнейшем увеличении концентрации графита до 0.6% наблюдается спад тока пиков в обеих областях до значений, сопоставимых с чистым СВ. Кроме того, из общей картины выбивается смесь с добавкой графита 0.15%, воспроизводимо проявляющая наименьшие значения токов пиков среди всех смесей.



Рисунок 3 – Цикловольтамперограммы (а) и гальваностатические кривые при токе 0.2 С (б) смесей «NaFe(SO₄)₂+CB+графит» с разной концентрацией графита.

При гальваностатическом анализе электродов с добавкой графита наблюдалось значительное снижение емкости при добавлении графита к смеси, от 81.5 мАч/г при использовании только СВ до 24 мАч/г для смеси с 0.6% графита (рисунок 36). По-видимому введение проводящей добавки на основе графита блокирует доступ подвода катиона натрия к поверхности активной частицы эльдфеллита, причем этот процесс ярче выражается с увеличением содержания графита в электродной смеси.

Коэффициенты диффузии заметно выше при заряде во всем диапазоне значений, чем при разряде, но общая зависимость от концентрации графита сохраняется (рисунок 4а): снижение при добавке графита 0.1%, затем пиковые значения при 0.2% и падение при увеличении содержания графита до 0.3%. Однако при концентрации графита 0.6% при разряде коэффициент диффузии удваивается по сравнению с 0.2%, а при заряде зависимость выходит на плато. Это может указывать на более затрудненный транспорт ионов к частице активного материла, чем от нее, при увеличении слоя графита на ее поверхности.



Рисунок 4 – Коэффициенты диффузии (а) и сопротивления (б) смесей «NaFe(SO₄)₂+CB+графит» с разной концентрацией графита.

При повышении концентрации графита растет площадь контакта активного материала с проводящей добавкой, из-за чего снижается сопротивление. Это подтверждается самым низким сопротивлением при 0.6% графита при заряде и разряде, а также заметным ростом сопротивления при добавке графита 0.1% и без нее (рисунок 4б). Снижение сопротивления при 0.2% графита может указывать на оптимальное соотношение графита и CB.

Без учета выбивающейся точки наибольшей емкостью среди смесей с добавлением графита обладает смесь с 0.2% графита , что хорошо коррелирует с остальными зависимостями (коэффициент диффузии и сопротивление) и указывает на оптимальное значение.

Так как MXene ранее применялся в качестве проводящего покрытия для анодного материала и показал хорошие результаты [11], в данной работе были использованы электродные смеси состава «NaFe(SO₄)₂:CB:MXene:PVdF» с соотношением 70:(20-х):х:10 (где x = 0; 0.5; 1%).

На ЦВА кривых значения токов пиков в среднем были выше для смесей с содержанием МХепе 0.5% (рисунок 5а), как и в случае покрытий с MoS₂. На гальваностатических кривых наблюдаются четкие пологие площадки для смесей с чистым СВ и с 0.5% добавкой МХепе, тогда как с 1% МХепе напряжение снижается практически без пологого участка на кривой

(рисунок 5б). При этом завышенное значение разрядной емкости может указывать на протекание побочных процессов или на емкость самого MXene.



Рисунок 5 – Цикловольтамперограммы (а) и гальваностатические кривые при токе 0.1 С (б) смесей «NaFe(SO₄)₂+CB+MXene» с разной концентрацией MXene.

Коэффициенты диффузии с одной стороны выше для смесей с 0.5% МХепе (рисунок 5в), с другой – заметно разнятся для анодной и катодной сторон в отличие от составов без и с 1% МХепе.



Рисунок 6 – Коэффициенты диффузии смесей «NaFe(SO₄)₂+CB+ MXene» с разной концентрацией MXene.

Общие закономерности данных, полученных с добавками МХепе, похожи на проявляемые другими материалами (MoS₂, графит). Оптимальной концентрацией МХепе можно считать значение 0.5%, как и для MoS₂.

4. Заключение

В данной работе было изучено влияние слоистых материалов в качестве проводящих покрытий на процессы де/интеркаляции натрия на примере смесей состава «NaFe(SO₄)₂:CB:X:PVdF» (где X – MoS₂, графит или

MXene) и изучены их электрохимические и кинетические характеристики. Проводящие покрытия оказывают существенное влияние на процессы де/интеркаляции натрия, причем до определенной концентрации добавки электрохимические характеристики возрастают до максимальных (пиковых) показателей, после чего происходит их ухудшение. Оптимальная концентрация слоистой добавки составила 0.5% для MoS₂ и MXene, и 0.2% для графита. Коэффициенты диффузии полученных материалов 3.45[•]10⁻¹³ см²/с, 1.81[•]10⁻¹⁰ см²/с и 1.07[•]10⁻¹⁰ см²/с для смесей с MoS₂, MXene и графитом, соответственно.

Финансирование: данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (грант № АР09260371).

Конфликт интересов: в работе отсутствует конфликт интересов между авторами.

ҚАБАТТЫҚ ӨТКІЗГІШ ЖАБЫНУДЫҢ NaFe(SO4)2 КАТОДТЫ МАТЕРИАЛДЫҢ ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ СИПАТТАМАСЫНДАҒЫ ӘСЕРІ

М.А. Рябичева, Я.С. Жигаленок, Ф.И. Мальчик*

әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан *E-mail: frodo-007@mail.ru

Түйіндеме: *Кіріспе*. Өндіріс пен тұтынудың артуы, литий тұздарының жоғары құны литий-иондық аккумуляторлар бағасының өсуіне әкелді. Натрий-иондық аккумуляторлар - бұл қауіпсіз және арзанырақ, өйткені олар перспективалы ауыстыру болып табылады. Дегенмен, мұндай батареяларға арналған қатолты материалдардың өткізгіштігі төмен, бұл олардың сыйымдылығын сыни төмендетеді. Өткізгіш қоспалармен модификациялау бұл мәселені шешудің бір жолы болып табылады. Белсенді материал мен өткізгіш жабын арасындағы электронды байланыстың үлкен ауданы қажет болғандықтан, мұндай қоспалардың рөліне негізгі үміткерлер қабаттық құрылымы бар материалдар болып табылады. Мақсаты. Эльдфелиттік құрылымды катодты материалдың өнімділігі мен кинетикалық параметрлеріне қабаттық құрылымның өткізгіш қоспаларының әсерін зерттеу. Әдістеме. Циклдік вольтамметрия және гальваностатика әдістерін қолдана отырып, 2D материалды коспанын концентрациясы жоғарылаған сайын белсенлі материалдын эксплуатациялық сипаттамаларының алдымен жоғарылауы, содан кейін төмендейтіні анықталды, бұл натрий иондарының жабын қабаты арқылы диффузия жылдамдығымен байланысты. Нәтижелер мен пікірталас. NaFe(SO₄)₂ катодты материалды эльдфеллит құрылымымен қабатты өткізгіш жабындары бар модификациялау әсерін бағалау нәтижесінде: графит, молибден дисульфиді және МХепе (ТізС2Тх). Әрбір материал үшін ең жоғары токтар, сыйымдылық және диффузия коэффициенті максималды, ал қарсылық минималды болатын белгілі бір оңтайлы концентрация бар екендігі анықталды. Қоспалардың оңтайлы мөлшері MoS₂ және Мхепе үшін 0.5%, графит үшін 0.2% құрайды. Қорытынды. 2D өткізгіш жабындар концентрациясының NaFe(SO₄)₂ интеркаляциялық материалдың электрохимиялық қасиеттеріне әсері көрсетілген.

Түйінді сөздер: натрий-ионды аккумуляторлар, эльдфеллит, өткізгіш жабындар, қабатты материалдар, кинетикалық параметрлер, молибден дисульфиді, МХепе, графит.

Рябичева Маргарита Александровна	Химия магистрі, кіші ғылыми қызметкер
Жигаленок Ярослав Святославович	Химия магистрі, кіші ғылыми қызметкер
Мальчик Федор Игоревич	PhD, қауымдастырылған профессор

References

1. Patent WO2016027082A1. Storage and/or transportation of sodium-ion cells., Jeremy Barker J., Wright C.J. **2016**.

2. Zhu C., Song K., Van Aken P.A., Maier J., Yu Y. Carbon-coated Na₃V₂(PO₄)₃ embedded in porous carbon matrix: An ultrafast Na-storage cathode with the potential of outperforming Li cathodes. *Nano Lett.* **2014**, *14*, No. 4, 2175–2180. DOI: https://doi.org/10.1021/nl500548a

3. Saravanan K., Mason C.W., Rudola A., Wong K.H., Balaya P. The first report on excellent cycling stability and superior rate capability of Na₃V₂(PO₄)₃ for sodium ion batteries. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, No. 4, 444–450. DOI: https://doi.org/10.1002/aenm.201200803

4. Li S., Dong Y., Xu L., Xu X., He L., Mai L. Effect of carbon matrix dimensions on the electrochemical properties of Na₃V₂(PO₄)₃ nanograins for high-performance symmetric sodium-ion batteries. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, No. 21, 3545–3553. DOI: https://doi.org/10.1002/adma.201305522

5. Ruan Y.L., Wang K., Song S.D., Han X., Cheng B.W. Graphene modified sodium vanadium fluorophosphate as a high voltage cathode material for sodium ion batteries. *Electrochim. Acta* **2015**, *160*, No. April, 330–336. DOI: https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.186

6. Ahmad S., Khan I., Husain A., Khan A., Asiri A.M. Electrical Conductivity Based Ammonia Sensing Properties of Polypyrrole/MoS₂ Nanocomposite. *Polymers (Basel)* **2020**, *12*, No. 12, 3047. DOI: https://doi.org/10.3390/polym12123047

7. Benavente E., Santa Ana M.A., González G. Electrical conductivity of MoS₂ based organicinorganic nanocomposites. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **2004**, *241*, No. 10, 2444–2447. DOI: https://doi.org/10.1002/pssb.200304899

8. Wang Y., Du Y., Deng J., Wang Z. Friction reduction of water-based lubricant with highly dispersed functional MoS₂ nanosheets. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2019**, *562*, No. February, 321–328. DOI: https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.11.047

9. Malchik F., Shpigel N., Levi M.D., Mathis T.S., Mor A., Gogotsi Y., Aurbach D. Superfast highenergy storage hybrid device composed of MXene and Chevrel-phase electrodes operated in saturated LiCl electrolyte solution. J. Mater. Chem. A **2019**, 7, No. 34, 19761–19773. DOI: https://doi.org/10.1039/c9ta08066j

10. Du X., Huang Y., Feng Z., Wang J., Sun X. Dual-assisted silicon nanoparticles with inorganic carbon-MXene and organic poly(3,4-ethylenedioxythiophene) shells for high-performance lithium-ion batteries. *Journal of Energy Storage* **2023**, *72*, No. Part D, 108658. DOI: https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108658

11. Wei J., Cao H., Tian Y., Zhang X. MXene-encapsulated titanium-niobium oxide microspheres for fast and stable lithium storage. *Electrochim. Acta* **2023**, *464*, No. April, 142957. DOI: https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142957

12. Trussov I.A., Kokhmetova S.T., Driscoll L.L., Smith R., Berry F.J., Marco J.F., Galeyeva A.K., Kurbatov A.P., Slater P.R. Synthesis, structure and electrochemical performance of Eldfellite, NaFe(SO₄)₂, doped with SeO₄, HPO₄ and PO₃F. *J. Solid State Chem.* **2020**, 289, No. September, 121395. DOI: https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121395

13. Yu C.J., Choe S.H., Ri G.C., Kim S.C., Ryo H.S., Kim Y.J. Ionic diffusion and electronic transport in eldfellite Na_xFe(SO₄)₂. *Phys. Rev. Appl.* **2017**, *8*, No. 2, 1–9, DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.8.024029

14. Singh P., Shiva K., Celio H., Goodenough J.B. Eldfellite, NaFe(SO₄)₂: an intercalation cathode host for low-cost Na-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, No. 10, 3000–3005. DOI: https://doi.org/10.1039/c5ee02274f