

УДК 544.6; 621.355

ОТ ЛИТИЙ-ИОННЫХ К НАТРИЙ-ИОННЫМ АККУМУЛЯТОРАМ

Т. Л. Кулова ✉, А. М. Скундин

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
119071, Россия, Москва, Ленинский пр., 31, корп. 4*

✉ E-mail: tkulova@mail.ru

Поступила в редакцию 19.09.16 г.

Обсуждается современное состояние исследований в области натрий-ионных аккумуляторов. Основной проблемой, сдерживающей создание конкурентоспособных натрий-ионных аккумуляторов, является низкая эффективность имеющихся электродных материалов. Усилия по созданию анодов для натрий-ионных аккумуляторов сводятся к разработке материалов на основе углерода, металлов, сплавов и оксидов переходных металлов. Для создания катодов разрабатываются материалы на основе оксидных (в первую очередь слоистых) и солевых систем. Синтезу электролитов для натрий-ионных аккумуляторов уделяется существенно меньше внимания, в настоящее время в этой роли доминируют растворы солей натрия в органических растворителях.

Ключевые слова: натрий-ионные аккумуляторы, электродные материалы, электродные процессы, внедрение натрия, неводные электролиты.

FROM LITHIUM-ION TO SODIUM-ION BATTERIES

T. L. Kulova ✉, A. M. Skundin

*A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochem of the RAS
31, Leninskii prospect, Moscow, 119071, Russia*

✉ E-mail: tkulova@mail.ru

Received 19.09.16

The current state of researches of sodium – ion batteries is discussed. The main problem constraining creation of competitive sodium – ion batteries, is low efficiency of the available electrode materials. The main efforts on creation of anodes for sodium – ion batteries come down to development of materials based on carbon, metals, alloys and oxides of transitional metals. Materials based on oxide and salt systems are developed for cathodes. Significantly less attention is paid to synthesis of electrolytes for sodium-ion batteries. Now solutions of salt of sodium in organic solvents are used as electrolytes.

Key words: sodium – ion batteries, electrode materials, electrode processes, sodium insertions, aprotic electrolytes.

DOI: 10.18500/1608-4039-2016-16-3-122-150

ВВЕДЕНИЕ

Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) – одни из самых перспективных кандидатов на замену литий-ионным аккумуляторам (ЛИА). Вопрос перехода на новые типы аккумуляторов назрел давно. Для прогресса в различных областях, например, в автомобилестроении или больших стационарных накопителей энергии (для сглаживания нагрузок в интеллектуальных электросетях) и т. п., нужны дешёвые и ёмкие аккумуляторы, а литий дорожает год от года, к тому же он химически очень активен и пожароопасен. Согласно прогнозу экспертов, потребление лития в 2017 г. по сравнению с 2012 г. должно вырасти в 5 раз. По данным Dahlman Rose, запасов лития в земной коре на четыре порядка меньше запасов натрия. Расчёты показывают, что при текущем потреблении лития его запасов хватит не более

чем на 150 лет. В то же время запасов натрия будет достаточно более чем на 825 лет. Кроме того, мировые цены на основное сырьё для материалов ЛИА – карбонат лития – в 20–30 раз превышают цены на карбонат натрия [1].

Натрий-ионные аккумуляторы работают по тому же принципу, что и литий-ионные: при заряде такого аккумулятора ионы натрия экстрагируются из материала положительного электрода и внедряются в матрицу отрицательного электрода. При разряде эти процессы меняются на обратные. Однако у натрий-ионной электрохимической системы есть серьёзный недостаток – очень долгое время заряда и разряда, т. е. такие аккумуляторы не способны работать при высоких плотностях тока, соответственно мощности такого аккумулятора не будет хватать, например, для запуска автомобильного электродвигателя. Причина этого явления заключается в раз-

мере ионов натрия, которые на 25% больше, чем у лития. Из-за этого ионы медленно перемещаются и с трудом встраиваются в кристаллическую структуру электродов. До сих пор эта проблема казалась нерешаемой, ведь уменьшить размеры ионов натрия нельзя, но учёные нашли способ обойти данный барьер. Кроме того, в настоящее время учёные сосредоточились на совершенствовании конструкций натрий-ионных аккумуляторов, прежде всего на подборе оптимальной конструкции электрода и поиске экологически чистых материалов. После завершения этой работы можно будет говорить о начале коммерциализации новой технологии.

Первое упоминание о создании натрий-ионного аккумулятора, аналогичного литий-ионному, относится к 1993 г. [2]. Однако эта работа не получила продолжения. Интерес к натрий-ионным аккумуляторам возрос в последнее пятилетие. Механизм работы, основы конструкции и функционирования НИА аналогичны таковым для более известных ЛИА.

Настоящий обзор наиболее полно освещает проблему создания натрий-ионного аккумулятора с учётом последних публикаций в этой области.

1. КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ (материалы положительного электрода)

Катодные материалы натрий-ионного аккумулятора можно разделить на несколько групп: слоистые оксиды и соединения с полианионами. Кроме того, описано большое число неорганических соединений, не попадающих в эти группы, в том числе некоторые фториды, халькогениды, оксиды и т. п., а также ряд органических соединений.

1.1. Слоистые оксиды

Слоистые оксиды, которые могут использоваться в качестве катодных материалов НИА, имеют общую формулу Na_xMO_2 , где М – один или несколько переходных металлов (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co или Ni). Аналогичные соединения с литием (LiCoO_2 , LiNiO_2 и смешанные оксиды) используются в качестве материала положительного электрода в ЛИА. В зависимости от содержания натрия слоистые оксиды могут принадлежать к типам ОЗ, Р2 или Р3 в соответствии с классификацией, предложенной в [3]. Буквы О и Р означают октаэдрическую (Octahedral) и тригональную призматическую (Prismatic) координацию иона Na^+ , а цифры 2 и 3 соответствуют числу слоёв в единичной ячейке.

Из соединений Na_xMO_2 , где М – единственный металл, наиболее популярны соединения с мар-

ганцем [4–14], поскольку при внедрении и экстракции натрия во всём диапазоне $0 < x < 1$ теоретическая ёмкость такого материала может достигать $244 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ в расчёте на разряженную форму NaMnO_2 и $308 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ в расчёте на полностью заряженную форму – диоксид марганца. К сожалению, при приближении x к 0 и к 1 происходят необратимые изменения структуры, и реально ёмкость таких материалов не превышает $200 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, хотя и эта цифра сопоставима с удельной ёмкостью катодных материалов ЛИА.

Разрядная ёмкость манганита натрия зависит от его структуры, так для $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$, имеющего туннельную структуру [6–11], в ходе первого заряда извлекается 0.2 иона натрия на формульную единицу. При дальнейшем циклировании в диапазоне потенциалов от 2 до 4 В реализуется обратимая ёмкость $120\text{--}140 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. На разрядных и зарядных кривых отмечаются несколько слабо-выраженных площадок, а на циклических вольтамперограммах – несколько соответствующих пиков [12]. Более интересным представляется манганит натрия NaMnO_2 моноклинной α -модификации [13]. При первом заряде малым током из такого материала извлекается 0.85 иона натрия, что соответствует ёмкости $210 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. При последующем разряде до потенциала 2 В реализуется ёмкость около $197 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. К сожалению, при циклировании обычно наблюдается заметная деградация, и даже в режиме C/30 ёмкость за первые 10 циклов снижается от 195 до $145 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. На гальваностатических зарядных и разрядных кривых в этом случае также регистрируются многочисленные ступеньки, причём их число и положение на зарядной и разрядной кривых не одинаково, и по мере циклирования ёмкость этих ступенек изменяется. На электродах из $\beta\text{-NaMnO}_2$ продемонстрирована ёмкость $190 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при токе C/20 и $142 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при токе 2C [14], причём в этом режиме ёмкость за 100 циклов снизилась до $100 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. На электродах из слоистого NaMn_3O_5 со структурой бирнесита при циклировании в широком диапазоне потенциалов от 1.5 до 4.7 В получена начальная ёмкость $219 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ [15], которая к 100-му циклу уменьшилась на 25 %.

Для кобальтата натрия Na_xCoO_2 в зависимости от стехиометрии (индекс x) известно четыре стабильных модификации: α -фаза – ОЗ ($0.9 < x < 1$), α' -фаза – О'З ($x = 0.75$), β -фаза – Р3 ($0.55 \leq x \leq 0.6$) и γ -фаза – Р2 ($0.64 \leq x \leq 0.74$), из которых наибольший интерес представляет более стабильная γ -модификация [16–24]. На первой гальваностатической анодной кривой, зарегистрированной в режиме C/10 до потенциала 3.8 В, для этой модификации

Na_xCoO_2 отмечаются четыре площадки при потенциалах 2.72, 3.00, 3.30 и 3.60 В, а на ответной катодной кривой до потенциала 2.0 В отмечаются 8 площадок [21]. Разрядная ёмкость первого цикла составляет $107 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. При циклировании в режиме $C/10$ снижение ёмкости за 40 циклов было ничтожно малым, а при увеличении тока от $C/2$ до $2C$ она снижалась от 87 до $58 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Сопоставление формы гальваностатической кривой с результатами *in situ* рентгеноструктурного анализа выявило фазовые превращения, соответствующие ступеням на разрядных кривых [18, 22].

Электрохимическое поведение моноклинного никелата натрия во многом сходно с поведением кобальтата натрия. На первой гальваностатической зарядной кривой отмечаются 4 чёткие площадки при потенциалах 2.59, 3.04, 3.38 и 3.53 В [25–27]. На кривой разряда также регистрируются 4 площадки, отражающие фазовые превращения, $\text{O}^3\text{-P}^3\text{-P}^3\text{-O}^3\text{-O}^3\text{-O}^3$. При циклировании в интервале потенциалов 1.25–3.75 В реализуется ёмкость около $120 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Повышение конечного потенциала заряда до 4.5 В позволяет получить большую ёмкость, но деградация электродов при этом существенно ускоряется.

Зарядная гальваностатическая кривая электрода из $\alpha\text{-NaFeO}_2$ типа O_3 [28, 29] имеет почти горизонтальный участок при потенциале около 3.3 В, соответствующий экстракции примерно 0.3 моль натрия на моль α -феррита. Циклирование в диапазоне потенциалов 2.5–3.4 В протекает почти без потери ёмкости. Увеличение конечного потенциала заряда до 3.5 В приводит к росту начальной ёмкости до $100 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ и к заметному ускорению деградации. При попытке заряда до потенциалов более 4.0 В извлекается более 0.7 моль натрия, и материал теряет способность к обратимому циклированию.

Попытки использовать хромат натрия в качестве катодного материала оказались бесперспективными, поскольку при анодном процессе обратимо из NaCrO_2 извлекается только 0.15 моль натрия.

Последний изученный представитель семейства материалов общей формулы Na_xMO_2 – это $\text{P}_2 \text{Na}_x\text{VO}_2$ [30, 31]. При экстракции и внедрении натрия здесь также происходят фазовые изменения и разрядные и зарядные кривые содержат несколько ступеней. При обратимом циклировании в диапазоне составов $0.5 < x < 0.9$ регистрируются индивидуальные фазы с $x = 1/2, 5/8$ и $2/3$. При полной экстракции натрия происходят необратимые изменения структуры.

Необратимые структурные изменения Na_xMO_2 можно преодолеть, если вместо одного переходного

металла использовать два или три. Например, для $\text{P}_2\text{-Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ [32–36] разрядная ёмкость материала составляет около $140 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, что близко к теоретической, поскольку циклирование возможно во всём диапазоне x от 0 до $2/3$ [33, 34]. На зарядной кривой отмечаются чёткие ступени при потенциалах 3.3, 3.7 и 4.2 В. Причём переход между этими ступенями соответствует значениям x в $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$, равным $1/2$ и $1/3$. К сожалению, при циклировании в широком диапазоне потенциалов 2.0–4.5 В наблюдается достаточно быстрая деградация и ёмкость уменьшается от $140 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ на втором цикле до $40 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ на сотом. При циклировании в более узком интервале потенциалов (2.0–4.0 В) обратимая ёмкость составляет $86 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ на первом цикле и $82 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ на сотом. В [37] описан материал состава $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$, имеющий близкие характеристики.

На зарядных и разрядных кривых $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ [38] проявляются трудно различимые площадки, соответствующие редокс-переходам $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$. Электроды из этого материала при циклировании в диапазоне потенциалов от 1.5 до 4.3 В показали ёмкость $190 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ на первом цикле и $153 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ на сороковом. Следует подчеркнуть, что столь широкий диапазон потенциалов циклирования не приемлем для катодных материалов коммерческих аккумуляторов. Более изучен $\text{P}_2\text{-Na}_{0.66}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ [39–44], обратимая ёмкость которого достигает $195 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, правда, тоже в широком диапазоне потенциалов.

Также следует упомянуть соединения следующих составов: $\text{P}_2\text{-Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [45], $\text{Na}_{0.7}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.89}\text{O}_{2+z}$ [46], $\text{NaLi}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_2$ [47], $\text{Na}_{0.67}[\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$) [48], $\text{Na}_x\text{Mg}_{0.11}\text{Mn}_{0.89}\text{O}_2$ [49], $\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}]\text{O}_2$ [50], $\text{Na}_x\text{Ca}_y\text{CoO}_2$ [51, 52], $\text{NaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ [53], $\text{NaTi}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ [54], $\text{Na}(\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3})\text{O}_2$ [55], имеющие сходные характеристики.

Натрийсодержащие катодные материалы, имеющие три переходных металла, отличаются отсутствием ступеней на разрядных и зарядных кривых. Электроды состава $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ при циклировании в режиме $C/10$ в диапазоне потенциалов 2.5–4.0 В имели разрядную ёмкость более $115 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ [56]. Другие описанные тройные оксиды никеля, железа и марганца, имеющие неравномерное соотношение компонентов ($\text{NaFe}_x(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{1-x}\text{O}_2$ [57, 58], $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$ [59], $\text{Na}[\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}]\text{O}_2$ [60]), принципиально не отличаются от $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$. Примерно так же можно характеризовать и другие тройные оксиды: $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

[61], $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ [62], $\text{Na}_{0.45}\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.66}\text{O}_2$ [63], $\text{Na}_x\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{2/9}\text{Ni}_{1/9}\text{O}_2$ [64], $\text{Na}_{0.67}[\text{Mn}_{0.65}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}]\text{O}_2$ [65], $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ [66], $\text{NaNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_2$ [67], $\text{Na}_{0.8}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.5}]\text{O}_2$ [68], $\text{NaFe}_x(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{1-x}\text{O}_2$ [69].

1.2. Материалы на основе солевых систем

Аналогично феррофосфату лития LiFePO_4 – катодному материалу ЛИА, в настоящее время предпринимаются попытки исследовать аналогичные системы с феррофосфатом натрия. В отличие от LiFePO_4 , который используется только в структуре оливина, натриевый аналог NaFePO_4 может существовать в структурах оливина и маричита, и оба материала были исследованы в качестве катодов НИА [70–83]. При циклировании электродов на основе NaFePO_4 процесс заряда протекает вначале при потенциале около 3 В относительно натриевого электрода и при этом образуется $\text{Na}_{(1-x)}\text{FePO}_4$. После экстракции примерно трети натрия (т. е. при $x \approx 0.3$) потенциал скачкообразно возрастает до 3.2 В, а в системе появляются две фазы: $\text{Na}_{0.7}\text{FePO}_4$ и FePO_4 . Обратимая ёмкость при этом составляет 120–125 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ в режиме C/20 и около 90 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ в режиме C/2 [70]. NaFePO_4 может быть синтезирован также методом Печини [71] или синтезом в расплавах [84].

Первоначально считалось, что маричит в принципе не обладает электрохимической активностью, поскольку в его структуре нет каналов для диффузии ионов натрия [72]. Однако в работе [73] было показано, что электроды из маричита способны «разрабатываться» при циклировании (в результате частичной аморфизации структуры); такие электроды имели начальную ёмкость 52 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, которая после 150 циклов возросла до 63 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Позже [74] на электродах из наноструктурированного маричита были достигнуты значения начальной ёмкости 142 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при устойчивом циклировании в течение 200 циклов.

Ванадофосфат натрия $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON, впервые предложенный для натрий-ионных аккумуляторов в 2010 г. [85], может функционировать как активный материал не только отрицательного, но и положительного электрода [86–88]. На зарядных и разрядных кривых электродов из ванадофосфата натрия регистрируются площадки при потенциалах около 3.4 В с ёмкостью около 100 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, что соответствует экстракции и внедрению 2 ионов натрия и изменению заряда ванадия на 1 единицу (теоретическая ёмкость 118 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$) [89–91]. Для обеспечения работы при высоких нагрузках используют покрытие частиц $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ углеродом [89, 90, 91] или создание композитов с уг-

леродными нановолокнами [92]. Сообщалось о достижении ёмкости 100, 92 и 50 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при циклировании в режимах C/10, 1C и 30C [89].

Внимание исследователей привлёк и пирофосфат натрия-железа $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ [93–99], хотя его теоретическая ёмкость значительно меньше – 97 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, поскольку железо может менять свой заряд лишь на единицу. Реально достигнутые значения ёмкости при небольших токовых нагрузках были близки к теоретическим, а в комбинации с углеродными нанотрубками и сажей такие электроды имели ёмкость около 60 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ в режиме 20C [98]. На зарядных и разрядных кривых таких электродов отмечается короткая площадка при потенциале около 2.5 В и основная площадка в интервале потенциалов от 2.8 до 3.2 В.

Из других фосфатов следует упомянуть $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ [100], электроды из которого демонстрировали разрядную ёмкость 95 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ в диапазоне потенциалов от 4.7 до 4.1 В в режиме C/5, что соответствует экстракции 2.2 ионов натрия на формульную единицу, а также композит $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ с углеродом [101], композит $\text{Na}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ с углеродом [102], $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ [103] и $\text{Na}_{6.24}\text{Fe}_{4.88}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ [104].

Описан натрий-ионный аккумулятор с катодом, изготовленным из NaVPO_4F [105], который циклировался со средним разрядным напряжением 3.7 В и с заметной деградацией. Начальная ёмкость NaVPO_4F составила 82 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, а после 30 циклов она снизилась вдвое. В более поздней статье тех же авторов [106] ёмкость удалось повысить до 97–110 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при теоретической ёмкости 142.5 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. В [107] исследован ванадофосфат натрия, в котором часть ионов ванадия замещена на хром ($\text{NaV}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4\text{F}$, где $x = 0.04$ и 0.08). Это привело к увеличению начальной ёмкости, но к ускорению деградации при циклировании. При этом нанесение на частицы NaVPO_4F углеродного покрытия не привело к кардинальному улучшению характеристик электродов [108, 109].

Из фторфосфатов, не содержащих ванадия, наибольшее значения имеют соединения общей формулы $\text{A}_2\text{MPO}_4\text{F}$, где $\text{A} = \text{Na}, \text{Li}$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$, наиболее известным среди которых является $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ [110–117]. Его теоретическая ёмкость, соответствующая экстракции одного иона натрия и переходу железа в трёхвалентное состояние, составляет 124 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Реально при циклировании обычно извлекается примерно 0.9 ионов натрия на формульную единицу, и ёмкость достигает 110–115 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Нанесение на частицы $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$

слоя углерода позволило реализовать ёмкость, близкую к теоретической, в режиме $C/10$, $75 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ в режиме $C/2$ и $25 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ в режиме $8C$ [113, 114].

Замещение в ванадофосфате $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ одной группы PO_4 на три атома фтора даёт фторванадофосфат $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, получивший в последнее время большую популярность как потенциальный катодный материал для НИА [118–124]. Замена PO_4^{3-} на 3F^- приводит к некоторому повышению ёмкости за счёт уменьшения молярной массы и позволяет сместить рабочий потенциал разряда в положительную сторону [122]. Если на разрядных и зарядных кривых для $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ отмечается только одна площадка при потенциале 3.4 В, то для $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ регистрируются две примерно равные по длине площадки при потенциалах 3.6 и 4.0 В. Теоретическая удельная ёмкость фторванадофосфата натрия при экстракции двух ионов натрия составляет $128 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Изучены НИА с анодом на основе графита [123] или титаната лития [124]. Уже в одной из ранних работ [118] сообщалось о сохранении ёмкости $120 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ в течение 200 циклов. Близкие результаты получены в [119, 121]. Описаны также $\text{Na}_3\text{GaV}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [125] и $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{32x}$ [126], в последнем из которых часть фтора замещена на кислород с увеличением заряда ванадия, хотя положительного эффекта эти замещения не дали. Следует также упомянуть работы [127–130], где описаны $\text{Na}_{1.5}\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$, $\text{Na}_{1.5}\text{VPO}_{4.8}\text{F}_{0.7}$, $\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ и $\text{Na}_3(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 1$).

2. АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ (материалы отрицательного электрода)

При исследовании возможностей синтеза анодных материалов НИА в первую очередь использовали те же классы соединений, которые используются в ЛИА. Это различные углеродные материалы, металлические сплавы, оксиды и сульфиды, более сложные неорганические соединения, а также органические композиты.

2.1. Анодные материалы на основе углеродных материалов

Невозможность внедрения иона натрия в графит вследствие большего размера иона по сравнению с ионом лития была установлена в работах авторов [131–133]. В то же время согласно данным *ab initio* моделирования в турбостратно-разупорядоченные формы углерода может внедряться один ион натрия на 8 атомов углерода [134], что примерно соответствует ёмкости около $200 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Именно поэтому твёрдый углерод стал объектом многочисленных исследований [135–158].

В работах [131, 132, 143] было показано, что электрохимические характеристики анодов из твёрдого углерода в значительной степени зависят от его структуры и от природы электролита. Так же как и при внедрении ионов лития, отмечалось наличие большой необратимой ёмкости при первоначальном внедрении натрия, что связано с формированием пассивной плёнки на поверхности углерода.

Электрохимические свойства твёрдого углерода в большой степени зависят от наличия нанопористости, но в то же время она способствует повышению необратимой ёмкости. Более точные исследования показали, что негативным фактором является лишь открытая пористость углеродного материала. В [142] для создания структур с регулируемым соотношением микро- и нанопористости твёрдый углерод получали пиролизом смеси сахара с бикарбонатом натрия. Газовыделение при термоллизе Na_2CO_3 приводит к образованию пор с диаметром около 10 нм. С изменением содержания бикарбоната натрия в исходной смеси изменяется соотношение субмикронных и нанометровых пор, и существует определённый оптимальный состав смеси, обеспечивающий удельную ёмкость материала 324 и 289 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ на втором и сотом циклах соответственно.

Для синтеза твёрдого углерода могут быть использованы различные исходные материалы: сахароза, полиакрилонитрил [143], картофельный крахмал [144], поливинилхлорид [145], скорлупа арахиса [152], торфяной мох [153], кожура бананов [154], полианилин [146, 147]. Процесс внедрения натрия в углерод происходит в диапазоне потенциалов от 1.0 до 0.1 В. Обратимая ёмкость по интеркаляции натрия может достигать $300 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Следует отметить, что сообщалось об очень высокой ёмкости материала ($430 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ для первого цикла при токе $30 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ с потерей ёмкости 2.5% после 200 циклов), полученного пиролизом биомассы [149]. Правда, в [150] для такого же материала показаны гораздо более скромные результаты.

При использовании в качестве анода нефтяного кокса получены достаточно скромные значения ёмкости – около $85\text{--}95 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ [159, 160]. Обратимая ёмкость для сажи составила около $200 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, но при этом регистрировалась огромная необратимая ёмкость на первом цикле [161].

Использованию углеродных наноматериалов в качестве анода натрий-ионного аккумулятора посвящено большое количество публикаций. Так, на электродах, изготовленных из нановолокон, полученных электроспиннингом, была достигнута обратимая ёмкость 233 и $82 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при плотностях тока 50 и $2000 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ соответственно, причём падение

ёмкости за 200 циклов составило всего 2,3% [162]. Волокна, полученные электроспиннингом из смеси очищенного лигнина и полиакрилонитрила [163, 164], позволяли изготавливать прочные электроды без использования связующего с начальной ёмкостью 293 и 210 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при токах 20 и 400 $\text{mA}\cdot\text{г}^{-1}$ соответственно. Потери ёмкости после 200 циклов составили менее 10%. Войлокоподобные электроды, полученные электроспиннингом полиакрилонитрила, при циклировании током 500 $\text{mA}\cdot\text{г}^{-1}$ показали ёмкость 140 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ [165]. Ёмкость углеродных волокон, полученных карбонизацией целлюлозы, составляла 255 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при токе 40 $\text{mA}\cdot\text{г}^{-1}$ и 85 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при токе 2000 $\text{mA}\cdot\text{г}^{-1}$, а также имели хорошую циклируемость [166]. Углеродные волокна, допированные азотом, полученные из полипиррола, хорошо зарекомендовали себя при повышенных нагрузках – 134 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при токе 200 $\text{mA}\cdot\text{г}^{-1}$ и 73 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при токе 20 000 $\text{mA}\cdot\text{г}^{-1}$ [167]. Благоприятное влияние допирования азотом отмечалось и другими авторами для волокнистых [168] и неволокнистых углеродных материалов [169–172].

Другой вид наноматериалов, заслуживающих внимания, – полые наноматериалы. Так, материал, состоящий из полых наносфер, полученных гидротермальной карбонизацией глюкозы, продемонстрировал начальную ёмкость 200–240 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ [173]. Электроды на основе многостенных углеродных нанотрубок, полученных пиролизом полианилиновых нанотрубок, выдержали 400 зарядно-разрядных циклов в режиме $C/5$ при ёмкости около 250 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ [174]. Углеродные сферы микронного размера [175], полученные карбонизацией полиэтилена низкой плотности или мезитилена в вентилируемом автоклаве, при относительно малых нагрузках уступали обычному твёрдому углероду, но могли работать в форсированных режимах. Даже при токе 1500 $\text{mA}\cdot\text{г}^{-1}$ электроды из такого материала имели ёмкость около 40 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Близкие характеристики получены и для другого сферического материала [176], синтезированного карбонизацией сахарозы в микроволновой установке. Электроды из такого материала, полученного карбонизацией при температуре 500°C, имели ёмкость 183 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ после 50 циклов при токе 30 $\text{mA}\cdot\text{г}^{-1}$ и 83 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при токе 1000 $\text{A}\cdot\text{г}^{-1}$.

2.2. Анодные материалы на основе металлов и сплавов

Использование металлов в качестве отрицательных электродов НИА до сих пор остаётся под большим вопросом. В 2012 г. были предприняты попытки использовать олово как металл, обратимо внедряющий натрий [177, 178]. Из диаграммы со-

стояния Na-Sn следует, что эти компоненты образуют ряд интерметаллических соединений состава от NaSn_6 до $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$. Даже состав, содержащий максимальное количество натрия, уступает по ёмкости литиевому интерметаллиду $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$. Кроме того, изменение объёма при процессах интеркаляции/деинтеркаляции натрия в олово ещё более критично из-за большего размера иона натрия. Действительно, при циклировании олова толщиной 10–12 мкм на алюминиевой подложке при плотности тока 85 $\text{mA}\cdot\text{г}^{-1}$ на гальваностатических кривых в интервале потенциалов от 0.005 до 1.2 В регистрировались три чёткие площадки. При этом общая ёмкость на первом цикле составила 730 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, но к пятому циклу она снизилась до 200, а к десятому – до 100 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ [177]. В более узком интервале потенциалов от 0.005 до 0.2 В (при неполном извлечении натрия) удалось получить 300 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ в течение 15 циклов [177].

При исследовании тонкоплёночных анодов из олова толщиной от 50 нм до 6 мкм, нанесённого на медную подложку методом магнетронного напыления, в ходе первого цикла регистрировались чёткие площадки, соответствующие образованию интерметаллидов NaSn_5 , NaSn , Na_9Sn_4 и $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$, но дальнейшее циклирование не проводилось [179, 180].

Логично предположить, что тонкие плёнки [178] и нанодисперсные материалы на основе олова будут лучше циклироваться при внедрении натрия. Однако до сих пор не получены приемлемые результаты по обратимому внедрению натрия. Так, при использовании порошка олова с размером частиц менее 150 нм в широком диапазоне потенциалов (0.0–1.5 В) при переходе от первого цикла к десятому ёмкость упала от 750 до 20 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ [181]. Сходные результаты были получены и для образца с размером частиц 44 мкм. Только при сужении диапазона потенциалов (0.0–0.8 В) и оптимизации состава электролита удалось достигнуть ёмкости 570 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ после 25 циклов при токе 50 $\text{mA}\cdot\text{г}^{-1}$ [181].

Из других металлов, используемых в качестве отрицательного электрода НИА, стоит отметить сурьму [182–187], её композиты с углеродом [188–200], а также сплавы сурьмы [201–210]. Электрод из порошка сурьмы микронных размеров и смеси сажи с углеродными волокнами в качестве электропроводной добавки показал ёмкость 600 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ в течение 160 циклов [182]. Отмечено, что при внедрении лития в сурьму образуется ряд интерметаллидов, а при интеркаляции натрия – аморфные фазы переменного состава. Анализ на основе теории функционала плотности показал, что при внедрении

лития в сурьму образуются кубическая фаза Li_3Sb , а при внедрении натрия – гексагональная Na_3Sb , характеризующаяся более ионным характером связи [184]. Авторы [185] подробно проанализировали состав SEI на сурьмяных электродах при внедрении лития и натрия.

Электроды из сурьмяных наностержней имели ёмкость $620 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ после 100 циклов и около $520 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ после 250 циклов при токе $200 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$. Даже при токе $20000 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ начальная ёмкость таких электродов превышала $550 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, что делает перспективы их использования обнадеживающими [183]. В работе [186] проведено сравнение электродов, изготовленных из наночастиц сурьмы, полученных из коллоидных растворов, с размером 10 и 20 нм и из «микророшка». На электродах из частиц размером 20 нм были реализованы значения удельной ёмкости 600 и $500 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при циклировании в режимах $C/2$ и $20C$. Для электродов с размером частиц 10 нм в этих же условиях ёмкость составила 530 и $360 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, а электроды из «микророшка» вообще не выдерживали нагрузок больше $4C$.

Первое исследование композитов сурьмы с углеродом [188] датировано 2012 г. Было показано, что такие композиты обеспечивают устойчивую работу НИА в течение 100 циклов с ёмкостью $610 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при номинальной нагрузке. Такие электроды могут выдерживать токи разряда до $2000 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$. В работе [189] наночастицы сурьмы с размером около 30 нм были равномерно распределены по сетке из углеродных волокон диаметром около 400 нм, полученных электроспиннингом. Эти электроды обладали способностью к длительному циклированию с начальной ёмкостью $422 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, которая после 300 циклов снизилась до $350 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Электроды с близкими характеристиками описаны в [190, 191].

Композит сурьмы с ацетиленовой сажей, приготовленный восстановлением SbCl_3 боргидридом натрия в суспензии сажи, выдержал 70 циклов практически без снижения ёмкости $473 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при токе $100 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$. В пересчёте на массу сурьмы ёмкость составляла $624 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, приближаясь к теоретическому значению для Na_3Sb ($660 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$) [192]. Композиты сурьмы с углеродом со структурой «ядро в оболочке» (core in shell) [193–195], в которой оболочкой является слой углерода, показали хорошую циклируемость, по крайней мере, на протяжении 100 циклов, с ёмкостью около 600 [195] и 400 [193] $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$.

В композитах с восстановленным оксидом графена наночастицы сурьмы были равномерно распределены по поверхности графеновых листов, которые

собирались в стопки, образующие ленты микронных размеров [196, 197]. К удивлению, на таких композитах были получены относительно скромные результаты – менее $400 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ даже при токе $20 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ и заметная деградация уже на первых 30 циклах. Изучены также пористые наноленты углерода, допированного азотом, на поверхности которых закреплены наночастицы сурьмы [198], и композит сурьмы с многостенными углеродными нанотрубками [199]. Для наночастиц сурьмы [198] удельная ёмкость по внедрению натрия при достаточно высокой плотности тока ($2000 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$) составляла около $220 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ на протяжении 180 циклов.

Если сплавы сурьмы с оловом изучены довольно хорошо, то работы по другим сплавам сурьмы для анодов НИА единичны. Сплавы сурьмы с алюминием [201], молибденом [202], медью [203], железом [204] и никелем [205] не показали преимуществ перед чистой сурьмой или её композитами с углеродными материалами.

Более сложные структуры с сурьмой описаны в работах [206–208]. Трёхслойные структуры SiC-Sb-C (с массовым соотношением 20%-70%-10%) и SiC-Sb/Cu-C (15%-70%/5%-10%), приготовленные методом механоактивации [206], состояли из неактивного карбида кремния, окружённого частицами сурьмы или сплава сурьмы и меди, а наружную оболочку представлял углерод. При циклировании током $100 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ ёмкость электродов из композита SiC-Sb-C возросла за 100 циклов от 440 до $500 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, а ёмкость электродов из композита SiC-Sb/Cu-C в тех же условиях увеличилась от 500 до $590 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Нанокompозиты состава FeSb-TiC-C [207] и SnSb-TiC-C [208] показали более скромные результаты.

Вопрос об обратимом внедрении натрия в кремний, германий и индий до сих пор остаётся открытым. Расчёты по теории функционала плотности [211] показывают, что можно рассчитывать на внедрение натрия в аморфный кремний. Однако первые работы в этой области показали обратное – внедрение натрия в кристаллический кремний ничтожно [181, 212, 213]. В более поздних работах было показано, что этот процесс возможен, если использовать кремний в наноструктурированном виде [214]. Бесперспективными оказались попытки обратимого внедрения натрия в германий [215, 216] и индий [217]. На тонких (субмикронных) плёнках германия удавалось получить начальную ёмкость около $300 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, но при циклировании она быстро спадала.

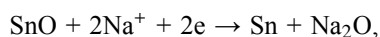
Несколько неожиданные результаты получены при использовании электродов из смеси свинцово-

го порошка с добавкой углерода для повышения проводимости и поливинилиденфторида в качестве связующего на медной подложке [218]. На гальваностатических кривых отмечались четыре площадки, соответствующие образованию интерметаллидов NaPb_3 , NaPb , Na_9Pb_4 и $\text{Na}_{15}\text{Pb}_4$. Последнему интерметаллиду соответствует теоретическая ёмкость $485 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Это меньше теоретической ёмкости для олова и сурьмы, но с учётом различия в плотности указанных металлов различие в волюмометрической ёмкости становится небольшим. Электрод с содержанием 98% Pb и 1% углерода имел ёмкость $464 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ (около 96% от теоретической) после 50 циклов [218]. В связи с этим можно полагать, что свинец имеет определённые перспективы для использования в НИА.

В работах [219–222] описаны нанокомпозиты сплава SnSb с углеродом, причём в [220, 221] в качестве углерода выступал восстановленный оксид графена, формирующий демпфирующую матрицу и препятствующий агломерации наночастиц сплава, имеющих размеры 20–30 нм. Электроды из такого композита имели ёмкость более $400 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ на протяжении 80 циклов при номинальном токе и выдерживали форсированные режимы до 30С. Электроды из сплава SnSb , полученного обработкой порошков олова и сурьмы в шаровой мельнице, продемонстрировали ёмкость около $700 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при токе $11 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ (С/10) и $500\text{--}550 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при токе С/2 [223]. Тонкие плёнки сплава SnSb изучены также авторами [224].

2.3. Анодные материалы на основе оксидов

Оксиды олова [225–230] и композиты оксидов олова с углеродными материалами [229–236] являются наиболее перспективными материалами для отрицательного электрода НИА. Авторы [225] предложили механизм функционирования электродов из SnO_2 при обратимом внедрении натрия. При первой катодной поляризации при потенциалах 3–0.8 В происходит внедрение ионов натрия в структуру диоксида олова. При потенциалах менее 0.8 В начинается взаимодействие иона натрия с диоксидом олова с образованием наночастиц олова и Na_2O . Наконец, при потенциалах менее 0.1 В наблюдается образование сплава Na_xSn . Авторами [226] показано, что при электрохимическом восстановлении тонких слоёв высокопористого SnO_2 на медной подложке происходит последовательное образование сначала Na_2O и олова



а затем серии интерметаллидов NaSn_3 , $\alpha\text{-NaSn}$, Na_9Sn_4 и $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$. При этом лишь в ходе процесса разряда последние вновь переходят в олово.

Монооксид олова SnO исследовался в виде гранулярного покрытия на медной подложке [228], в виде порошка (микросферы, состоящие из мезопористых пластинок толщиной 20 нм с толщиной стенок пор около 5 нм) [227] и в виде синтезированных гидротермальным методом частиц «цветочной» (flower-like) морфологии с толщиной «лепестков» около 200 нм [229]. В случае покрытия [228] начальная ёмкость составила около $550 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ и снизилась после десятого и пятидесятого циклов до 400 и $250 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ соответственно. Лучшие характеристики были получены для последнего образца [229] – начальная ёмкость $450 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при токе $50 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$, которая к пятидесятому циклу увеличилась до $530 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. При токе $500 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ ёмкость этих электродов составляла $320 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$.

В работах [233–236] исследованы композиты SnO_2 с наночастицами углерода – многостенными углеродными нанотрубками [233] и восстановленным оксидом графена [234–236]. Использование углеродных нанотрубок не привело к значительному положительному эффекту: наночастицы SnO_2 , нанесённые на нанотрубки, позволили получить не более $200 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, правда, с незначительной деградацией на протяжении 100 циклов. Лучший результат с композитами наночастиц SnO_2 на восстановленном оксиде графена доложен в [235]: при циклировании током $20 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ были достигнуты ёмкости более $650 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, а при токе $320 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ – около $300 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, при этом ёмкость оставалась неизменной при обоих токах на протяжении 100 циклов.

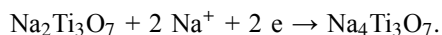
Многочисленные исследования посвящены также материалам на основе диоксида титана [237–252]. При интеркаляции 1 иона натрия на молекулу TiO_2 теоретическая ёмкость должна составлять $335 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, однако это значение никогда не достигается. На электродах из нанокристаллического анатаза [237] была достигнута начальная ёмкость около $200 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ в интервале потенциалов от 0 до 2 В, которая после 100 циклов понизилась до $150 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. В практически более важном интервале потенциалов от 0 до 1 В реализуется примерно вдвое меньшая ёмкость. Близкие характеристики были получены и авторами [238].

Материалы со структурой «ядро в оболочке», в которых зерном являются частицы анатаза с диаметром от 0.5 до 2 мкм, а оболочка состоит из нанопластинок TiO_2 , показали разрядную ёмкость не выше $130 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ в интервале потенциалов 0–2.5 В и $65 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ в интервале 0–1 В [239]. Описаны

электроды из нанотрубок TiO_2 [241–244] с близкими параметрами. Допирование диоксида титана ниобием приводит к повышению электронной проводимости и позволяет реализовать форсированные режимы разряда (до 50С) [248].

Различные композиты диоксида титана с углеродом описаны также в [246, 249, 251–254]. Этот подход позволяет повысить электронную проводимость композита, ускорить ионный перенос по границам раздела и стабилизировать наночастицы. Этот эффект достигается и при нанесении углеродного покрытия на наностержни из анатаза [246], а также при использовании микросфер TiO_2 , покрытых слоем углерода [252], нановолокон с углеродным покрытием [253], композита TiO_2 с графеном [254]. Электроды с такими материалами могут работать при нагрузках до 30С [252]. Для композита из наночастиц анатаза, допированного фтором, на углеродных нанотрубках удалось провести циклирование при токах до 100С [249].

В работах по НИА были исследованы различные титанаты натрия [255–289], из которых самым популярным является $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [256–271]. Процесс заряда анода из $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ описывается уравнением



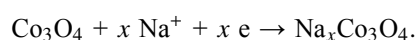
Обратимая ёмкость, соответствующая этому процессу, составляет $177.5 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Так же, как и в литиевой системе, процесс (5) (и обратный ему процесс деинтеркаляции лития) протекает по двухфазному механизму [256, 258–263, 267, 271]. В соответствии с этим при экстракции натрия на гальваностатических кривых отмечается участок с практически постоянным потенциалом около 0.3 В относительно натриевого электрода сравнения, что выгодно отличает титанат натрия от диоксида титана. Авторы [264] отмечают образование промежуточной фазы, которой соответствует дополнительная ступенька на гальваностатических кривых.

На электродах из титаната $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ при малых токах реализуются ёмкости, близкие к теоретическим [258, 259, 264], но при циклировании часто отмечается сильная деградация. В то же время такие электроды даже без специальных проводящих добавок работоспособны в режимах около 5С [258, 261]. Так, в работе [261] получена ёмкость $93 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при токе 5С после 50 циклов. Описаны и различные наноструктурированные формы $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ – нанотрубки, нанесённые на графит [257], нанотрубки, образующие трёхмерную сетку (паутину) [263], микросферы [261], нанопластины [265].

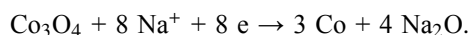
Описан и ряд титанатов натрия других составов, используемых в качестве анодных материалов НИА: $\text{NaNHfTi}_3\text{O}_7$ [272, 273],

NaTiO_2 [274], $\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ [275], $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [276–279], $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ [280], $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [281], а также допированные и смешанные соединения $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Ti}_{0.67}\text{O}_2$ [282], $\text{Na}_{0.66}[\text{Li}_{0.22}\text{Ti}_{0.78}]\text{O}_2$ [283], NaFeTiO_4 и $\text{Na}_4\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [284], $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.73}\text{Li}_{0.27}\text{O}_4$ [285] и $\text{Na}_{0.56}\text{Ti}_{1.72}\text{Fe}_{0.28}\text{O}_4$ [286].

Для обратимого внедрения натрия также использовались оксиды кобальта, но их характеристики, как правило, уступают таковым для аналогичной литиевой системы. Показано [290], что в ходе первого заряда Co_3O_4 происходит внедрение ионов натрия в диапазоне потенциалов от 2 до 0.2 В, сопровождающееся изменением средней валентности кобальта:



Затем на гальваностатической кривой регистрируется площадка, соответствующая образованию оксида натрия и кобальта. Суммарный катодный процесс в таком случае описывается уравнением



Ему соответствует ёмкость $1369 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, но из-за образования оксида натрия этот процесс необратим, и в процессе разряда реализуется ёмкость только около $600 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. Близкие результаты получены также в работах [291–295].

Близки по идеологии и работы по исследованию шпинелей NiCo_2O_4 . Первая такая работа была выполнена ещё в 2002 г. [296]. Было установлено, что при внедрении натрия в NiCo_2O_4 также вначале образуется соединение переменного состава $\text{Na}_x\text{NiCo}_2\text{O}_4$, а затем происходит восстановление никеля и кобальта до металлов с образованием оксида натрия [296–298]. На электродах из нанопластинок NiCo_2O_4 толщиной менее 10 нм получены устойчивые значения ёмкости более $200 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ в течение 50 циклов при токах 100 и $200 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ [299]. Близкие характеристики имеет описанный в [300] наноматериал MnCo_2O_4 с морфологией цветков (flower-like).

При внедрении натрия в наноструктурированный оксид меди CuO вначале происходит частичное восстановление оксида меди с образованием соединения переменного состава $\text{Cu}_{1-x}^{\text{II}}\text{Cu}_x^{\text{I}}\text{O}_{1-x/2}$ и оксида натрия [301–303]. Затем образуются Cu_2O и металлическая медь. В процессе разряда НИА CuO регенерируется. Суммарный процесс происходит в диапазоне потенциалов от 0 до 3 В, при этом полная ёмкость за 50 циклов снижается от 600 до $300 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$.

Электроды из нанопластинок NiO [304] продемонстрировали устойчивое циклирование с ёмкостью около $300 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ при токах 0.5 и $1.0 \text{ A}\cdot\text{г}^{-1}$

в диапазоне потенциалов 0–3 В. В диапазоне 0–1.5 В ёмкость примерно вдвое меньше.

В ЛИА часто используются оксиды ванадия. Ванадий в них может изменять свою валентность от +5 до +2, что обеспечивает высокую теоретическую ёмкость. Редокс-превращения ванадия охватывают широкую область потенциалов, и материалы на основе оксидов ванадия обычно предназначаются для катодных материалов. Однако в некоторых случаях такие соединения могут использоваться и в качестве анодов в паре с достаточно положительными электродами. В [305] исследованы ванадаты натрия Na_xVO_2 , где $x = 1$ со слоистой структурой и $x = 0.7$ с тригональной симметрией. В обе структуры натрия внедряется обратимо при ограниченном диапазоне изменений x , а на гальваностатических кривых при этом появляются короткие площадки при потенциалах 2.4, 2.2, 2.0, 1.6 В. Ёмкость суммарного процесса составляет около $120 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$.

Ванадат натрия общей формулы $\text{Na}_{1.5+y}\text{VO}_3$ обратимо циклируется в диапазоне потенциалов от 0.8 до 2.6 В, проявляя ёмкость около $150 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, что соответствует изменениям y от 0.5 до 1.2 [306]. Примерно такие же характеристики получены для ванадата α' - NaV_2O_5 [307, 308]. Для композита, состоящего из переплётённых нановолокон углерода и ванадата меди $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в диапазонах от 0 до 3 и от 0 до 1.5 В реализуются ёмкости около 300 и $150 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ соответственно [309]. Следует упомянуть и исследования $\text{Na}_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ [310]. Однако перспективы практического использования соединений ванадия в качестве анодных материалов НИА сомнительны из-за высокого значения потенциала при экстракции ионов натрия.

3. ЭЛЕКТРОЛИТЫ

Природа электролита оказывает значительное влияние на эффективную работу любого источника тока, в том числе и натрий-ионного. Были опробованы совершенно различные электролиты на основе неводных и водных растворов, ионных жидкостей, полимерных и гель-полимерных, керамических и стеклообразных электролитов. Важными показателями при выборе электролита являются не только ионная проводимость, электрохимическое окно стабильности, термическая и механическая (для твёрдых электролитов) устойчивость, безопасность, экономические и экологические факторы, но и механизм их взаимодействия с электродными материалами и свойства образующегося SEI.

В подавляющем большинстве исследований, упомянутых нами ранее, использованы жидкие неводные электролиты, т. е. растворы солей натрия

в индивидуальных или смешанных апротонных растворителях. Чаще всего в качестве солей используют перхлорат (NaClO_4), гексафторфосфат (NaPF_6) или бистрифторсульфонимид натрия ($\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, NaTFSI), а в качестве компонентов растворителей – пропиленкарбонат (ПК), этиленкарбонат (ЭК), диметилкарбонат (ДМК), диэтилкарбонат (ДЭК), тетрагидрофуран, диметиловый эфир триэтиленгликоля (триглим).

Как правило, концентрация солей натрия в жидких апротонных электролитах составляет около 1 М и обычно соответствует максимуму на концентрационной зависимости проводимости (при комнатной температуре порядка единиц $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$). При равной концентрации удельная электропроводность сильно зависит от состава растворителя и намного слабее – от природы аниона соли. Например, удельная проводимость 1 М NaPF_6 , NaClO_4 и NaTFSI в чистом ПК составляет соответственно 7.91, 6.42 и $6.15 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. В то же время удельная электропроводность 1 М NaClO_4 в триглиме, ПК и эквивалентных смесях ЭК:ДЭК, ЭК:триглим, ЭК:ПК, ЭК:ДМК и ЭК:диметоксиэтан равна соответственно 3.65, 6.50, 6.35, 7.05, 8.25, 10.1 и 12.6. Температурная зависимость электропроводности жидких апротонных электролитов обычно не подчиняется уравнению Аррениуса, а намного лучше описывается уравнением Фогеля–Фульчера–Таммана.

Использование более многокомпонентных электролитов позволяет расширить температурный интервал работы аккумулятора. Показано, что анод на основе твёрдого углерода в 1 М NaPF_6 в смеси 45% ЭК, 45% ПК и 10% ДМК имеет неплохие характеристики в диапазоне температур от -15 до $+75^\circ\text{C}$ [140].

Сопоставлению разных электролитов в работе НИА уделялось немного внимания. Как правило, выбор электролита не приводит к значимому изменению начальной ёмкости, но от него во многом зависит скорость деградации НИА. Авторы [136] проводили сравнение циклирования электродов из твёрдого углерода в 1 М растворах NaClO_4 в индивидуальных ЭК, ПК и бутиленкарбонате (БК), а также в эквивалентных смесях ЭК-ДМК, ЭК-этилметилкарбонат (ЭМК) и ЭК-ДЭК. Начальная ёмкость была примерно одинаковой – $230\text{--}240 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. В то же время при циклировании током $25 \text{ mA}\cdot\text{г}^{-1}$ ($C/10$) в 1 М NaClO_4 в чистом ПК ёмкость за 90 циклов снизилась до $220 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, тогда как в растворе NaClO_4 в чистом БК ёмкость после 50 циклов была менее $100 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. В смешанных растворителях минимальная деградация была отмечена для

раствора в ЭК-ДЭК ($220 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ после 100 циклов), а максимальная – для ЭК-ДМК ($110 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ после 25 циклов). Во многих работах отмечается, что небольшая добавка фторэтиленкарбоната (ФЭК) к обычному карбонатному электролиту способствует улучшению циклируемости, что авторы связали с влиянием этой добавки на свойства SEI.

При исследовании работы анодов на основе анатаза в 1 М растворах NaClO_4 , NaPF_6 и NaTFSI в индивидуальном ПК, а также в 1 М растворах NaClO_4 в смесях ЭК:ПК и ЭК:ДМК было показано, что максимальную ёмкость и лучшую циклируемость обеспечивает раствор NaClO_4 в смеси ЭК:ПК (1:1) [254]. В [148] исследовалась работа электрода из твёрдого углерода в четырёх разных электролитах – 1 М растворах NaClO_4 и NaPF_6 в чистом ПК и смеси ЭК:ДМК. Лучшие результаты были получены в 1 М NaClO_4 в смеси ЭК:ДМК

Благотворное влияние добавки ФЭК было отмечено по отношению к самым разнообразным отрицательным электродам, в том числе к электродам из твёрдого углерода, порошка олова, композита $\text{Cu}_6\text{Sn}_5\text{-TiC-C}$, дисперсной сурьмы, оксида олова, Co_3O_4 , Sn_4P_3 , фосфора, композита SnSb с пористыми углеродными нановолокнами, Cu_2Sb , нанокompозита FeSb-TiC-C . Как правило, влияние ФЭК проявляется через образование более устойчивого SEI при восстановлении электролита. В то же время в работе [38] указывается на положительное влияние ФЭК на работу положительного электрода ($\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$).

В последнее время всё большую популярность приобретают электролиты на основе растворов солей натрия в ионных жидкостях, характеризующихся низкой летучестью, негорючестью, высокой термической и электрохимической стабильностью. Окно электрохимической стабильности электролитов на основе ионных жидкостей составляет от 0 В (осаждение натрия) до примерно 5 В, что позволяет использовать такие электролиты с достаточно высоковольтовыми материалами положительного электрода. Ещё одним достоинством электролитов на основе ионных жидкостей является возможность работы при повышенных температурах (до 150°C).

Применение полимерных электролитов в натрий-ионных (как и в литий-ионных) аккумуляторах в принципе может дать определённые преимущества (демпфирование объёмных изменений электродов при циклировании, упрощение технологии гибких аккумуляторов и т. п.). К настоящему времени опубликовано немало работ по исследованиям полимерных электролитов на основе полиэтиленоксида (ПЭО), полиакрилонитрила, поливинилового спирта,

нафиона с проводимостью по ионам натрия, но исследования работы отдельных электродов в контакте с полимерным электролитом представляют редкость.

При конструировании ЛИА значительное внимание в последние годы уделяется использованию твёрдых электролитов. В первую очередь, это обусловлено повышением стабильности и безопасности их работы. С этой точки зрения в ближайшие годы следует ожидать повышения внимания и к разработке твёрдых электролитов и для НИА. О хороших перспективах развития этого направления говорит наличие значительного числа натрий-ионных электролитов, отличающихся высокой проводимостью уже при комнатной температуре. Характерно, что многие известные типы твёрдых электролитов отличаются существенно большей проводимостью по ионам натрия, чем по ионам лития.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Интерес к натрий-ионным аккумуляторам в последнее время существенно возрос. Интенсивные исследования активных электродных материалов показали принципиальную возможность создания электродов с приемлемыми значениями удельной ёмкости и с достаточно высоким ресурсом. Сейчас реально можно рассчитывать на разработку анодов с удельной ёмкостью около $300 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ на основе углеродных материалов и с ёмкостью около $500 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ на основе олова, сурьмы, оксидов титана и кобальта. Отдельные анодные материалы могут работать более 1000 циклов и разряжается в режимах до 100C . Характеристики катодных материалов намного скромнее. При использовании катодов на основе слоистых оксидов можно рассчитывать на удельную ёмкость около $200 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. В лучшем случае такие электроды можно будет разряжать в режиме 30C .

На фоне огромного количества исследований отдельных электродов встречается ограниченное количество статей, описывающих работу лабораторных макетов аккумуляторов (хотя совместимость разноимённых электродов представляет собой довольно серьёзную проблему, хотя бы из-за необходимости оптимизации электролита). Описан ряд лабораторных макетов аккумуляторов. Некоторые из них проработали до 250 циклов и имели удельную энергию до $130 \text{ В}\cdot\text{т}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$.

Основная область применения ЛИА – питание портативной электронной аппаратуры. Именно в этом сегменте наиболее ярко проявляется такое достоинство ЛИА, как высокая удельная энергия (в расчёте на единицу объёма или единицу массы).

Попытки расширить область применения ЛИА в сторону более крупных единичных устройств, в частности для использования в электромогилах, наталкиваются на серьёзные проблемы. Расчёты показывают, что даже после решения технических проблем широкое распространение крупногабаритных ЛИА будет ограничиваться доступностью литиевого сырья. Натрий-ионные аккумуляторы серьёзно уступают литий-ионным аналогам по показателю удельной энергии, но не имеют ограничений по сырью, и не будут испытывать конкуренции в области ста-

ционарных установок. Второй важный показатель – экономический. При использовании ЛИА в сложной портативной электронной технике стоимость аккумулятора не является решающим фактором. Однако она может вносить существенный вклад в ценообразование крупных стационарных установок с высоким энергопотреблением. На основании этого можно полагать, что литий-ионные и натрий-ионные аккумуляторы будут иметь свои ниши в разных областях применения, не испытывая серьёзной конкуренции.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской научной фонды (проект № 16-13-00024).

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Russian Science Foundation (project no. 16-13-00024).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Slater M. D., Kim D., Lee E., Johnson Ch. S. Sodium-Ion Batteries // *Adv. Funct. Mat.* 2013. Vol. 23. P. 947–958.
2. Doeff M. M., Ma Y., Visco S. J., De Jonghe L. C. Electrochemical Insertion of Sodium into Carbon // *J. Electrochem. Soc.* 1993. Vol. 140. P. L169–L170.
3. Delmas C., Fouassier C., Hagemmuller P. Structural classification and properties of the layered oxides // *Phys. B + C.* 1980. Vol. 99. P. 81–85.
4. Doeff M. M., Peng M. Y., Ma Y., De Jonghe L. C. Orthorhombic Na_xMnO_2 as a Cathode Material for Secondary Sodium and Lithium Polymer Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 1994. Vol. 141. P. L145–L147.
5. Doeff M. M., Richardson T. J., Kepley L. Lithium Insertion Processes of Orthorhombic Na_xMnO_2 Based Electrode Materials // *J. Electrochem. Soc.* 1996. Vol. 143. P. 2507–2516.
6. Sauvage F., Laffont L., Tarascon J.-M., Baudrin E. Study of the Insertion / Deinsertion Mechanism of Sodium into $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46. P. 3289–3294.
7. Hosono E., Saito T., Hoshino J., Okubo M., Saito Y., Nishio-Hamane D., Kudo T., Zhou H. High power Na-ion rechargeable battery with single-crystalline $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ nanowire electrode // *J. Power Sources.* 2012. Vol. 217. P. 43–46.
8. Dai K., Mao J., Song X., Battaglia V., Liu G. $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ with very fast sodium diffusion and stable cycling synthesized via polyvinylpyrrolidone-combustion method // *J. Power Sources.* 2015. Vol. 285. P. 161–168.
9. Qiao R., Dai K., Mao J., Weng T.-C., Sokaras D., Nordlund D., Song X., Battaglia V. S., Hussain Z., Liu G., Yang W. Revealing and suppressing surface Mn(II) formation of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ electrodes for Na-ion batteries // *Nano Energy.* 2015. Vol. 16. P. 186–195.
10. Zhou X., Guduru R. K., Mohanty P. Synthesis and characterization of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ from solution precursors // *J. Mater. Chem. A.* 2013. Vol. 1. P. 2757–2761.
11. Zhao L., Ni J., Wang H., Gao L. $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ -CNT electrodes for non-aqueous sodium batteries // *RSC Advances.* 2013. Vol. 3. P. 6650–6655.
12. Su D., Wang C., Ahn H.-J., Wang G. Single crystalline $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$ nanoplates as cathode materials for sodium-ion batteries with enhanced performance // *Chemistry – A European Journal.* 2013. Vol. 19. P. 10884–10889.
13. Ma X., Chen H., Ceder G. Electrochemical Properties of Monoclinic NaMnO_2 // *J. Electrochem. Soc.* 2011. Vol. 158. P. A1307–A1312.
14. Billaud J., Clément R. J., Armstrong A. R., Canales-Vázquez J., Rozier P., Grey C. P., Bruce P. G. $\beta\text{-NaMnO}_2$: A high-performance cathode for sodium-ion batteries // *J. Amer. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136. P. 17243–17248.
15. Guo S., Yu H., Jian Z., Liu P., Zhu Y., Guo X., Chen M., Zhou H. A high-capacity, low-cost layered sodium manganese oxide material as cathode for sodium-ion batteries // *ChemSusChem.* 2014. Vol. 7. P. 2115–2119.
16. Meng Y. S., Hinuma Y., Ceder G. An investigation of the sodium patterning in Na_xCoO_2 ($0.5 \leq x \leq 1$) by density functional theory methods // *J. Chem. Phys.* 2008. Vol. 128. Art. № 104708.
17. Bhide A., Hariharan K. Physicochemical properties of Na_xCoO_2 as a cathode for solid state sodium battery // *Solid State Ionics.* 2011. Vol. 192. P. 360–363.
18. Berthelot R., Carlier D., Delmas C. Electrochemical investigation of the P2- Na_xCoO_2 phase diagram // *Nat. Mater.* 2011. Vol. 10. P. 74–80.
19. D'Arienzo M., Ruffo R., Scotti R., Morazzoni F., Mari C. M., Polizzi S. Layered $\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$: a powerful candidate for viable and high performance Na-batteries // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. Vol. 14. P. 5945–5952.
20. Shibata T., Kobayashi W., Moritomo Y. Intrinsic rapid Na^+ intercalation observed in Na_xCoO_2 thin film // *AIP Adv.* 2013. Vol. 3. Article 032104.
21. Ding J. J., Zhou Y. N., Sun Q., Yu X. Q., Yang X. Q., Fu Z. W. Electrochemical properties of P2-phase $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ compounds as cathode material for rechargeable sodium-ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2013. Vol. 87. P. 388–393.
22. Rai A. K., Anh L. T., Gim J., Mathew V., Kim J. Electrochemical properties of Na_xCoO_2 ($x \sim 0.71$) cathode for rechargeable sodium-ion batteries // *Ceramics Intern.* 2014. Vol. 40. P. 2411–2417.
23. Molenda J., Baster D., Stokłosa A., Gutowska M. U., Szewczyk A., Puźniak R., Dybko K., Szot M., Tobola J. Correlation between electronic and electrochemical properties of $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}$ // *Solid State Ionics.* 2014. Vol. 268. P. 179–184.
24. Baster D., Dybko K., Szot M., Świerczek K., Molenda J. Sodium intercalation in $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}$ – Correlation between crystal structure, oxygen nonstoichiometry and electrochemical properties // *Solid State Ionics.* 2014. Vol. 262. P. 206–210.
25. Braconnier J. J., Delmas C., Hagemmuller P. Etude par desintercalation electrochimique des systemes Na_xCrO_2 et Na_xNiO_2 // *Mat. Res. Bull.* 1982. Vol. 17. P. 993–1000.

26. Vassilaras P., Ma X., Li X., Ceder G. Electrochemical Properties of Monoclinic NaNiO_2 // *J. Electrochem. Soc.* 2013. Vol. 160. P. A207–A211.
27. Han M. H., Gonzalo E., Casas-Cabanas M., Rojo T. Structural evolution and electrochemistry of monoclinic NaNiO_2 upon the first cycling process // *J. Power Sources.* 2014. Vol. 258. P. 266–271.
28. Yabuuchi N., Yoshida H., Komaba S. Crystal Structures and Electrode Performance of Alpha- NaFeO_2 for Rechargeable Sodium Batteries // *Electrochem.* 2012. Vol. 80. P. 716–719.
29. Zhao J., Zhao L., Dimov N., Okada S., Nishida T. Electrochemical and Thermal Properties of $\alpha\text{-NaFeO}_2$ Cathode for Na-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2013. Vol. 160. P. A3077–A3081.
30. Didier C., Guignard M., Denage C., Szajwaj O., Ito S., Saadoune I., Darriet J., Delmas C. Electrochemical Na-deintercalation from NaVO_2 // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2011. Vol. 14. P. A75–A78.
31. Guignard M., Didier C., Darriet J., Bordet P., Elkaïm E., Delmas C. P2- Na_xVO_2 system as electrodes for batteries and electron-correlated materials // *Nature Mater.* 2013. Vol. 12. P. 74–80.
32. Lu Z., Dahn J. R. Can All the Lithium be Removed from $\text{T}_2\text{Li}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$? // *J. Electrochem. Soc.* 2001. Vol. 148. P. A710–A715.
33. Lu Z., Dahn J. R. In Situ X-Ray Diffraction Study of P2 $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ // *J. Electrochem. Soc.* 2001. Vol. 148. P. A1225–A1229.
34. Wang H., Yang B., Liao X.-Z., Xu J., Yang D., He Y.-S., Ma Z.-F. Electrochemical properties of P2- $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ cathode material for sodium ion batteries when cycled in different voltage ranges // *Electrochim. Acta.* 2013. Vol. 113. P. 200–208.
35. Lee D. H., Xu J., Meng Y. S. An advanced cathode for Na-ion batteries with high rate and excellent structural stability // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. Vol. 15. P. 3304–3312.
36. Yang D., Liao X.-Z., Shen J., He Y.-S., Ma Z.-F. A flexible and binder-free reduced graphene oxide/ $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ composite electrode for high-performance sodium ion batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2014. Vol. 2. P. 6723–6726.
37. Komaba S., Yabuuchi N., Nakayama T., Ogata A., Ishikawa T., Nakai I. Study on the reversible electrode reaction of $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ for a rechargeable sodium-ion battery // *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51. P. 6211–6220.
38. Zhao J., Xu J., Lee D. H., Dimov N., Meng Y. S., Ok S. Electrochemical and thermal properties of P2-type $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ for Na-ion batteries // *J. Power Sources.* 2014. Vol. 264. P. 235–239.
39. Yabuuchi N., Kajiyama M., Iwatate J., Nishikawa H., Hitomi S., Okuyama R., Usui R., Yamada Y., Komaba S. P2-type $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries // *Nature Materials.* 2012. Vol. 11. P. 512–517.
40. Park K., Han D., Kim H., Chang W.-S., Choi B., Anass B., Lee S. Characterization of a P2-type chelating-agent-assisted $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ cathode material for sodium-ion batteries // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4. P. 22798–22802.
41. Kalluri S., Hau Seng K., Kong Pang W., Guo Z., Chen Z., Liu H.-K., Dou S. X. Electrospun P2-type $\text{Na}_{2/3}(\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ hierarchical nanofibers as cathode material for sodium-ion batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. Vol. 6. P. 8953–8958.
42. Xu J., Chou S.-L., Wang J.-L., Liu H.-K., Dou S.-X. Layered P2- $\text{Na}_{0.66}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ Cathode Material for Rechargeable Sodium-Ion Batteries // *ChemElectroChem.* 2014. Vol. 1. P. 371–374.
43. Pang W. K., Kalluri S., Peterson V. K., Sharma N., Kimpton J., Johannessen B., Liu H. K., Dou S. X., Guo Z. Interplay between electrochemistry and phase evolution of the P2-type $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ cathode for use in sodium-ion batteries // *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27. P. 3150–3158.
44. Singh G., López Del Amo J. M., Galceran M., Pérez-Villar S., Rojo T. Structural evolution during sodium deintercalation/intercalation in $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ // *J. Mater. Chem. A.* 2015. Vol. 3. P. 6954–6961.
45. Carlier D., Cheng J. H., Berthelot R., Guignard M., Yoncheva M., Stoyanova R., Hwang B. J., Delmas C. The P2- $\text{Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ phase: structure, physical properties and electrochemical behavior as positive electrode in sodium battery // *Dalton Trans.* 2011. Vol. 40. P. 9306–9312.
46. Bucher N., Hartung S., Gocheva I., Cheah Y. L., Srinivasan M., Hoster H. E. Combustion-synthesized sodium manganese (cobalt) oxides as cathodes for sodium ion batteries // *J. Solid State Electrochem.* 2013. Vol. 17. P. 1923–1929.
47. Nghia N. V., Ou P.-W., Hung I.-M. Synthesis and Electrochemical Properties of Sodium Manganese-based Oxide Cathode Material for Sodium-ion Batteries // *Electrochim. Acta.* 2015. Vol. 161. P. 63–71.
48. Billaud J., Singh G., Armstrong A. R., Gonzalo E., Roddatis V., Armand M., Rojo T., Bruce P. G. $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$): a high capacity cathode for sodium-ion batteries // *Energy Environ. Sci.* 2014. Vol. 7. P. 1387–1391.
49. Buchholz D., Vaalma C., Chagas L. G., Passerini S. Mg-doping for improved long-term cyclability of layered Na-ion cathode materials – the example of P2-type $\text{Na}_x\text{Mg}_{0.11}\text{Mn}_{0.89}\text{O}_2$ // *J. Power Sources.* 2015. Vol. 282. P. 581–585.
50. Yabuuchi N., Hara R., Kubota K., Paulsen J., Kumakura S., Komaba S. A new electrode material for rechargeable sodium batteries: P2-type $\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}]\text{O}_2$ with anomalously high reversible capacity // *J. Mater. Chem. A.* 2014. Vol. 2. P. 16851–16855.
51. Han S. C., Lim H., Jeong J., Ahn D., Park W. B., Sohn K.-S., Pyo M. Ca-doped Na_xCoO_2 for improved cyclability in sodium ion batteries // *J. Power Sources.* 2015. Vol. 277. P. 9–16.
52. Matsui M., Mizukoshi F., Imanishi N. Improved cycling performance of P2-type layered sodium cobalt oxide by calcium substitution // *J. Power Sources.* 2015. Vol. 280. P. 205–209.
53. Yoshida H., Yabuuchi N., Komaba S. $\text{NaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ as high energy and power positive electrode for Na-ion batteries // *Electrochem. Comm.* 2013. Vol. 34. P. 60–63.
54. Yu H., Guo S., Zhu Y., Ishida M., Zhou H. Novel titanium-based O3-type $\text{NaTi}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ as a cathode material for sodium ion batteries // *Chem. Comm.* 2014. Vol. 50. P. 457–459.
55. Ma J., Bo S.-H., Wu L., Zhu Y., Grey C. P., Khalifah P. G. Ordered and disordered polymorphs of $\text{Na}(\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3})\text{O}_2$: Honeycomb-ordered cathodes for Na-ion batteries // *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27. P. 2387–2399.
56. Kim D., Lee E., Slater M., Lu W., Rood S., Johnson C. S. Layered $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathodes for Na-ion battery application // *Electrochem. Comm.* 2012. Vol. 18. P. 66–69.
57. Yabuuchi N., Yano M., Yoshida H., Kuze S., Komaba S. Synthesis and Electrode Performance of O3-Type $\text{NaFeO}_2\text{-NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ Solid Solution for Rechargeable Sodium Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2013. Vol. 160. P. A3131–A3137.
58. Yuan D. D., Wang Y. X., Cao Yu. L., Ai X. P., Yang H. X. Improved electrochemical performance of Fe-substituted $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode materials for sodium-ion batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. Vol. 7. P. 8585–8591.
59. Yuan D., Hu X., Qian J., Pei F., Wu F., Mao R., Ai X., Yang H., Cao Y. P2-type $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$ Cathode Material with High-capacity for Sodium-ion Battery // *Electrochim. Acta.* 2014. Vol. 116. P. 300–305.
60. Oh S.-M., Myung S.-T., Yoon C. S., Lu J., Hassoun J., Scrosati B., Amine K., Sun Y.-K. Advanced $\text{Na}[\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}]\text{O}_2/\text{C-Fe}_3\text{O}_4$ sodium-ion batteries using EMS electrolyte for energy storage // *Nano Let.* 2014. Vol. 14. P. 1620–1626.
61. Sathiyam M., Hemalatha K., Ramesha K., Tarascon J.-M., Prakash A. S. Synthesis, structure, and electrochemical properties of the layered sodium insertion cathode material: $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ // *Chem. Mater.* 2012. Vol. 24. P. 1846–1853.
62. Li Z.-Y., Gao R., Sun L., Hu Z., Liu X. Designing an advanced P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ layered cathode material for Na-ion batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2015. Vol. 3. P. 16272–16278.
63. Buchholz D., Moretti A., Kloeppsch R., Nowak S., Sizozios V., Winter M., Passerini S. Toward Na-ion Batteries—Synthesis

and Characterization of a Novel High Capacity Na Ion Intercalation Material // *Chem. Mater.* 2013. Vol. 25. P. 142–148.

64. *Doubajji S., Philippe B., Saadoune I., Gorgoi M., Gustafsson T., Solhy A., Valvo M., Edström K.* Passivation Layer and Cathodic Redox Reactions in Sodium-Ion Batteries Probed by HAXPES // *ChemSusChem.* 2016. Vol. 9. P. 97–108.

65. *Yuan D., He W., Pei F., Wu F., Wu Y., Qian J., Cao Y., Ai X., Yang H.* Synthesis and electrochemical behaviors of layered $\text{Na}_{0.67}[\text{Mn}_{0.65}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}]\text{O}_2$ microflakes as a stable cathode material for sodium-ion batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2013. Vol. 1. P. 3895–3899.

66. *Wu X., Guo J., Wang D., Zhong G., McDonald M. J., Yang Y.* P2-type $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ as new high-voltage cathode materials for sodium-ion batteries // *J. Power Sources.* 2015. Vol. 281. P. 18–26.

67. *Vassilaras P., Toumar A. J., Ceder G.* Electrochemical properties of $\text{NaNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_2$ as a cathode material for Na-ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2014. Vol. 38. P. 79–81.

68. *Guo H., Wang Y., Han W., Yu Z., Qi X., Sun K., Hu Y.-S., Liu Y., Chen D., Chen L.* Na-deficient O3-type cathode material $\text{Na}_{0.8}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.5}]\text{O}_2$ for room-temperature sodium-ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2015. Vol. 158. P. 258–263.

69. *Singh G., Aguesse F., Otaegui L., Goikolea E., Gonzalez E., Segalini J., Rojo T.* Electrochemical performance of $\text{NaFe}_x(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0.2$ and $x = 0.4$) cathode for sodium-ion battery // *J. Power Sources.* 2015. Vol. 273. P. 333–339.

70. *Oh S.-M., Myung S.-T., Hassoun J., Scrosati B., Sun Y.-K.* Reversible NaFePO_4 electrode for sodium secondary batteries // *Electrochim. Acta.* 2012. Vol. 22. P. 149–152.

71. *Sun A., Beck F. R., Haynes D., Poston Jr. J. A., Narayanan S. R., Kumta P. N., Manivannan A.* Synthesis, characterization, and electrochemical studies of chemically synthesized NaFePO_4 // *Mater. Sci. Engineering B.* 2012. Vol. 177. P. 1729–1733.

72. *Ong S. P., Chevrier V. L., Hautier G., Jain A., Moore C., Kim S., Ma X., Ceder G.* Voltage, stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithium-ion intercalation materials // *Energy Environ. Sci.* 2011. Vol. 4. P. 3680–3688.

73. *Prosini P. P., Cento C., Masci A., Carewska M.* Sodium extraction from sodium iron phosphate with a Maricite structure // *Solid State Ionics.* 2014. Vol. 263. P. 1–8.

74. *Kim J., Seo D., Kim H., Park I., Yoo J.-K., Jung S.-K., Park Y.-U., Goddard III W. A., Kang K.* Unexpected discovery of low-cost maricite NaFePO_4 as a high-performance electrode for Na-ion batteries // *Energy and Environmental Science.* 2015. Vol. 8. P. 540–545.

75. *Moreau P., Guyomard D., Gaubicher J., Boucher F.* Structure and stability of sodium intercalated phases in olivine FePO_4 // *Chem. Mater.* 2010. Vol. 22. P. 4126–4128.

76. *Trottier J., Hovington P., Brochu F., Rodrigues I., Zaghib K., Mauger A., Julien C. M.* NaFePO_4 olivine as electrode materials for electrochemical cells // *ECS Trans.* 2011. Vol. 35. P. 123–128.

77. *Casas-Cabanas M., Roddatis V. V., Saurel D., Kubiak P., Carretero-González J., Palomares V., Serras P., Rojo T.* Crystal chemistry of Na insertion/deinsertion in FePO_4 – NaFePO_4 // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. P. 17421–17423.

78. *Zhu Y., Xu Y., Liu Y., Luo C., Wang C.* Comparison of electrochemical performances of olivine NaFePO_4 in sodium-ion batteries and olivine LiFePO_4 in lithium-ion batteries // *Nanoscale.* 2013. Vol. 5. P. 780–787.

79. *Whiteside A., Fisher C. A. J., Parker S. C., Islam M. S.* Particle shapes and surface structures of olivine NaFePO_4 in comparison to LiFePO_4 // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Vol. 16. P. 21788–21794.

80. *Kim H. H., Yu I. H., Kim H. S., Koo H.-J., Whangbo M.-H.* On Why the Two Polymorphs of NaFePO_4 Exhibit Widely Different Magnetic Structures: Density Functional Analysis // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54. P. 4966–4971.

81. *Li C., Miao X., Chu W., Wu P., Tong D. G.* Hollow amorphous NaFePO_4 nanospheres as a high-capacity and high-rate cathode for sodium-ion batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2015. Vol. 3. P. 8265–8271.

82. *Fernández-Ropero A. J., Saurel D., Acebedo B., Rojo T., Casas-Cabanas M.* Electrochemical characterization of NaFePO_4 as positive electrode in aqueous sodium-ion batteries // *J. Power Sources.* 2015. Vol. 291. P. 40–45.

83. *Nakayama M., Yamada S., Jalem R., Kasuga T.* Density functional studies of olivine-type LiFePO_4 and NaFePO_4 as positive electrode materials for rechargeable lithium and sodium ion batteries // *Solid State Ionics.* 2016. Vol. 286. P. 40–44.

84. *Lee K. T., Ramesh T. N., Nan F., Botton G., Nazar L. F.* Topochemical synthesis of sodium metal phosphate olivines for sodium-ion batteries // *Chem. Mater.* 2011. Vol. 23. P. 3593–3600.

85. *Plashnitsa L. S., Kobayashi E., Noguchi Y., Okada S., Yamaki J.-I.* Performance of NASICON Symmetric Cell with Ionic Liquid Electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* 2010. Vol. 157. P. A536–A543.

86. *Jian Z., Zhao L., Pan H., Hu Y.-S., Li H., Chen W., Chen L.* Carbon coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as novel electrode material for sodium ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2012. Vol. 14. P. 86–89.

87. *Li G., Jiang D., Wang H., Lan X., Zhong H., Jiang Y.* Glucose-assisted synthesis of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite as an electrode material for high-performance sodium-ion batteries // *J. Power Sources.* 2014. Vol. 265. P. 325–334.

88. *Du K., Guo H., Hu G., Peng Z., Cao Y.* $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as cathode material for hybrid lithium ion batteries // *J. Power Sources.* 2013. Vol. 223. P. 284–288.

89. *Wang H., Jiang D., Zhang Y., Li G., Lan X., Zhong H., Zhang Z., Jiang Y.* Self-combustion synthesis of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ nanoparticles coated with carbon shell as cathode materials for sodium-ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2015. Vol. 155. P. 23–28.

90. *Kang J., Baek S., Mathew V., Gim J., Song J., Park H., Chae E., Rai A. K., Kim J.* High rate performance of a $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode prepared by pyro-synthesis for sodium-ion batteries // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. P. 20857–20860.

91. *Duan W., Zhu Z., Li H., Hu Z., Zhang K., Cheng F., Chen J.* $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ core-shell nanocomposites for rechargeable sodium-ion batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2014. Vol. 2. P. 8668–8675.

92. *Yang J., Han D.-W., Jo M. R., Song K., Kim Y.-I., Chou S.-L., Liu H.-K., Kang Y.-M.* $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ particles partly embedded in carbon nanofibers with superb kinetics for ultra-high power sodium ion batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2015. Vol. 3. P. 1005–1009.

93. *Barpanda P., Ye T., Nishimura S., Chung S. C., Yamada Y., Okubo M., Zhou H. S., Yamada A.* Sodium iron pyrophosphate: A novel 3.0 V iron-based cathode for sodium-ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2012. Vol. 24. P. 116–119.

94. *Barpanda P., Liu G., Ling C. D., Tamaru M., Avdeev M., Chung S. C., Yamada Y., Yamada A.* $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$: A Safe Cathode for Rechargeable Sodium-ion Batteries // *Chem. Mater.* 2013. Vol. 5. P. 3480–3487.

95. *Kim H., Shakoor R. A., Park C., Lim S. Y., Kim J.-S., Jo Y. N., Cho W., Miyasaka K., Kahraman R., Jung Y., Choi J. W.* $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ as a promising iron-based pyrophosphate cathode for sodium rechargeable batteries: A combined experimental and theoretical study // *Adv. Funct. Mater.* 2013. Vol. 23. P. 1147–1155.

96. *Chen C.-Y., Matsumoto K., Nohira T., Hagiwara R., Orihara Y., Uchimoto Y.* Pyrophosphate $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ as a low-cost and high-performance positive electrode material for sodium secondary batteries utilizing an inorganic ionic liquid // *J. Power Sources.* 2014. Vol. 246. P. 783–787.

97. *Chen C.-Y., Matsumoto K., Nohira T., Ding C., Yamamoto T., Hagiwara R.* Charge–discharge behavior of a $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ positive electrode in anionic liquid electrolyte between 253 and 363 K // *Electrochim. Acta.* 2014. Vol. 133. P. 583–588.

98. *Longoni G., Wang J. E., Jung Y. H., Kim D. K., Marri C. M., Ruffo R.* The $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ -carbon nanotubes composite as high rate cathode material for sodium ion batteries // *J. Power Sources.* 2016. Vol. 302. P. 61–69.

99. *Honma T., Ito N., Togashi T., Sato A., Komatsu T.* Triclinic $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}_{1+x/2}\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ glass-ceramics with high current density performance for sodium ion battery // *J. Power Sources.* 2013. Vol. 227. P. 31–34.

100. Nose M., Nakayama H., Nobuhara K., Yamaguchi H., Nakanishi S., Iba H. $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$: A novel storage material for sodium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 234. P. 175–179.
101. Vujković M., Mitrić M., Mentus S. High-rate intercalation capability of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite in aqueous lithium and sodium nitrate solutions // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 288. P. 176–186.
102. Difi S., Saadouni I., Sougrati M. T., Hakkou R., Edstrom K., Lippens P.-E. Mechanisms and Performances of $\text{Na}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Composite as Electrode Material for Na-Ion Batteries // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. P. 25220–25234.
103. Kim H., Park I., Lee S., Kim H., Park K.-Y., Park Y.-U., Kim H., Kim J., Lim H.-D., Yoon W.-S., Kang K. Understanding the electrochemical mechanism of the new iron-based mixed-phosphate $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ in a Na rechargeable battery // *Chem. Mater.* 2013. Vol. 25. P. 3614–3622.
104. Niu Y., Xu M., Bao S.-J., Li C. M. Porous graphene to encapsulate $\text{Na}_{6.24}\text{Fe}_{4.88}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ as composite cathode materials for Na-ion batteries // *Chem. Comm.* 2015. Vol. 51. P. 13120–13122.
105. Barker J., Saidi M. Y., Swoyer J. L. A Sodium-Ion Cell Based on the Fluorophosphate Compound NaVPO_4F // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2003. Vol. 6. P. A1–A4.
106. Barker J., Saidi M. Y., Swoyer J. L. A Comparative Investigation of the Li Insertion Properties of the Novel Fluorophosphate Phases, NaVPO_4F and LiVPO_4F // *J. Electrochem. Soc.* 2004. Vol. 151. P. A1670–A1677.
107. Zhuo H., Wang X., Tang A., Liu Z., Gamboa S., Sebastian P. J. The preparation of $\text{NaV}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4\text{F}$ cathode materials for sodium-ion battery // *J. Power Sources*. 2006. Vol. 160. P. 698–703.
108. Lu Y., Zhang S., Li Y., Xue L., Xu G., Zhang X. Preparation and characterization of carbon-coated NaVPO_4F as cathode material for rechargeable sodium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 247. P. 770–777.
109. 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. Vol. 160. P. 330–336.
110. Ellis B. L., Makahnouk W. R. M., Makimura Y., Toghill K., Nazar L. F. A multifunctional 3.5 V iron-based phosphate cathode for rechargeable batteries // *Nature Materials*. 2007. Vol. 6. P. 749–753.
111. Recham N., Chotard J.-N., Dupont L., Djellab K., Armand M., Tarascon J.-M. Ionothermal Synthesis of Sodium-Based Fluorophosphate Cathode Materials // *J. Electrochem. Soc.* 2009. Vol. 156. P. A993–A999.
112. Ellis B. L., Michael Makahnouk W. R., Rowan-Weetalukut W. N., Ryan D. H., Nazar L. F. Crystal structure and electrochemical properties of $\text{A}_2\text{MPO}_4\text{F}$ fluorophosphates (A = Na, Li; M = Fe, Mn, Co, Ni) // *Chem Mater.* 2010. Vol. 22. P. 1059–1070.
113. Kawabe Y., Yabuuchi N., Kajiyama M., Fukuhara N., Inamasu T., Okuyama R., Nakai I., Komaba S. Synthesis and electrode performance of carbon coated $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ for rechargeable Na batteries // *Electrochem. Comm.* 2011. Vol. 13. P. 1225–1228.
114. Kawabe Y., Yabuuchi N., Kajiyama M., Fukuhara N., Inamasu T., Okuyama R., Nakai I., Komaba S. A Comparison of Crystal Structures and Electrode Performance between $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ and $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$ Synthesized by Solid-State Method for Rechargeable Na-Ion Batteries // *Electrochem.* 2012. Vol. 80. P. 80–84.
115. Tripathi R., Wood S. M., Islam M. S., Nazar L. F. Na-ion mobility in layered $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ and olivine $\text{Na}[\text{Fe},\text{Mn}]\text{PO}_4$ // *Energy Environ. Sci.* 2013. Vol. 6. P. 2257–2264.
116. Yan J., Liu X., Li B. Nano-assembled $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}/\text{carbon}$ nanotubemulti-layered cathodes for Na-ion batteries // *Electrochem. Comm.* 2015. Vol. 56. P. 46–50.
117. Vidal-Abarca C., Lavela P., Tirado J. L., Chadwick A. V., Alfredsson M., Kelder E. Improving the cyclability of sodium-ion cathodes by selection of electrolyte solvent // *J. Power Sources*. 2012. Vol. 197. P. 314–318.
118. Gover R. K. B., Bryan A., Burns P., Barker J. The electrochemical insertion properties of sodium vanadium fluorophosphate, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ // *Solid State Ionics*. 2006. Vol. 177. P. 1495–1500.
119. Jiang T., Chen G., Li A., Wang C., Wei Y. Sol-gel preparation and electrochemical properties of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$ composite cathode material for lithium ion batteries // *J. Alloys and Comp.* 2009. Vol. 478. P. 604–607.
120. Shakoar R. A., Seo D.-H., Kim H., Park Y.-U., Kim J., Kim S.-W., Gwon H., Lee S., Kang K. A combined first principles and experimental study on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ for rechargeable Na batteries // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. P. 20535–20541.
121. Chihara K., Kitajou A., Gocheva I. D., Okada S., Yamaki J.-I. Cathode properties of $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [M = Ti, Fe, V] for sodium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 227. P. 80–85.
122. Song W., Wu Z., Chen J., Lan Q., Zhu Y., Yang Y., Pan C., Hou H., Jing M., Ji X. High-voltage NASICON Sodium Ion Batteries: Merits of Fluorine Insertion // *Electrochim. Acta*. 2014. Vol. 146. P. 142–150.
123. Barker J., Gover R. K. B., Burns P., Bryan A. J. Hybrid-Ion. A Lithium-Ion Cell Based on a Sodium Insertion Material // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2006. Vol. 9. P. A190–A192.
124. Barker J., Gover R. K. B., Burns P., Bryan A. J. $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ // $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$: An Example of a Hybrid-Ion Cell Using a Non-graphitic Anode // *J. Electrochem. Soc.* 2007. Vol. 154. P. A882–A887.
125. Matts I. L., Dacek S., Pietrzak T. K., Malik R., Ceder G. Explaining Performance-Limiting Mechanisms in Fluorophosphate Na-Ion Battery Cathodes through Inactive Transition-Metal Mixing and First-Principles Mobility Calculations // *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27. P. 6008–6015.
126. Serras P., Palomares V., Goñi A., Kubiak P., Rojo T. Electrochemical performance of mixed valence $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{32x}/\text{C}$ as cathode for sodium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 241. P. 56–60.
127. Sauvage F., Quarez E., Tarascon J.-M., Baudrin E. Crystal structure and electrochemical properties vs. Na^+ of the sodium fluorophosphate $\text{Na}_{1.5}\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$ // *Solid State Sci.* 2001. Vol. 8. P. 1215–1221.
128. Park Y.-U., Seo D.-H., Kwon H.-S., Kim B., Kim J., Kim H., Kim I., Yoo H.-I., Kang K. A new high-energy cathode for a Na-ion battery with ultrahigh stability // *J. Amer. Chem. Soc.* 2013. Vol. 135. P. 13870–13878.
129. Serras P., Palomares V., Kubiak P., Lezama L., Rojo T. Enhanced electrochemical performance of vanadyl (IV) $\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ by ex-situ carbon coating // *Electrochem. Comm.* 2013. Vol. 34. P. 344–347.
130. Park Y.-U., Seo D.-H., Kim H., Kim J., Lee S., Kim B., Kang K. A family of high-performance cathode materials for Na-ion batteries, $\text{Na}(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 1$): Combined first-principles and experimental study // *Adv. Func. Mater.* 2014. Vol. 24. P. 4603–4614.
131. Stevens D. A., Dahn J. R. High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2000. Vol. 147. P. 1271–1273.
132. Stevens D. A., Dahn J. R. The Mechanisms of Lithium and Sodium Insertion in Carbon Materials // *J. Electrochem. Soc.* 2001. Vol. 148. P. A803–A811.
133. Alcántara R., Ortiz G. F., Lavela P., Tirado J. L., Stoyanova R., Zhecheva E. EPR, NMR, and electrochemical studies of surface-modified carbon microbeads // *Chemistry of Materials*. 2006. Vol. 18. P. 2293–2301.
134. Tsai P.-C., Chung S.-C., Lin S.-K., Yamada A. Ab initio study of sodium intercalation into disordered carbon // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3. P. 9763–9768.
135. Gotoh K., Ishikawa T., Shimadzu S., Yabuuchi N., Komaba S., Takeda K., Goto A., Deguchi K., Ohki S., Hashi K., Shimizu T., Ishida H. NMR study for electrochemically inserted Na in hard carbon electrode of sodium ion battery // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 225. P. 137–140.

136. Komaba S., Murata W., Ishikawa T., Yabuuchi N., Oze-ki T., Nakayama T., Ogata A., Gotoh K., Fujiwara K. Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-ion batteries // *Adv. Funct. Mat.* 2011. Vol. 21. P. 3859–3867.
137. Komaba S., Ishikawa T., Yabuuchi N., Murata W., Ito A., Ohsawa Y. Fluorinated ethylene carbonate as electrolyte additive for rechargeable Na batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2011. Vol. 3. P. 4165–4168.
138. Zheng P., Liu T., Guo S. Micro-nano structure hard carbon as a high performance anode material for sodium-ion batteries // *Scientific Reports.* 2016. Vol. 6. Art. № 35620.
139. Ponrouch A., Goñi A. R., Rosa Palacín M. High capacity hard carbon anodes for sodium ion batteries in additive free electrolyte // *Electrochem. Comm.* 2013. Vol. 27. P. 85–88.
140. Ponrouch A., Palacín M. R. On the high and low temperature performances of Na-ion battery materials: Hard carbon as a case study // *Electrochem. Comm.* 2015. Vol. 54. P. 51–54.
141. Bommier C., Luo W., Gao W.-Y., Greaney A., Ma S., Ji X. Predicting capacity of hard carbon anodes in sodium-ion batteries using porosity measurements // *Carbon.* 2014. Vol. 76. P. 165–174.
142. Prabakar S. J. R., Jeong J., Pyo M. Nanoporous hard carbon anodes for improved electrochemical performance in sodium ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2015. Vol. 161. P. 23–31.
143. Thomas P., Billaud D. Electrochemical insertion of sodium into hard carbons // *Electrochim. Acta.* 2002. Vol. 47. P. 3303–3307.
144. Kaspar J., Storch M., Schitco C., Riedel R., Graczyk-Zajacz M. SiOC(N)/Hard Carbon Composite Anodes for Na-Ion Batteries: Influence of Morphology on the Electrochemical Properties // *J. Electrochem. Soc.* 2016. Vol. 163. P. A156–A162.
145. Bai Y., Wang Z., Wu C., Xu R., Wu F., Liu Y., Li H., Li Y., Lu J., Amine K. Hard carbon originated from polyvinyl chloride nanofibers as high-performance anode material for Na-ion battery // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. Vol. 7. P. 5598–5604.
146. Xiao L., Cao Y., Henderson W. A., Sushko M. L., Shao Y., Xiao J., Wang W., Engelhard M. H., Nie Z., Liu J. Hard carbon nanoparticles as high-capacity, high-stability anodic materials for Na-ion batteries // *Nano Energy.* 2016. Vol. 19. P. 279–288.
147. Hasegawa G., Kanamori K., Kannari N., Ozaki J.-I., Nakanishi K., Abe T. Hard Carbon Anodes for Na-Ion Batteries: Toward a Practical Use // *ChemElectroChem.* 2015. Vol. 2. P. 1917–1920.
148. Zhao J., Zhao L., Chihara K., Okada S., Yamaki J.-I., Matsumoto S., Kuze S., Nakane K. Electrochemical and thermal properties of hard carbon-type anodes for Na-ion batteries // *J. Power Sources.* 2013. Vol. 244. P. 752–757.
149. Sun N., Liu H., Xu B. Facile synthesis of high performance hard carbon anode materials for sodium ion batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2015. Vol. 3. P. 20560–20566.
150. Hong K.-L., Qie L., Zeng R., Yi Z.-Q., Zhang W., Wang D., Yin W., Wu C., Fan Q.-J., Zhang W.-X., Huang Y.-H. Biomass derived hard carbon used as a high performance anode material for sodium ion batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2014. Vol. 2. P. 12733–12738.
151. Luo W., Bommier C., Jian Z., Li X., Carter R., Vail S., Lu Y., Lee J.-J., Ji X. Low-surface-area hard carbon anode for Na-ion batteries via graphene oxide as a dehydration agent // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. Vol. 7. P. 2626–2631.
152. Lv W., Wen F., Xiang J., Zhao J., Li L., Wang L., Liu Z., Tian Y. Peanut shell derived hard carbon as ultralong cycling anodes for lithium and sodium batteries // *Electrochim. Acta.* 2015. Vol. 176. P. 533–541.
153. Ding J., Wang H., Li Z., Kohandehghan A., Cui K., Xu Z., Zahiri B., Tan X., Lotfabad E. M., Olsen B. C., Mitlin D. Carbon nanosheet frameworks derived from peat moss as high performance sodium ion battery anodes // *ACS Nano.* 2013. Vol. 7. P. 11004–11015.
154. Lotfabad E. M., Ding J., Cui K., Kohandehghan A., Kalisvaart W. P., Hazelton M., Mitlin D. High-Density Sodium and Lithium Ion Battery Anodes from Banana Peels // *ACS Nano.* 2014. Vol. 8. P. 7115–7129.
155. Bommier C., Surta T. W., Dolgos M., Ji X. New Mechanistic Insights on Na-Ion Storage in Nongraphitizable Carbon // *Nano Lett.* 2015. Vol. 15. P. 5888–5892.
156. Li Y., Xu S., Wu X., Yu J., Wang Y., Hu Y.-S., Li H., Chen L., Huang X. Amorphous monodispersed hard carbon microspheres derived from biomass as a high performance negative electrode material for sodium-ion batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2015. Vol. 3. P. 71–77.
157. Wenzel S., Hara T., Janek J., Adelhelm P. Room-temperature sodium-ion batteries: Improving the rate capability of carbon anode materials by templating strategies // *Energy and Environmental Science.* 2011. Vol. 4. P. 3342–3345.
158. Irisarri E., Ponrouch A., Palacín M. R. Review—Hard Carbon Negative Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2015. Vol. 162. P. A2476–A2482.
159. Tanaike O., Inagaki M. Sodium intercalation into various carbon hosts in 2-methyltetrahydrofuran solution // *Synth. Met.* 1997. Vol. 90. P. 69–72.
160. Alcántara R., Jiménez Mateos J. M., Tirado J. L. Negative Electrodes for Lithium- and Sodium-Ion Batteries Obtained by Heat-Treatment of Petroleum Cokes below 1000°C // *J. Electrochem. Soc.* 2002. Vol. 149. P. A201–A205.
161. Alcántara R., Jiménez-Mateos J. M., Lavela P., Tirado J. L. Carbon black: a promising electrode material for sodium-ion batteries // *Electrochem. Comm.* 2001. Vol. 3. P. 639–642.
162. Chen T., Liu Y., Pan L., Lu T., Yao Y., Sun Zh., Chua D. H. C., Chen Q. Electrospun carbon nanofibers as anode materials for sodium ion batteries with excellent cycle performance // *J. Mater. Chem. A.* 2014. Vol. 2. P. 4117–4121.
163. Jin J., Yu B.-J., Shi Z.-Q., Wang C.-Y., Chong C.-B. Lignin-based electrospun carbon nanofibrous webs as free-standing and binder-free electrodes for sodium ion batteries // *J. Power Sources.* 2014. Vol. 272. P. 800–807.
164. Jin J., Shi Z.-Q., Wang C.-Y. Electrochemical Performance of Electrospun carbon nanofibers as free-standing and binder-free anodes for Sodium-Ion and Lithium-Ion Batteries // *Electrochim. Acta.* 2014. Vol. 141. P. 302–310.
165. Li W., Zeng L., Yang Z., Gu L., Wang J., Liu X., Cheng J., Yu Y. Free-standing and binder-free sodium-ion electrodes with ultralong cycle life and high rate performance based on porous carbon nanofibers // *Nanoscale.* 2014. Vol. 6. P. 693–698.
166. Luo W., Schardt J., Bommier C., Wang B., Razink J., Simonsen J., Ji X. Carbon nanofibers derived from cellulose nanofibers as a long-life anode material for rechargeable sodium-ion batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2013. Vol. 1. P. 10662–10666.
167. Wang Z., Qie L., Yuan L., Zhang W., Hu X., Huang Y. Functionalized N-doped interconnected carbon nanofibers as anode material for sodium-ion storage with excellent performance // *Carbon.* 2013. Vol. 55. P. 328–334.
168. Fu L., Tang K., Song K., Aken Van P. A., Yu Y., Maier J. Nitrogen doped porous carbon fibres as anode materials for sodium ion batteries with excellent rate performance // *Nanoscale.* 2014. Vol. 6. P. 1384–1389.
169. Wang H.-G., Wu Z., Meng F.-L., Ma D.-L., Huang X.-L., Wang L.-M., Zhang X.-B. Nitrogen-doped porous carbon nanosheets as low-cost, high-performance anode material for sodium-ion batteries // *ChemSusChem.* 2013. Vol. 6. P. 56–60.
170. Zhang K., Li X., Liang J., Zhu Y., Hu L., Cheng Q., Guo C., Lin N., Qian Y. Nitrogen-doped porous interconnected double-shelled hollow carbon spheres with high capacity for lithium ion batteries and sodium ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2015. Vol. 155. P. 174–182.
171. Selvamani V., Ravikumar R., Suryanarayanan V., Velayutham D., Gopukumar S. Garlic peel derived high capacity hierarchical N-doped porous carbon anode for sodium/lithium ion cell // *Electrochim. Acta.* Vol. 190. P. 337–345.
172. Yang F., Zhang Zh., Du K., Zhao X., Chen W., Lai Y., Li J. Dopamine derived nitrogen-doped carbon sheets as anode materials for high-performance sodium ion batteries // *Carbon.* 2015. Vol. 91. P. 88–95.
173. Tang K., Fu L., White R. J., Yu L., Titirici M.-M., Antonietti M., Maier J. Hollow carbon nanospheres with superior

- rate capability for sodium-based batteries // *Adv. Energy Mat.* 2012. Vol. 2. P. 873–877.
174. Cao Y., Xiao L., Sushko M. L., Wang W., Schwenzler B., Xiao J., Nie Z., Saraf L. V., Yang Z., Liu J. Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications // *Nano Let.* 2012. Vol. 12. P. 3783–3787.
175. Pol V. G., Lee E., Zhou D., Dogan F., Calderon-Moreno J. M., Johnson C. S. Spherical Carbon as a New High-Rate Anode for Sodium-ion Batteries // *Electrochim. Acta.* 2014. Vol. 127. P. 61–67.
176. Chen T., Pan L., Lu T., Fu C., Chua D. H. C., Sun Z. Fast synthesis of carbon microspheres via a microwave-assisted reaction for sodium ion batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2014. Vol. 2. P. 1263–1267.
177. Yamamoto T., Nohira T., Hagiwara R., Fukunaga A., Sakai S., Nitta K., Inazawa S. Charge-discharge behavior of tin negative electrode for a sodium secondary battery using intermediate temperature ionic liquid sodium bis(fluorosulfonyl) amide-potassium bis(fluorosulfonyl)amide // *J. Power Sources.* 2012. Vol. 217. P. 479–484.
178. Nam D.-H., Hong K.-S., Lim S.-J., Kim T.-H., Kwon H.-S. Electrochemical properties of electrodeposited Sn anodes for Na-ion batteries // *J. Phys. Chem. C.* 2014. Vol. 118. P. 20086–20093.
179. Ellis L. D., Hatchard T. D., Obrovac M. N. Reversible Insertion of Sodium in Tin // *J. Electrochem. Soc.* 2012. Vol. 159. P. A1801–A1805.
180. Baggetto L., Ganesh P., Meisner R. P., Unocic R. R., Jumas J.-C., Bridges C. A., Veith G. M. Characterization of sodium ion electrochemical reaction with tin anodes: Experiment and theory // *J. Power Sources.* 2013. Vol. 234. P. 48–59.
181. Komaba S., Matsuura Y., Ishikawa T., Yabuuchi N., Murata W., Kuze S. Redox reaction of Sn-polyacrylate electrodes in aprotic Na cell // *Electrochem. Comm.* 2012. Vol. 21. P. 65–68.
182. Darwiche A., Marino C., Sougrati M. T., Fraise B., Stievano L., Monconduit L. Better cycling performances of bulk Sb in Na-ion batteries compared to Li-ion systems: An unexpected electrochemical mechanism // *J. Amer. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134. P. 20805–20811.
183. Liang L., Xu Y., Wang C., Wen L., Fang Y., Mi Y., Zhou M., Zhao H., Lei Y. Large-scale highly ordered Sb nanorod array anodes with high capacity and rate capability for sodium-ion batteries // *Energy and Environmental Science.* 2015. Vol. 8. P. 2954–2962.
184. Saubanère M., Yahia M. B., Lemoigne F., Doublet M.-L. Influence of polymorphism on the electrochemical behavior of M_xSb negative electrodes in Li/Na batteries // *J. Power Sources.* 2015. Vol. 280. P. 695–702.
185. Bodenes L., Darwiche A., Monconduit L., Martinez H. The Solid Electrolyte Interphase a key parameter of the high performance of Sb in sodium-ion batteries: Comparative X-ray Photoelectron Spectroscopy study of Sb/Na-ion and Sb/Li-ion batteries // *J. Power Sources.* 2015. Vol. 273. P. 14–24.
186. He M., Kravchik K., Walter M., Kovalenko M. V. Monodisperse antimony nanocrystals for high-rate li-ion and na-ion battery anodes: Nano versus bulk // *Nano Let.* 2014. Vol. 14. P. 1255–1262.
187. Baggetto L., Ganesh P., Sun C.-N., Meisner R. A., Zawodzinski T. A., Veith G. M. Intrinsic thermodynamic and kinetic properties of Sb electrodes for Li-ion and Na-ion batteries: Experiment and theory // *J. Mater. Chem. A.* 2013. Vol. 1. P. 7985–7994.
188. Qian J., Chen Y., Wu L., Cao Y., Ai X., Yang H. High capacity Na-storage and superior cyclability of nanocomposite Sb/C anode for Na-ion batteries // *Chem. Comm.* 2012. Vol. 48. P. 7070–7072.
189. Zhu Y., Han X., Xu Y., Liu Y., Zheng S., Xu K., Hu L., Wang C. Electrospun Sb/C fibers for a stable and fast sodium-ion battery anode // *ACS Nano.* Vol. 7. P. 6378–6386.
190. Wu L., Hu X., Qian J., Pei F., Wu F., Mao R., Ai X., Yang H., Cao Y. Sb-C nanofibers with long cycle life as an anode material for high-performance sodium-ion batteries // *Energy and Environmental Science.* 2014. Vol. 7. P. 323–328.
191. Hou H., Jing M., Yang Y., Zhang Y., Song W., Yang X., Chen J., Chen Q., Ji X. Antimony nanoparticles anchored on interconnected carbon nanofibers networks as advanced anode material for sodium-ion batteries // *J. Power Sources.* 2015. Vol. 284. P. 227–235.
192. Hou H., Yang Y., Zhu Y., Jing M., Pan C., Fang L., Song W., Yang X., Ji X. An Electrochemical Study of Sb/Acetylene Black Composite as Anode for Sodium-Ion Batteries // *Electrochim. Acta.* 2014. Vol. 146. P. 328–334.
193. Ko Y. N., Kang Y. C. Electrochemical properties of ultrafine Sb nanocrystals embedded in carbon microspheres for use as Na-ion battery anode materials // *Chem. Comm.* 2014. Vol. 50. P. 12322–12324.
194. Wang M., Yang Z., Wang J., Li W., Gu L., Yu Y. Sb Nanoparticles Encapsulated in a Reticular Amorphous Carbon Network for Enhanced Sodium Storage // *Small.* 2015. Vol. 11. P. 5381–5387.
195. Wu L., Lu H., Xiao L., Ai X., Yang H., Cao Y. Electrochemical properties and morphological evolution of pitaya-like Sb@C microspheres as high-performance anode for sodium ion batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2015. Vol. 3. P. 5708–5713.
196. Zhang Y., Xie J., Zhu T., Cao G., Zhao X., Zhang S. Activation of electrochemical lithium and sodium storage of nanocrystalline antimony by anchoring on graphene via a facile in situ solvothermal route // *J. Power Sources.* 2014. Vol. 247. P. 204–212.
197. Nithya C., Gopukumar S. RGO/nano Sb composite: A high performance anode material for Na^+ ion batteries and evidence for the formation of nanoribbons from the nano rGO sheet during galvanostatic cycling // *J. Mater. Chem. A.* 2014. Vol. 2. P. 10516–10525.
198. Zhou X., Zhong Y., Yang M., Hu M., Wei J., Zhou Z. Sb nanoparticles decorated N-rich carbon nanosheets as anode materials for sodium ion batteries with superior rate capability and long cycling stability // *Chem. Comm.* 2014. Vol. 50. P. 12888–12891.
199. Zhou X., Dai Z., Bao J., Guo Y.-G. Wet milled synthesis of an Sb/MWCNT nanocomposite for improved sodium storage // *J. Mater. Chem. A.* 2013. Vol. 1. P. 13727–13731.
200. Fan L., Zhang J., Cui J., Zhu Y., Liang J., Wang L., Qian Y. Electrochemical performance of rod-like Sb-C composite as anodes for Li-ion and Na-ion batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2015. Vol. 3. P. 3276–3280.
201. Baggetto L., Marszewski M., Górka J., Jaroniec M., Veith G. M. AlSb thin films as negative electrodes for Li-ion and Na-ion batteries // *J. Power Sources.* 2013. Vol. 243. P. 699–705.
202. Baggetto L., Allcorn E., Unocic R. R., Manthiram A., Veith G. M. Mo_3Sb_7 as a very fast anode material for lithium-ion and sodium-ion batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2013. Vol. 1. P. 11163–11169.
203. Baggetto L., Carroll K. J., Hah H.-Y., Johnson C. E., Mullins D. R., Unocic R. R., Johnson J. A., Meng Y. S., Veith G. M. Probing the mechanism of sodium ion insertion into copper antimony Cu_2Sb anodes // *J. Phys. Chem. C.* 2014. Vol. 118. P. 7856–7864.
204. Baggetto L., Hah H.-Y., Johnson C. E., Bridges C. A., Johnson J. A., Veith G. M. The reaction mechanism of $FeSb_2$ as anode for sodium-ion batteries // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Vol. 16. P. 9538–9545.
205. Liu J., Yang Z., Wang J., Gu L., Maier J., Yu Y. Three-dimensionally interconnected nickel-antimony intermetallic hollow nanospheres as anode material for high-rate sodium-ion batteries // *Nano Energy.* 2015. Vol. 16. P. 389–398.
206. Wu L., Pei F., Mao R., Wu F., Wu Y., Qian J., Cao Y., Ai X., Yang H. SiC-Sb-C nanocomposites as high-capacity and cycling-stable anode for sodium-ion batteries // *Electrochim. Acta.* 2013. Vol. 87. P. 41–45.
207. Kim I. T., Allcorn E., Manthiram A. High-performance FeSb-TiC-C nanocomposite anodes for sodium-ion batteries // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. Vol. 16. P. 12884–12889.

208. Kim I. T., Kim S.-O., Manthiram A. Effect of TiC addition on SnSb/C composite anodes for sodium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 269. P. 848–854.
209. Baggetto L., Allcorn E., Manthiram A., Veith G. M. Cu₂Sb thin films as anode for Na-ion batteries // *Electrochem. Comm.* 2013. Vol. 27. P. 168–171.
210. Nam D.-H., Hong K.-S., Lim S.-J., Kwon H.-S. Electrochemical synthesis of a three-dimensional porous Sb/Cu₂Sb anode for Na-ion batteries // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 247. P. 423–427.
211. Legrain F., Malvi O. I., Manzhos S. Comparative computational study of the energetics of Li, Na, and Mg storage in amorphous and crystalline silicon // *Comp. Mater. Sci.* 2014. Vol. 94. P. 214–217.1
212. Ellis L. D., Wilkes B. N., Hatchard T. D., Obrovac M. N. *In Situ* XRD Study of Silicon, Lead and Bismuth Negative Electrodes in Nonaqueous Sodium Cells // *J. Electrochem. Soc.* 2014. Vol. 161. P. A416–A421.
213. Legrain F., Manzhos S. Aluminum doping improves the energetics of lithium, sodium, and magnesium storage in silicon: A first-principles study // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 274. P. 65–70.
214. Xu Y., Swaans E., Basak S., Zandbergen H. W., Borsa D. M., Mulder F. M. Reversible na-ion uptake in Si nanoparticles // *Adv. Energy Mater.* 2016. Vol. 6. Art. № 1501436.
215. Baggetto L., Keum J. K., Browning J. F., Veith G. M. Germanium as negative electrode material for sodium-ion batteries // *Electrochem. Comm.* 2013. Vol. 34. P. 41–44.
216. Abel P. R., Lin Y.-M., Souza T. De, Chou C.-Y., Gupta A., Goodenough J. B., Hwang C. S., Heller A., Mullins C. B. Nanocolumnar germanium thin films as a high-rate sodium-ion battery anode material // *J. Phys. Chem. C*. 2013. Vol. 117. P. 18885–18890.
217. Webb S. A., Baggetto L., Bridges C. A., Veith G. M. The electrochemical reactions of pure indium with Li and Na: Anomalous electrolyte decomposition, benefits of FEC additive, phase transitions and electrode performance // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 248. P. 1105–1117.
218. Darwiche A., Dugas R., Fraise B., Monconduit L. Reinstating lead for high-loaded efficient negative electrode for rechargeable sodium-ion battery // *J. Power Sources*. 2016. Vol. 304. P. 1–8.
219. Xiao L., Cao Y., Xiao J., Wang W., Kovarik L., Nie Z., Liu J. High capacity, reversible alloying reactions in SnSb/C nanocomposites for Na-ion battery applications // *Chem. Comm.* 2012. Vol. 48. P. 3321–3323.
220. Ji L., Zhou W., Chabot V., Yu A., Xiao X. Reduced Graphene Oxide/Tin-Antimony Nanocomposites as Anode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. Vol. 7. P. 24895–24901.
221. Li L., Seng K. H., Li D., Xia Y., Liu H. K., Guo Z. SnSb@carbon nanocable anchored on graphene sheets for sodium ion batteries // *Nano Research*. 2014. Vol. 7. P. 1466–1476.
222. Ji L., Gu M., Shao Y., Li X., Engelhard M. H., Arey B. W., Wang W., Nie Z., Xiao J., Wang C., Zhang J.-G., Liu J. Controlling SEI Formation on SnSb-Porous Carbon Nanofibers for Improved Na Ion Storage // *Adv. Mater.* 2014. Vol. 26. P. 2901–2908.
223. Darwiche A., Sougrati M. T., Fraise B., Stievano L., Monconduit L. Facile synthesis and long cycle life of SnSb as negative electrode material for Na-ion batteries // *Electrochem. Comm.* 2013. Vol. 32. P. 18–21.
224. Baggetto L., Hah H.-Y., Jumas J.-C., Johnson C. E., Johnson J. A., Keum J. K., Bridges C. A., Veith G. M. The reaction mechanism of SnSb and Sb thin film anodes for Na-ion batteries studied by X-ray diffraction, ¹¹⁹Sn and ¹²¹Sb Mössbauer spectroscopies // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 267. P. 329–336.
225. Su D., Wang C., Ahn H., Wang G. Octahedral tin dioxide nanocrystals as high capacity anode materials for Na-ion batteries // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. Vol. 15. P. 12543–12550.
226. Bian H., Zhang J., Yuen M.-F., Kang W., Zhan Y., Yu D. Y. W., Xu Z., Li Y. Y. Anodic nanoporous SnO₂ grown on Cu foils as superior binder-free Na-ion battery anodes // *J. Power Sources*. 2016. Vol. 307. P. 634–640.
227. Su D., Xie X., Wang G. Hierarchical Mesoporous SnO Microspheres as High Capacity Anode Materials for Sodium-Ion Batteries // *Chem. Eur. J.* 2014. Vol. 20. P. 3192–3197.
228. Shimizu M., Usui H., Sakaguchi H. Electrochemical Na-insertion/extraction properties of SnO thick-film electrodes prepared by gas-deposition // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 248. P. 378–382.
229. Lu Y. C., Ma C., Alvarado J., Kidera T., Dimov N., Meng Y. S., Okada S. Electrochemical properties of tin oxide anodes for sodium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 284. P. 287–295.
230. Górka J., Baggetto L., Keum J. K., Mahurin S. M., Mayes R. T., Dai S., Veith G. M. The electrochemical reactions of SnO₂ with Li and Na: A study using thin films and mesoporous carbons // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 284. P. 1–9.
231. Liu Y., Fang X., Ge M., Rong J., Shen C., Zhang A., Enaya H. A., Zhou C. SnO₂ coated carbon cloth with surface modification as Na-ion battery anode // *Nano Energy*. 2015. Vol. 16. P. 399–407.
232. Cheng Y., Huang J., Li J., Xu Z., Cao L., Ouyang H., Yan J., Qi H. SnO₂/super P nanocomposites as anode materials for Na-ion batteries with enhanced electrochemical performance // *J. Alloys and Compounds*. 2016. Vol. 658. P. 234–240.
233. Wang Y., Su D., Wang C., Wang G. SnO₂@MWCNT nanocomposite as a high capacity anode material for sodium-ion batteries // *Electrochem. Comm.* 2013. Vol. 29. P. 8–11.
234. Wang Y.-X., Lim Y.-C., Park M.-S., Chou S.-L., Kim J. H., Liu H.-K., Dou S.-X., Kim Y.-J. Ultrafine SnO₂ nanoparticle loading onto reduced graphene oxide as anodes for sodium-ion batteries with superior rate and cycling performances // *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2. P. 529–534.
235. Su D., Ahn H.-J., Wang G. SnO₂@graphene nanocomposites as anode materials for Na-ion batteries with superior electrochemical performance // *Chem. Comm.* 2013. Vol. 49. P. 3131–3133.
236. Zhang Y., Xie J., Zhang S., Zhu P., Cao G., Zhao X. Ultrafine tin oxide on reduced graphene oxide as high-performance anode for sodium-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2015. Vol. 151. P. 8–15.
237. Xu Y., Lofabad E. M., Wang H., Farbod B., Xu Z., Kohandehghan A., Mitlin D. Nanocrystalline anatase TiO₂: a new anode material for rechargeable sodium ion batteries // *Chem. Comm.* 2013. Vol. 49. P. 8973–8975.
238. Wu L., Buchholz D., Bresser D., Chagas L. G., Passerini S. Anatase TiO₂ nanoparticles for high power sodium-ion anodes // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 251. P. 379–385.
239. Yan Z., Liu L., Tan J., Zhou Q., Huang Z., Xia D., Shu H., Yang X., Wang X. One-pot synthesis of bicrystalline titanium dioxide spheres with a core-shell structure as anode materials for lithium and sodium ion batteries // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 269. P. 37–45.
240. Wu L., Bresser D., Buchholz D., Passerini S. Nanocrystalline TiO₂(B) as Anode Material for Sodium-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2015. Vol. 162. P. A3052–A3058.
241. Prutsch D., Wilkening M., Hanzu I. Long-Cycle-Life Na-Ion Anodes Based on Amorphous Titania Nanotubes-Interfaces and Diffusion // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. Vol. 7. P. 25757–25769.
242. Xiong H., Slater M. D., Balasubramanian M., Johnson C. S., Rajh T. Amorphous TiO₂ Nanotube Anode for Rechargeable Sodium Ion Batteries // *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. V. 2. P. 2560–2565.
243. Huang J. P., Yuan D. D., Zhang H. Z., Cao Y. L., Li G. R., Yang H. X., Gao X. P. Electrochemical sodium storage of TiO₂(B) nanotubes for sodium ion batteries // *RSC Adv.* 2013. Vol. 3. P. 12593–12597.
244. Bi Z., Paranthaman M. P., Menchhofer P. A., Dehoff R. R., Bridges C. A., Chi M., Guo B., Sun X.-G., Sheng Dai Self-organized amorphous TiO₂ nanotube arrays on porous Ti foam for rechargeable lithium and sodium ion batteries // *J. Power Sources*. 2013. Vol. 222. P. 461–466.
245. Su D., Dou S., Wang G. Anatase TiO₂: Better Anode Material Than Amorphous and Rutile Phases of TiO₂ for Na-Ion Batteries // *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27. P. 6022–6029.

246. Kim K.-T., Ali G., Chung K. Y., Yoon C. S., Yashiro H., Sun Y.-K., Lu J., Amine K., Myung S.-T. Anatase Titania Nanorods as an Intercalation Anode Material for Rechargeable Sodium Batteries // *Nano Let.* 2014. Vol. 14. P. 416–422.
247. Liao J.-Y., Luna B. D., Manthiram A. TiO₂-B nanowire arrays coated with layered MoS₂ nanosheets for lithium and sodium storage // *J. Mater. Chem. A.* 2016. Vol. 4. P. 801–806.
248. Usui H., Yoshioka S., Wasada K., Shimizu M., Sakaguchi H. Nb-Doped Rutile TiO₂: a Potential Anode Material for Na-Ion Battery // *ACS Applied Materials & Interfaces.* 2015. Vol. 7. P. 6567–6573.
249. Pérez-Flores J. C., Baehtz C., Kuhn A., García-Alvarado F. Hollandite-type TiO₂: a new negative electrode material for sodium-ion batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2014. Vol. 2. P. 1825–1833.
250. Hwang J.-Y., Myung S.-T., Lee J.-H., Abouimrane A., Belharouak I., Sun Y.-K. Ultrafast sodium storage in anatase TiO₂ nanoparticles embedded on carbon nanotubes // *Nano Energy.* 2015. Vol. 16. P. 218–226.
251. Lee J., Chen Y.-M., Zhu Z., Vogt B. D. Fabrication of Porous Carbon/TiO₂ Composites through Polymerization-Induced Phase Separation and Use As an Anode for Na-Ion Batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. Vol. 6. P. 21011–21018.
252. Oh S.-M., Hwang J.-Y., Yoon C. S., Lu J., Amine K., Belharouak I., Sun Y.-K. High Electrochemical Performances of Microsphere C-TiO₂ Anode for Sodium-Ion Battery // *ACS Applied Materials & Interfaces.* 2014. Vol. 6. P. 11295–11301.
253. Jung K.-N., Seong J.-Y., Kim S.-S., Lee G.-J., Lee J.-W. One-dimensional nanofiber architecture of an anatase TiO₂-carbon composite with improved sodium storage performance // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. P. 106252–106257.
254. Feng J.-M., Dong L., Han Y., Li X.-F., Li D.-J. Facile synthesis of graphene-titanium dioxide nanocomposites as anode materials for Na-ion batteries // *Intern. J. Hydrogen Energy.* 2016. Vol. 41. P. 355–360.
255. Doeff M. M., Cabana J., Shirpour M. Titanate Anodes for Sodium Ion Batteries // *J. Inorganic and Organometallic Polymers and Materials.* 2014. Vol. 24. P. 5–14.
256. Senguttuvan P., Rousse G., Seznec V., Tarascon J.-M., Palacín M. R. Na₂Ti₃O₇: Lowest Voltage Ever Reported Oxide Insertion Electrode for Sodium Ion Batteries // *Chem. Mater.* 2011. Vol. 23. P. 4109–4111.
257. Zhao L., Qi L., Wang H. Sodium titanate nanotube/graphite, an electric energy storage device using Na⁺-based organic electrolytes // *J. Power Sources.* 2013. Vol. 242. P. 597–603.
258. Rudola A., Saravanan K., Masona C. W., Balaya P. Na₂Ti₃O₇: an intercalation based anode for sodium-ion battery applications // *J. Mater. Chem. A.* 2013. Vol. 1. P. 2653–2662.
259. Pan H., Lu X., Yu X., Hu Y.-S., Li H., Yang X.-Q., Chen L. Sodium storage and transport properties in layered Na₂Ti₃O₇ for room-temperature sodium-ion batteries // *Adv. Energy Mater.* 2013. Vol. 3. P. 1186–1194.
260. Wang W., Yu C., Liu Y., Hou J., Zhu H., Jiao S. Single crystalline Na₂Ti₃O₇ rods as an anode material for sodium-ion batteries // *RSC Adv.* 2013. Vol. 3. P. 1041–1044.
261. Zou W., Li J., Deng Q., Xue J., Dai X., Zhou A., Li J. Microspherical Na₂Ti₃O₇ prepared by spray-drying method as anode material for sodium-ion battery // *Solid State Ionics.* 2014. Vol. 262. P. 192–196.
262. Xu J., Ma C., Balasubramanian M., Meng Y. S. Understanding Na₂Ti₃O₇ as an ultra-low voltage anode material for a Na-ion battery // *Chem. Comm.* 2014. Vol. 50. P. 12564–12567.
263. Zhang Y., Guo L., Yang S. Three-dimensional spiderweb architecture assembled from Na₂Ti₃O₇ nanotubes as a high performance anode for a sodium-ion battery // *Chem. Comm.* 2014. Vol. 50. P. 14029–14032.
264. Rudola A., Sharma N., Balaya P. Introducing a 0.2V sodium-ion battery anode: The Na₂Ti₃O₇ to Na_{3-x}Ti₃O₇ pathway // *Electrochem. Comm.* 2015. Vol. 61. P. 10–13.
265. Xie M., Wang K., Chen R., Li L., Wu F. A facile route to synthesize sheet-like Na₂Ti₃O₇ with improved sodium storage properties // *Chemical Research in Chinese Universities.* 2015. Vol. 31. P. 443–446.
266. Wang X., Li Y., Gao Y., Wang Z., Chen L. Additive-free sodium titanate nanotube array as advanced electrode for sodium ion batteries // *Nano Energy.* 2015. Vol. 13. P. 687–692.
267. Nava-Avendaño J., Morales-García A., Ponrouch A., Rousse G., Frontera C., Senguttuvan P., Tarascon J.-M., Arroyo de Dompablo M. E., Palacín M. R. Taking steps forward in understanding the electrochemical behavior of Na₂Ti₃O₇ // *J. Mater. Chem. A.* 2015. Vol. 3. P. 22280–22286.
268. Yan Z., Liu L., Shu H., Yang X., Wang H., Tan J., Zhou Q., Huang Z., Wang X. A tightly integrated sodium titanate-carbon composite as an anode material for rechargeable sodium ion batteries // *J. Power Sources.* 2015. Vol. 274. P. 8–14.
269. Zarrabeitia M., Castillo-Martínez E., Del Amo J. M. L., Eguía-Barrio A., Muñoz-Márquez M. A., Rojo T., Casas-Cabanas M. Identification of the critical synthesis parameters for enhanced cycling stability of Na-ion anode material Na₂Ti₃O₇ // *Acta Materialia.* 2016. Vol. 104. P. 125–130.
270. Mukherjee S., Bates A., Schuppert N., Son B., Kim J. G., Choi J. S., Choi M. J., Lee D.-H., Kwon O., Jasinski J., Park S. A study of a novel Na ion battery and its anodic degradation using sodium rich prussian blue cathode coupled with different titanium based oxide anodes // *J. Power Sources.* 2015. Vol. 286. P. 276–289.
271. Muñoz-Márquez M. A., Zarrabeitia M., Castillo-Martínez E., Eguía-Barrio A., Rojo T., Casas-Cabanas M. Composition and Evolution of the Solid-Electrolyte Interphase in Na₂Ti₃O₇ Electrodes for Na-Ion Batteries: XPS and Auger Parameter Analysis // *ACS Applied Materials & Interfaces.* 2015. Vol. 7. P. 7801–7808.
272. Wang S., Wang W., Zhan P., Yuan Y., Jiao K., Jiao H., Jiao S. 3D flower-like NaHTi₃O₇ nanotubes as high-performance anodes for sodium-ion batteries // *J. Mater. Chem. A.* 2015. Vol. 3. P. 16528–16534.
273. Yang C.-J., Chao L.-S., Lu F.-H. Synthesis and electrochemical behaviors of nano-network NaHTi₃O₇ thin films on Ti/Si prepared by a hydrothermal-galvanic couple method // *Surface and Coatings Technology.* 2013. Vol. 231. P. 521–525.
274. Wu D., Li X., Xu B., Twu N., Liu L., Ceder G. NaTiO₂: a layered anode material for sodium-ion batteries // *Energy and Environmental Science.* 2015. Vol. 8. P. 195–202.
275. Kataoka K., Akimoto J. Synthesis and electrochemical sodium and lithium insertion properties of sodium titanium oxide with the tunnel type structure // *J. Power Sources.* 2016. Vol. 305. P. 151–155.
276. Zhang Y., Hou H., Yang X., Chen J., Jing M., Wu Z., Jia X., Ji X. Sodium titanate cuboid as advanced anode material for sodium ion batteries // *J. Power Sources.* 2016. Vol. 305. P. 200–208.
277. Cabello M., Ortiz G. F., López M. C., Alcántara R., González J. R., Tirado J. L., Stoyanova R., Zhecheva E. Self-organized sodium titanate/titania nanoforest for the negative electrode of sodium-ion microbatteries // *J. Alloys and Compounds.* 2015. Vol. 646. P. 816–826.
278. Liu C., Liang J.-Y., Han R.-R., Wang Y.-Z., Zhao J., Huang Q.-J., Chen J., Hou W.-H. S-doped Na₂Ti₆O₁₃@TiO₂ core-shell nanorods with enhanced visible light photocatalytic performance // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17. P. 15165–15172.
279. Shen K., Wagemaker M. Na_{2+x}Ti₆O₁₃ as Potential Negative Electrode Material for Na-Ion Batteries // *Inorganic Chemistry.* 2014. Vol. 53. P. 8250–8256.
280. Liao J.-Y., Manthiram A. High-performance Na₂Ti₂O₅ nanowire arrays coated with VS₂ nanosheets for sodium-ion storage // *Nano Energy.* 2015. Vol. 18. P. 20–27.
281. Naeyaer P. J. P., Avdeev M., Sharma N., Yahia H. B., Ling C. D. Synthetic, Structural, and Electrochemical Study of Monoclinic Na₄Ti₅O₁₂ as a Sodium-Ion Battery Anode Material // *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26. P. 7067–7072.
282. Hou J., Song J., Niu Y., Cheng C., He H., Li Y., Xu M. Carbon-coated P2-type Na_{0.67}Ni_{0.33}Ti_{0.67}O₂ as an anode material for

- sodium ion batteries // *J. Solid State Electrochem.* 2015. Vol. 19. P. 1827–1831.
283. Wang Y., Yu X., Xu S., Bai J., Xiao R., Hu Y.-S., Li H., Yang X.-Q., Chen L., Huang X. A zero-strain layered metal oxide as the negative electrode for long-life sodium-ion batteries // *Nature Communications*. 2013. Vol. 4. article № 2365.
284. Wang J., Qiu B., He X., Risthaus T., Liu H., Stan M. C., Schulze S., Xia Y., Liu Z., Winter M., Li J. Low-Cost Orthorhombic $\text{Na}_x[\text{FeTi}]\text{O}_4$ ($x = 1$ and $4/3$) Compounds as Anode Materials for Sodium-Ion Batteries // *Chem. Mater.* 2015. Vol. 27. P. 4374–4379.
285. Shirpour M., Cabana J., Doeff M. Lepidocrocite-type Layered Titanate Structures: New Lithium and Sodium Ion Intercalation Anode Materials // *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26. P. 2502–2512.
286. Hou J., Niu Y., Li W., Yi F., Liu S., Li Y., Xu M. $\text{Na}_{0.56}\text{Ti}_{1.72}\text{Fe}_{0.28}\text{O}_4$: a novel anode material for Na-ion batteries // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5. P. 88556–88559.
287. Shirpour M., Cabana J., Doeff M. New materials based on a layered sodium titanate for dual electrochemical Na and Li intercalation systems // *Energy Environ. Sci.* 2013. Vol. 6. P. 2538–2540.
288. Yin J., Qi L., Wang H. Sodium Titanate Nanotubes as Negative Electrode Materials for Sodium-Ion Capacitors // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2012. Vol. 4. P. 2762–2768.
289. Liu J., Banis N. M., Xiao B., Sun Q., Lushington A., Li R., Guo J., Sham T.-K., Sun X. Atomically precise growth of sodium titanates as anode materials for high-rate and ultralong cycle-life sodium-ion batteries // *J. Mater. Chem. A*. 2015. Vol. 3. P. 24281–24288.
290. Wen J.-W., Zhang D.-W., Zang Y., Sun X., Cheng B., Ding C.-X., Yu Y., Chen C.-H. Li and Na storage behavior of bowl-like hollow Co_3O_4 microspheres as an anode material for lithium-ion and sodium-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2014. Vol. 132. P. 193–199.
291. Jian Z., Liu P., Li F., Chen M., Zhou H. Monodispersed hierarchical Co_3O_4 spheres intertwined with carbon nanotubes for use as anode materials in sodium-ion batteries // *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2. P. 13805–13809.
292. Rahman M. M., Glushenkov A. M., Ramireddy T., Chen Y. Electrochemical investigation of sodium reactivity with nanostructured Co_3O_4 for sodium-ion batteries // *Chem. Comm.* 2014. Vol. 50. P. 5057–5060.
293. Liu Y., Cheng Z., Sun H., Arandiyani H., Li J., Ahmad M. Mesoporous Co_3O_4 sheets/3D graphene networks nanohybrids for high-performance sodium-ion battery anode // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 273. P. 878–884.
294. Rahman M. M., Sultana I., Chen Z., Srikanth M., Li L. H., Dai X. J., Chen Y. *Ex situ* electrochemical sodiation/desodiation observation of Co_3O_4 anchored carbon nanotubes: a high performance sodium-ion battery anode produced by pulsed plasma in a liquid // *Nanoscale*. 2015. Vol. 7. P. 13088–13095.
295. Klavetter K. C., Garcia S., Dahal N., Snider J. L., Souza J. P. de, Cell T. H., Cassara M. A., Heller A., Humphrey S. M., Mullins C. B. Li- and Na-reduction products of meso- Co_3O_4 form high-rate, stably cycling battery anode materials // *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2. P. 14209–14221.
296. Alcántara R., Jaraba M., Lavela P., Tirado J. L. NiCo_2O_4 Spinel: First Report on a Transition Metal Oxide for the Negative Electrode of Sodium-Ion Batteries // *Chem. Mater.* 2002. Vol. 14. P. 2847–2848.
297. Thissen A., Ensling D., Madrigal F. J. F., Jaegermann W., Alcántara R., Lavela P., Tirado J. L. Photoelectron Spectroscopic Study of the Reaction of Li and Na with NiCo_2O_4 // *Chem. Mater.* 2005. Vol. 17. P. 5202–5208.
298. Chadwick A. V., Savin S. L. P., Fiddy S., Alcántara R., Lisbona D. F., Lavela P., Ortiz G. F., Tirado J. L. Formation and Oxidation of Nanosized Metal Particles by Electrochemical Reaction of Li and Na with NiCo_2O_4 : X-ray Absorption Spectroscopic Study // *J. Phys. Chem. C*. 2007. Vol. 111. P. 4636–4642.
299. Zhou K., Hong Z., Xie C., Dai H., Huang Z. Mesoporous NiCo_2O_4 nanosheets with enhanced sodium ion storage properties // *J. Alloys and Compounds*. 2015. Vol. 651. P. 24–28.
300. Wu X., Wu W., Wang K., Chen W., He D. Synthesis and electrochemical performance of flower-like MnCo_2O_4 as an anode material for sodium ion batteries // *Mater. Lett.* 2015. Vol. 147. P. 85–87.
301. Wang L., Zhang K., Hu Z., Duan W., Cheng F., Chen J. Porous CuO nanowires as the anode of rechargeable Na-ion batteries // *Nano Research*. 2014. Vol. 7. P. 199–208.
302. Yuan S., Huang X.-L., Ma D.-L., Wang H.-G., Meng F.-Z., Zhang X.-B. Engraving copper foil to give large-scale binder-free porous CuO arrays for a high-performance sodium-ion battery anode // *Adv. Mater.* 2014. Vol. 26. P. 2273–2279.
303. Zhang L., Wang Y., Xie D., Tang Y., Wu C., Cui L., Li Y., Ning X., Shan Z. In situ transmission electron microscopy study of the electrochemical sodiation process for a single CuO nanowire electrode // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6. P. 11441–11445.
304. Sun W., Rui X., Zhu J., Yu L., Zhang Y., Xu Z., Madhavi S., Yan Q. Ultrathin nickel oxide nanosheets for enhanced sodium and lithium storage // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 274. P. 755–761.
305. Hamani D., Ati M., Tarascon J.-M., Rozier P. Na_xVO_2 as possible electrode for Na-ion batteries // *Electrochem. Comm.* 2011. Vol. 13. P. 938–941.
306. Venkatesh G., Pralong V., Lebedev O. I., Caignaert V., Bazin P., Raveau B. Amorphous sodium vanadate $\text{Na}_{1.5+y}\text{VO}_3$, a promising matrix for reversible sodium intercalation // *Electrochem. Comm.* 2014. Vol. 40. P. 100–102.
307. Muller-Bouvet D., Baddour-Hadjean R., Tanabe M., Huynh L. T. N., Le M. L. P., Pereira-Ramos J. P. Electrochemically formed α' - NaV_2O_5 : A new sodium intercalation compound // *Electrochim. Acta*. 2015. Vol. 176. P. 586–593.
308. Liu P., Zhou D., Zhu K., Wu Q., Wang Y., Tai G., Zhang W., Gu Q. Bundle-like α' - NaV_2O_5 mesocrystals: from synthesis, growth mechanism to analysis of Na-ion intercalation/deintercalation abilities // *Nanoscale*. 2016. Vol. 8. P. 1975–1985.
309. Liang L., Xu Y., Wang X., Wang C., Zhou M., Fu Q., Wu M., Lei Y. Intertwined $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanowires/carbon fibers composite: A new anode with high rate capability for sodium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 294. P. 193–200.
310. Hartung S., Bucher N., Chen H.-Y., Al-Oweini R., Srejeeth S., Borah P., Yanli Z., Kortz U., Stimming U., Hoster H. E., Srinivasan M. Vanadium-based polyoxometalate as new material for sodium-ion battery anodes // *J. Power Sources*. 2015. Vol. 288. P. 270–277.

REFERENCES

1. Slater M. D., Kim D., Lee E., Johnson Ch. S. Sodium-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mat.*, 2013, vol. 23, pp. 947–958.
2. Doeff M. M., Ma Y., Visco S. J., De Jonghe L. C. Electrochemical Insertion of Sodium into Carbon. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, vol. 140, pp. L169–L170.
3. Delmas C., Fouassier C., Hagenmuller P. Structural classification and properties of the layered oxides. *Phys. B + C*, 1980, vol. 99, pp. 81–85.
4. Doeff M. M., Peng M. Y., Ma Y., De Jonghe L. C. Orthorhombic Na_xMnO_2 as a Cathode Material for Secondary Sodium and Lithium Polymer Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 1994, vol. 141, pp. L145–L147.
5. Doeff M. M., Richardson T. J., Kempley L. Lithium Insertion Processes of Orthorhombic Na_2MnO_2 Based Electrode Materials. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, pp. 2507–2516.
6. Sauvage F., Laffont L., Tarascon J.-M., Baudrin E. Study of the Insertion / Deinsertion Mechanism of Sodium into $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$. *Inorg. Chem.*, 2007, vol. 46, pp. 3289–3294.
7. Hosono E., Saito T., Hoshino J., Okubo M., Saito Y., Nishio-Hamane D., Kudo T., Zhou H. High power Na-ion recharge-

- able battery with single-crystalline $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ nanowire electrode. *J. Power Sources*, 2012, vol. 217, pp. 43–46.
8. Dai K., Mao J., Song X., Battaglia V., Liu G. $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ with very fast sodium diffusion and stable cycling synthesized via polyvinylpyrrolidone-combustion method. *J. Power Sources*, 2015, vol. 285, pp. 161–168.
 9. Qiao R., Dai K., Mao J., Weng T.-C., Sokaras D., Nordlund D., Song X., Battaglia V. S., Hussain Z., Liu G., Yang W. Revealing and suppressing surface Mn(II) formation of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ electrodes for Na-ion batteries. *Nano Energy*, 2015, vol. 16, pp. 186–195.
 10. Zhou X., Guduru R. K., Mohanty P. Synthesis and characterization of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ from solution precursors. *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, pp. 2757–2761.
 11. Zhao L., Ni J., Wang H., Gao L. $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ -CNT electrodes for non-aqueous sodium batteries. *RSC Advances*, 2013, vol. 3, pp. 6650–6655.
 12. Su D., Wang C., Ahn H.-J., Wang G. Single crystalline $\text{Na}_{0.7}\text{MnO}_2$ nanoplates as cathode materials for sodium-ion batteries with enhanced performance. *Chemistry – A European Journal*, 2013, vol. 19, pp. 10884–10889.
 13. Ma X., Chen H., Ceder G. Electrochemical Properties of Monoclinic NaMnO_2 . *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, pp. A1307–A1312.
 14. Billaud J., Clément R. J., Armstrong A. R., Canales-Vázquez J., Rozier P., Grey C. P., Bruce P. G. $\beta\text{-NaMnO}_2$: A high-performance cathode for sodium-ion batteries. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2014, vol. 136, pp. 17243–17248.
 15. Guo S., Yu H., Jian Z., Liu P., Zhu Y., Guo X., Chen M., Zhou H. A high-capacity, low-cost layered sodium manganese oxide material as cathode for sodium-ion batteries. *ChemSusChem*, 2014, vol. 7, pp. 2115–2119.
 16. Meng Y. S., Hinuma Y., Ceder G. An investigation of the sodium patterning in Na_xCoO_2 ($0.5 \leq x \leq 1$) by density functional theory methods. *J. Chem. Phys.*, 2008, vol. 128, art. no. 104708.
 17. Bhide A., Hariharan K. Physicochemical properties of Na_xCoO_2 as a cathode for solid state sodium battery. *Solid State Ionics*, 2011, vol. 192, pp. 360–363.
 18. Berthelot R., Carlier D., Delmas C. Electrochemical investigation of the $\text{P2-Na}_x\text{CoO}_2$ phase diagram. *Nat. Mater.*, 2011, vol. 10, pp. 74–80.
 19. D'Arienzo M., Ruffo R., Scotti R., Morazzoni F., Mari C. M., Polizzi S. Layered $\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$: a powerful candidate for viable and high performance Na-batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, vol. 14, pp. 5945–5952.
 20. Shibata T., Kobayashi W., Moritomo Y. Intrinsic rapid Na^+ intercalation observed in Na_xCoO_2 thin film. *AIP Adv.*, 2013, vol. 3, art. no. 032104.
 21. Ding J. J., Zhou Y. N., Sun Q., Yu X. Q., Yang X. Q., Fu Z. W. Electrochemical properties of P2-phase $\text{Na}_{0.74}\text{CoO}_2$ compounds as cathode material for rechargeable sodium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 87, pp. 388–393.
 22. Rai A. K., Anh L. T., Gim J., Mathew V., Kim J. Electrochemical properties of Na_xCoO_2 ($x \sim 0.71$) cathode for rechargeable sodium-ion batteries. *Ceramics Intern.*, 2014, vol. 40, pp. 2411–2417.
 23. Molenda J., Baster D., Stokłosa A., Gutowska M. U., Szweczyk A., Puźniak R., Dybko K., Szot M., Toboła J. Correlation between electronic and electrochemical properties of $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}$. *Solid State Ionics*, 2014, vol. 268, pp. 179–184.
 24. Baster D., Dybko K., Szot M., Świerczek K., Molenda J. Sodium intercalation in $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}$ – Correlation between crystal structure, oxygen nonstoichiometry and electrochemical properties. *Solid State Ionics*, 2014, vol. 262, pp. 206–210.
 25. Braconnier J. J., Delmas C., Hagemuller P. Etude par desintercalation electrochimique des systemes Na_xCrO_2 et Na_xNiO_2 . *Mat. Res. Bull.*, 1982, vol. 17, pp. 993–1000.
 26. Vassilaras P., Ma X., Li X., Ceder G. Electrochemical Properties of Monoclinic NaNiO_2 . *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, pp. A207–A211.
 27. Han M. H., Gonzalo E., Casas-Cabanas M., Rojo T. Structural evolution and electrochemistry of monoclinic NaNiO_2 upon the first cycling process. *J. Power Sources*, 2014, vol. 258, pp. 266–271.
 28. Yabuuchi N., Yoshida H., Komaba S. Crystal Structures and Electrode Performance of $\alpha\text{-NaFeO}_2$ for Rechargeable Sodium Batteries. *Electrochem*, 2012, vol. 80, pp. 716–719.
 29. Zhao J., Zhao L., Dimov N., Okada S., Nishida T. Electrochemical and Thermal Properties of $\alpha\text{-NaFeO}_2$ Cathode for Na-ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, pp. A3077–A3081.
 30. Didier C., Guignard M., Denage C., Szajwaj O., Ito S., Saadouni I., Darriet J., Delmas C. Electrochemical Na-deintercalation from NaVO_2 . *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2011, vol. 14, pp. A75–A78.
 31. Guignard M., Didier C., Darriet J., Bordet P., Elkaïm E., Delmas C. $\text{P2-Na}_x\text{VO}_2$ system as electrodes for batteries and electron-correlated materials. *Nature Mater.*, 2013, vol. 12, pp. 74–80.
 32. Lu Z., Dahn J. R. Can All the Lithium be Removed from $\text{T}2\text{Li}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$? *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, pp. A710–A715.
 33. Lu Z., Dahn J. R. In Situ X-Ray Diffraction Study of $\text{P}2\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, pp. A1225–A1229.
 34. Wang H., Yang B., Liao X.-Z., Xu J., Yang D., He Y.-S., Ma Z.-F. Electrochemical properties of $\text{P2-Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ cathode material for sodium ion batteries when cycled in different voltage ranges. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 113, pp. 200–208.
 35. Lee D. H., Xu J., Meng Y. S. An advanced cathode for Na-ion batteries with high rate and excellent structural stability. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, vol. 15, pp. 3304–3312.
 36. Yang D., Liao X.-Z., Shen J., He Y.-S., Ma Z.-F. A flexible and binder-free reduced graphene oxide/ $\text{Na}_{2/3}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$ composite electrode for high-performance sodium ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, pp. 6723–6726.
 37. Komaba S., Yabuuchi N., Nakayama T., Ogata A., Ishikawa T., Nakai I. Study on the reversible electrode reaction of $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ for a rechargeable sodium-ion battery. *Inorg. Chem.*, 2012, vol. 51, pp. 6211–6220.
 38. Zhao J., Xu J., Lee D. H., Dimov N., Meng Y. S., Ok S. Electrochemical and thermal properties of P2-type $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ for Na-ion batteries. *J. Power Sources*, 2014, vol. 264, pp. 235–239.
 39. Yabuuchi N., Kajiyama M., Iwatate J., Nishikawa H., Hitomi S., Okuyama R., Usui R., Yamada Y., Komaba S. P2-type $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries. *Nature Materials*, 2012, vol. 11, pp. 512–517.
 40. Park K., Han D., Kim H., Chang W.-S., Choi B., Anass B., Lee S. Characterization of a P2-type chelating-agent-assisted $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ cathode material for sodium-ion batteries. *RSC Adv.*, 2014, vol. 4, pp. 22798–22802.
 41. Kalluri S., Hau Seng K., Kong Pang W., Guo Z., Chen Z., Liu H.-K., Dou S. X. Electrospun P2-type $\text{Na}_{2/3}(\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ hierarchical nanofibers as cathode material for sodium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, vol. 6, pp. 8953–8958.
 42. Xu J., Chou S.-L., Wang J.-L., Liu H.-K., Dou S.-X. Layered $\text{P2-Na}_{0.66}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ Cathode Material for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *ChemElectroChem*, 2014, vol. 1, pp. 371–374.
 43. Pang W. K., Kalluri S., Peterson V. K., Sharma N., Kimpton J., Johannessen B., Liu H. K., Dou S. X., Guo Z. Interplay between electrochemistry and phase evolution of the P2-type $\text{Na}_x(\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})\text{O}_2$ cathode for use in sodium-ion batteries. *Chem. Mater.*, 2015, vol. 27, pp. 3150–3158.
 44. Singh G., López Del Amo J. M., Galceran M., Pérez-Villar S., Rojo T. Structural evolution during sodium deintercalation/intercalation in $\text{Na}_{2/3}[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 6954–6961.
 45. Carlier D., Cheng J. H., Berthelot R., Guignard M., Yoncheva M., Stoyanova R., Hwang B. J., Delmas C. The $\text{P2-Na}_{2/3}\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ phase: structure, physical properties and electrochemical behavior as positive electrode in sodium battery. *Dalton Trans.*, 2011, vol. 40, pp. 9306–9312.

46. Bucher N., Hartung S., Gocheva I., Cheah Y. L., Srinivasan M., Hoster H. E. Combustion-synthesized sodium manganese (cobalt) oxides as cathodes for sodium ion batteries. *J. Solid State Electrochem.*, 2013, vol. 17, pp. 1923–1929.
47. Nghia N. V., Ou P.-W., Hung I.-M. Synthesis and Electrochemical Properties of Sodium Manganese-based Oxide Cathode Material for Sodium-ion Batteries. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 161, pp. 63–71.
48. Billaud J., Singh G., Armstrong A. R., Gonzalo E., Roddatis V., Armand M., Rojo T., Bruce P. G. $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.2$): a high capacity cathode for sodium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2014, vol. 7, pp. 1387–1391.
49. Buchholz D., Vaalma C., Chagas L. G., Passerini S. Mg-doping for improved long-term cyclability of layered Na-ion cathode materials – the example of P2-type $\text{Na}_x\text{Mg}_{0.11}\text{Mn}_{0.89}\text{O}_2$. *J. Power Sources*, 2015, vol. 282, pp. 581–585.
50. Yabuuchi N., Hara R., Kubota K., Paulsen J., Kumakura S., Komaba S. A new electrode material for rechargeable sodium batteries: P2-type $\text{Na}_{2/3}[\text{Mg}_{0.28}\text{Mn}_{0.72}]\text{O}_2$ with anomalously high reversible capacity. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, pp. 16851–16855.
51. Han S. C., Lim H., Jeong J., Ahn D., Park W. B., Sohn K.-S., Pyo M. Ca-doped Na_xCoO_2 for improved cyclability in sodium ion batteries. *J. Power Sources*, 2015, vol. 277, pp. 9–16.
52. Matsui M., Mizukoshi F., Imanishi N. Improved cycling performance of P2-type layered sodium cobalt oxide by calcium substitution. *J. Power Sources*, 2015, vol. 280, pp. 205–209.
53. Yoshida H., Yabuuchi N., Komaba S. $\text{NaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ as high energy and power positive electrode for Na-ion batteries. *Electrochem. Comm.*, 2013, vol. 34, pp. 60–63.
54. Yu H., Guo S., Zhu Y., Ishida M., Zhou H. Novel titanium-based O3-type $\text{NaTi}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ as a cathode material for sodium ion batteries. *Chem. Comm.*, 2014, vol. 50, pp. 457–459.
55. Ma J., Bo S.-H., Wu L., Zhu Y., Grey C. P., Khalifah P. G. Ordered and disordered polymorphs of $\text{Na}(\text{Ni}_{2/3}\text{Sb}_{1/3})\text{O}_2$: Honeycomb-ordered cathodes for Na-ion batteries. *Chem. Mater.*, 2015, vol. 27, pp. 2387–2399.
56. Kim D., Lee E., Slater M., Lu W., Rood S., Johnson C. S. Layered $\text{Na}[\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ cathodes for Na-ion battery application. *Electrochem. Comm.*, 2012, vol. 18, pp. 66–69.
57. Yabuuchi N., Yano M., Yoshida H., Kuze S., Komaba S. Synthesis and Electrode Performance of O3-Type NaFeO_2 - $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ Solid Solution for Rechargeable Sodium Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, vol. 160, pp. A3131–A3137.
58. Yuan D. D., Wang Y. X., Cao Yu. L., Ai X. P., Yang H. X. Improved electrochemical performance of Fe-substituted $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode materials for sodium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, pp. 8585–8591.
59. Yuan D., Hu X., Qian J., Pei F., Wu F., Mao R., Ai X., Yang H., Cao Y. P2-type $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$ Cathode Material with High-capacity for Sodium-ion Battery. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 116, pp. 300–305.
60. Oh S.-M., Myung S.-T., Yoon C. S., Lu J., Hassoun J., Scrosati B., Amine K., Sun Y.-K. Advanced $\text{Na}[\text{Ni}_{0.25}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}]\text{O}_2/\text{C}-\text{Fe}_3\text{O}_4$ sodium-ion batteries using EMS electrolyte for energy storage. *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, P. 1620–1626.
61. Sathya M., Hemalatha K., Ramesha K., Tarascon J.-M., Prakash A. S. Synthesis, structure, and electrochemical properties of the layered sodium insertion cathode material: $\text{NaNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. *Chem. Mater.*, 2012, vol. 24, pp. 1846–1853.
62. Li Z.-Y., Gao R., Sun L., Hu Z., Liu X. Designing an advanced P2- $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.65}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ layered cathode material for Na-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 16272–16278.
63. Buchholz D., Moretti A., Kloepsch R., Nowak S., Sizozios V., Winter M., Passerini S. Toward Na-ion Batteries—Synthesis and Characterization of a Novel High Capacity Na Ion Intercalation Material. *Chem. Mater.*, 2013, vol. 25, pp. 142–148.
64. Doubaji S., Philippe B., Saadouni I., Gorgoi M., Gustafsson T., Solhy A., Valvo M., Edström K. Passivation Layer and Cathodic Redox Reactions in Sodium-Ion Batteries Probed by HAXPES. *ChemSusChem.*, 2016, vol. 9, pp. 97–108.
65. Yuan D., He W., Pei F., Wu F., Wu Y., Qian J., Cao Y., Ai X., Yang H. Synthesis and electrochemical behaviors of layered $\text{Na}_{0.67}[\text{Mn}_{0.65}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.15}]\text{O}_2$ microflakes as a stable cathode material for sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, pp. 3895–3899.
66. Wu X., Guo J., Wang D., Zhong G., McDonald M. J., Yang Y. P2-type $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ as new high-voltage cathode materials for sodium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2015, vol. 281, pp. 18–26.
67. Vassilaras P., Toumar A. J., Ceder G. Electrochemical properties of $\text{NaNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_2$ as a cathode material for Na-ion batteries. *Electrochem. Comm.*, 2014, vol. 38, pp. 79–81.
68. Guo H., Wang Y., Han W., Yu Z., Qi X., Sun K., Hu Y.-S., Liu Y., Chen D., Chen L. Na-deficient O3-type cathode material $\text{Na}_{0.8}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Ti}_{0.5}]\text{O}_2$ for room-temperature sodium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 158, pp. 258–263.
69. Singh G., Aguesse F., Otaegui L., Goikolea E., Gonzalo E., Segalini J., Rojo T. Electrochemical performance of $\text{NaFe}_x(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0.2$ and $x = 0.4$) cathode for sodium-ion battery. *J. Power Sources*, 2015, vol. 273, pp. 333–339.
70. Oh S.-M., Myung S.-T., Hassoun J., Scrosati B., Sun Y.-K. Reversible NaFePO_4 electrode for sodium secondary batteries. *Electrochem. Comm.*, 2012, vol. 22, pp. 149–152.
71. Sun A., Beck F. R., Haynes D., Poston Jr. J. A., Narayanan S. R., Kumta P. N., Manivannan A. Synthesis, characterization, and electrochemical studies of chemically synthesized NaFePO_4 . *Mater. Sci. Engineering B*, 2012, vol. 177, pp. 1729–1733.
72. Ong S. P., Chevrier V. L., Hautier G., Jain A., Moore C., Kim S., Ma X., Ceder G. Voltage, stability and diffusion barrier differences between sodium-ion and lithium-ion intercalation materials. *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, pp. 3680–3688.
73. Prossini P. P., Cento C., Masci A., Carewska M. Sodium extraction from sodium iron phosphate with a Maricite structure. *Solid State Ionics*, 2014, vol. 263, pp. 1–8.
74. Kim J., Seo D., Kim H., Park I., Yoo J.-K., Jung S.-K., Park Y.-U., Goddard Iii W. A., Kang K. Unexpected discovery of low-cost maricite NaFePO_4 as a high-performance electrode for Na-ion batteries. *Energy and Environmental Science*, 2015, vol. 8, pp. 540–545.
75. Moreau P., Guyomard D., Gaubicher J., Boucher F. Structure and stability of sodium intercalated phases in olivine FePO_4 . *Chem. Mater.*, 2010, vol. 22, pp. 4126–4128.
76. Trottier J., Hovington P., Brochu F., Rodrigues I., Zaghib K., Mauger A., Julien C. M. NaFePO_4 olivine as electrode materials for electrochemical cells. *ECS Trans.*, 2011, vol. 35, pp. 123–128.
77. Casas-Cabanas M., Roddatis V. V., Saurel D., Kubiak P., Carretero-González J., Palomares V., Serras P., Rojo T. Crystal chemistry of Na insertion/deinsertion in FePO_4 - NaFePO_4 . *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, pp. 17421–17423.
78. Zhu Y., Xu Y., Liu Y., Luo C., Wang C. Comparison of electrochemical performances of olivine NaFePO_4 in sodium-ion batteries and olivine LiFePO_4 in lithium-ion batteries. *Nanoscale*, 2013, vol. 5, pp. 780–787.
79. Whiteside A., Fisher C. A. J., Parker S. C., Islam M. S. Particle shapes and surface structures of olivine NaFePO_4 in comparison to LiFePO_4 . *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, pp. 21788–21794.
80. Kim H. H., Yu I. H., Kim H. S., Koo H.-J., Whangbo M.-H. On Why the Two Polymorphs of NaFePO_4 Exhibit Widely Different Magnetic Structures: Density Functional Analysis. *Inorg. Chem.*, 2015, vol. 54, pp. 4966–4971.
81. Li C., Miao X., Chu W., Wu P., Tong D. G. Hollow amorphous NaFePO_4 nanospheres as a high-capacity and high-rate cathode for sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 8265–8271.
82. Fernández-Ropero A. J., Saurel D., Acebedo B., Rojo T., Casas-Cabanas M. Electrochemical characterization of NaFePO_4 as positive electrode in aqueous sodium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2015, vol. 291, pp. 40–45.
83. Nakayama M., Yamada S., Jalem R., Kasuga T. Density functional studies of olivine-type LiFePO_4 and NaFePO_4 as positive

electrode materials for rechargeable lithium and sodium ion batteries. *Solid State Ionics*, 2016, vol. 286, pp. 40–44.

84. Lee K. T., Ramesh T. N., Nan F., Botton G., Nazar L. F. Topochemical synthesis of sodium metal phosphate olivines for sodium-ion batteries. *Chem. Mater.*, 2011, vol. 23, pp. 3593–3600.

85. Plashnitsa L. S., Kobayashi E., Noguchi Y., Okada S., Yamaki J.-I. Performance of NASICON Symmetric Cell with Ionic Liquid Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, pp. A536–A543.

86. Jian Z., Zhao L., Pan H., Hu Y.-S., Li H., Chen W., Chen L. Carbon coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as novel electrode material for sodium ion batteries. *Electrochem. Comm.*, 2012, vol. 14, pp. 86–89.

87. Li G., Jiang D., Wang H., Lan X., Zhong H., Jiang Y. Glucose-assisted synthesis of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite as an electrode material for high-performance sodium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2014, vol. 265, pp. 325–334.

88. Du K., Guo H., Hu G., Peng Z., Cao Y. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as cathode material for hybrid lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2013, vol. 223, pp. 284–288.

89. Wang H., Jiang D., Zhang Y., Li G., Lan X., Zhong H., Zhang Z., Jiang Y. Self-combustion synthesis of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ nanoparticles coated with carbon shell as cathode materials for sodium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 155, pp. 23–28.

90. Kang J., Baek S., Mathew V., Gim J., Song J., Park H., Chae E., Rai A. K., Kim J. High rate performance of a $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode prepared by pyro-synthesis for sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, pp. 20857–20860.

91. Duan W., Zhu Z., Li H., Hu Z., Zhang K., Cheng F., Chen J. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3@C$ core-shell nanocomposites for rechargeable sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, pp. 8668–8675.

92. Yang J., Han D.-W., Jo M. R., Song K., Kim Y.-I., Chou S.-L., Liu H.-K., Kang Y.-M. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ particles partly embedded in carbon nanofibers with superb kinetics for ultra-high power sodium ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 1005–1009.

93. Barpanda P., Ye T., Nishimura S., Chung S. C., Yamada Y., Okubo M., Zhou H. S., Yamada A. Sodium iron pyrophosphate: A novel 3.0 V iron-based cathode for sodium-ion batteries. *Electrochem. Comm.*, 2012, vol. 24, pp. 116–119.

94. Barpanda P., Liu G., Ling C. D., Tamaru M., Avdeev M., Chung S. C., Yamada Y., Yamada A. $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$: A Safe Cathode for Rechargeable Sodium-ion Batteries. *Chem. Mater.*, 2013, vol. 5, pp. 3480–3487.

95. Kim H., Shakoob R. A., Park C., Lim S. Y., Kim J.-S., Jo Y. N., Cho W., Miyasaka K., Kahraman R., Jung Y., Choi J. W. $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ as a promising iron-based pyrophosphate cathode for sodium rechargeable batteries: A combined experimental and theoretical study. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, vol. 23, pp. 1147–1155.

96. Chen C.-Y., Matsumoto K., Nohira T., Hagiwara R., Oriaka Y., Uchimoto Y. Pyrophosphate $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ as a low-cost and high-performance positive electrode material for sodium secondary batteries utilizing an inorganic ionic liquid. *J. Power Sources*, 2014, vol. 246, pp. 783–787.

97. Chen C.-Y., Matsumoto K., Nohira T., Ding C., Yamamoto T., Hagiwara R. Charge-discharge behavior of a $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ positive electrode in anionic liquid electrolyte between 253 and 363 K. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 133, pp. 583–588.

98. Longoni G., Wang J. E., Jung Y. H., Kim D. K., Mari C. M., Ruffo R. The $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ -carbon nanotubes composite as high rate cathode material for sodium ion batteries. *J. Power Sources*, 2016, vol. 302, pp. 61–69.

99. Honma T., Ito N., Togashi T., Sato A., Komatsu T. Triclinic $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}_{1+x/2}\text{P}_2\text{O}_7/\text{C}$ glass-ceramics with high current density performance for sodium ion battery. *J. Power Sources*, 2013, vol. 227, pp. 31–34.

100. Nose M., Nakayama H., Nobuhara K., Yamaguchi H., Nakanishi S., Iba H. $\text{Na}_4\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$: A novel storage material for sodium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2013, vol. 234, pp. 175–179.

101. Vujković M., Mitrić M., Mentus S. High-rate intercalation capability of $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite in aqueous lithium and sodium nitrate solutions. *J. Power Sources*, 2015, vol. 288, pp. 176–186.

102. Difi S., Saadouni I., Sougrati M. T., Hakkou R., Edstrom K., Lippens P.-E. Mechanisms and Performances of $\text{Na}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ Composite as Electrode Material for Na-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C*, 2015, V 119, pp. 25220–25234.

103. Kim H., Park I., Lee S., Kim H., Park K.-Y., Park Y.-U., Kim H., Kim J., Lim H.-D., Yoon W.-S., Kang K. Understanding the electrochemical mechanism of the new iron-based mixed-phosphate $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ in a Na rechargeable battery. *Chem. Mater.*, 2013, vol. 25, pp. 3614–3622.

104. Niu Y., Xu M., Bao S.-J., Li C. M. Porous graphene to encapsulate $\text{Na}_{6.24}\text{Fe}_{4.88}(\text{P}_2\text{O}_7)_4$ as composite cathode materials for Na-ion batteries. *Chem. Comm.*, 2015, vol. 51, pp. 13120–13122.

105. Barker J., Saidi M. Y., Swoyer J. L. A Sodium-Ion Cell Based on the Fluorophosphate Compound NaVPO_4F . *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003, vol. 6, pp. A1–A4.

106. Barker J., Saidi M. Y., Swoyer J. L. A Comparative Investigation of the Li Insertion Properties of the Novel Fluorophosphate Phases, NaVPO_4F and LiVPO_4F . *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, pp. A1670–A1677.

107. Zhuo H., Wang X., Tang A., Liu Z., Gamboa S., Sebastian P. J. The preparation of $\text{NaV}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4\text{F}$ cathode materials for sodium-ion battery. *J. Power Sources*, 2006, vol. 160, pp. 698–703.

108. Lu Y., Zhang S., Li Y., Xue L., Xu G., Zhang X. Preparation and characterization of carbon-coated NaVPO_4F as cathode material for rechargeable sodium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2014, vol. 247, pp. 770–777.

109. 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, vol. 160, pp. 330–336.

110. Ellis B. L., Makahnouk W. R. M., Makimura Y., Toghill K., Nazar L. F. A multifunctional 3.5 V iron-based phosphate cathode for rechargeable batteries. *Nature Materials*, 2007, vol. 6, pp. 749–753.

111. Recham N., Chotard J.-N., Dupont L., Djellab K., Armand M., Tarascon J.-M. Ionothermal Synthesis of Sodium-Based Fluorophosphate Cathode Materials. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, pp. A993–A999.

112. Ellis B. L., Michael Makahnouk W. R., Rowan-Weetaluktuk W. N., Ryan D. H., Nazar L. F. Crystal structure and electrochemical properties of $\text{A}_2\text{MPO}_4\text{F}$ fluorophosphates (A = Na, Li; M = Fe, Mn, Co, Ni). *Chem Mater.*, 2010, vol. 22, pp. 1059–1070.

113. Kawabe Y., Yabuuchi N., Kajiyama M., Fukuhara N., Inamasu T., Okuyama R., Nakai I., Komaba S. Synthesis and electrode performance of carbon coated $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ for rechargeable Na batteries. *Electrochem. Comm.*, 2011, vol. 13, pp. 1225–1228.

114. Kawabe Y., Yabuuchi N., Kajiyama M., Fukuhara N., Inamasu T., Okuyama R., Nakai I., Komaba S. A Comparison of Crystal Structures and Electrode Performance between $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ and $\text{Na}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4\text{F}$ Synthesized by Solid-State Method for Rechargeable Na-Ion Batteries. *Electrochem.*, 2012, vol. 80, pp. 80–84.

115. Tripathi R., Wood S. M., Islam M. S., Nazar L. F. Na-ion mobility in layered $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ and olivine $\text{Na}[\text{Fe,Mn}]\text{PO}_4$. *Energy Environ. Sci.*, 2013, vol. 6, pp. 2257–2264.

116. Yan J., Liu X., Li B. Nano-assembled $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ /carbon nanotubemulti-layered cathodes for Na-ion batteries. *Electrochem. Comm.*, 2015, vol. 56, pp. 46–50.

117. Vidal-Abarca C., Lavela P., Tirado J. L., Chadwick A. V., Alfreðsson M., Kelder E. Improving the cyclability of sodium-ion cathodes by selection of electrolyte solvent. *J. Power Sources*, 2012, vol. 197, pp. 314–318.

118. Gover R. K. B., Bryan A., Burns P., Barker J. The electrochemical insertion properties of sodium vanadium fluorophosphate, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, pp. 1495–1500.

119. Jiang T., Chen G., Li A., Wang C., Wei Y. Sol-gel preparation and electrochemical properties of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$ composite cathode material for lithium ion batteries. *J. Alloys and Comp.*, 2009, vol. 478, pp. 604–607.
120. Shakoor R. A., Seo D.-H., Kim H., Park Y.-U., Kim J., Kim S.-W., Gwon H., Lee S., Kang K. A combined first principles and experimental study on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ for rechargeable Na batteries. *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, pp. 20535–20541.
121. Chihara K., Kitajou A., Gocheva I. D., Okada S., Yamaki J.-I. Cathode properties of $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ [M = Ti, Fe, V] for sodium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2013, vol. 227, pp. 80–85.
122. Song W., Wu Z., Chen J., Lan Q., Zhu Y., Yang Y., Pan C., Hou H., Jing M., Ji X. High-voltage NASICON Sodium Ion Batteries: Merits of Fluorine Insertion. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 146, pp. 142–150.
123. Barker J., Gover R. K. B., Burns P., Bryan A. J. Hybrid-Ion. A Lithium-Ion Cell Based on a Sodium Insertion Material. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006, vol. 9, pp. A190–A192.
124. Barker J., Gover R. K. B., Burns P., Bryan A. J. $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4 \parallel \text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$: An Example of a Hybrid-Ion Cell Using a Non-graphitic Anode. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, pp. A882–A887.
125. Matts I. L., Dacek S., Pietrzak T. K., Malik R., Ceder G. Explaining Performance-Limiting Mechanisms in Fluorophosphate Na-Ion Battery Cathodes through Inactive Transition-Metal Mixing and First-Principles Mobility Calculations. *Chem. Mater.*, 2015, vol. 27, pp. 6008–6015.
126. Serras P., Palomares V., Goñi A., Kubiak P., Rojo T. Electrochemical performance of mixed valence $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}/\text{C}$ as cathode for sodium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2013, vol. 241, pp. 56–60.
127. Sauvage F., Quarez E., Tarascon J.-M., Baudrin E. Crystal structure and electrochemical properties vs. Na^+ of the sodium fluorophosphate $\text{Na}_{1.5}\text{VOPO}_4\text{F}_{0.5}$. *Solid State Sci.*, 2001, vol. 8, pp. 1215–1221.
128. Park Y.-U., Seo D.-H., Kwon H.-S., Kim B., Kim J., Kim H., Kim I., Yoo H.-I., Kang K. A new high-energy cathode for a Na-ion battery with ultrahigh stability. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2013, vol. 135, pp. 13870–13878.
129. Serras P., Palomares V., Kubiak P., Lezama L., Rojo T. Enhanced electrochemical performance of vanadyl (IV) $\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ by ex-situ carbon coating. *Electrochem. Comm.*, 2013, vol. 34, pp. 344–347.
130. Park Y.-U., Seo D.-H., Kim H., Kim J., Lee S., Kim B., Kang K. A family of high-performance cathode materials for Na-ion batteries, $\text{Na}(\text{VO}_{1-x}\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+2x}$ ($0 \leq x \leq 1$): Combined first-principles and experimental study. *Adv. Funct. Mater.*, 2014, vol. 24, pp. 4603–4614.
131. Stevens D. A., Dahn J. R. High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, pp. 1271–1273.
132. Stevens D. A., Dahn J. R. The Mechanisms of Lithium and Sodium Insertion in Carbon Materials. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, pp. A803–A811.
133. Alcántara R., Ortiz G. F., Lavela P., Tirado J. L., Stoyanova R., Zhecheva E. EPR, NMR, and electrochemical studies of surface-modified carbon microbeads. *Chemistry of Materials*, 2006, vol. 18, pp. 2293–2301.
134. Tsai P.-C., Chung S.-C., Lin S.-K., Yamada A. Ab initio study of sodium intercalation into disordered carbon. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 9763–9768.
135. Gotoh K., Ishikawa T., Shimadzu S., Yabuuchi N., Komaba S., Takeda K., Goto A., Deguchi K., Ohki S., Hashi K., Shimizu T., Ishida H. NMR study for electrochemically inserted Na in hard carbon electrode of sodium ion battery. *J. Power Sources*, 2013, vol. 225, pp. 137–140.
136. Komaba S., Murata W., Ishikawa T., Yabuuchi N., Ozeki T., Nakayama T., Ogata A., Gotoh K., Fujiwara K. Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-ion batteries. *Adv. Funct. Mat.*, 2011, vol. 21, pp. 3859–3867.
137. Komaba S., Ishikawa T., Yabuuchi N., Murata W., Ito A., Ohsawa Y. Fluorinated ethylene carbonate as electrolyte additive for rechargeable Na batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011, vol. 3, pp. 4165–4168.
138. Zheng P., Liu T., Guo S. Micro-nano structure hard carbon as a high performance anode material for sodium-ion batteries. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, art. no. 35620.
139. Ponrouch A., Goñi A. R., Rosa Palacin M. High capacity hard carbon anodes for sodium ion batteries in additive free electrolyte. *Electrochem. Comm.*, 2013, vol. 27, pp. 85–88.
140. Ponrouch A., Palacin M. R. On the high and low temperature performances of Na-ion battery materials: Hard carbon as a case study. *Electrochem. Comm.*, 2015, vol. 54, pp. 51–54.
141. Bommier C., Luo W., Gao W.-Y., Greaney A., Ma S., Ji X. Predicting capacity of hard carbon anodes in sodium-ion batteries using porosity measurements. *Carbon*, 2014, vol. 76, pp. 165–174.
142. Prabakar S. J. R., Jeong J., Pyo M. Nanoporous hard carbon anodes for improved electrochemical performance in sodium ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 161, pp. 23–31.
143. Thomas P., Billaud D. Electrochemical insertion of sodium into hard carbons. *Electrochim. Acta*, 2002, vol. 47, pp. 3303–3307.
144. Kaspar J., Storch M., Schitco C., Riedel R., Graczyk-Zajacz M. SiOC(N)/Hard Carbon Composite Anodes for Na-Ion Batteries: Influence of Morphology on the Electrochemical Properties. *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, pp. A156–A162.
145. Bai Y., Wang Z., Wu C., Xu R., Wu F., Liu Y., Li H., Li Y., Lu J., Amine K. Hard carbon originated from polyvinyl chloride nanofibers as high-performance anode material for Na-ion battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, pp. 5598–5604.
146. Xiao L., Cao Y., Henderson W. A., Sushko M. L., Shao Y., Xiao J., Wang W., Engelhard M. H., Nie Z., Liu J. Hard carbon nanoparticles as high-capacity, high-stability anodic materials for Na-ion batteries. *Nano Energy*, 2016, vol. 19, pp. 279–288.
147. Hasegawa G., Kanamori K., Kannari N., Ozaki J.-I., Nakanishi K., Abe T. Hard Carbon Anodes for Na-Ion Batteries: Toward a Practical Use. *ChemElectroChem*, 2015, vol. 2, pp. 1917–1920.
148. Zhao J., Zhao L., Chihara K., Okada S., Yamaki J.-I., Matsumoto S., Kuze S., Nakane K. Electrochemical and thermal properties of hard carbon-type anodes for Na-ion batteries. *J. Power Sources*, 2013, vol. 244, pp. 752–757.
149. Sun N., Liu H., Xu B. Facile synthesis of high performance hard carbon anode materials for sodium ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 20560–20566.
150. Hong K.-L., Qie L., Zeng R., Yi Z.-Q., Zhang W., Wang D., Yin W., Wu C., Fan Q.-J., Zhang W.-X., Huang Y.-H. Biomass derived hard carbon used as a high performance anode material for sodium ion batteries // *J. Mater. Chem. A*. 2014, vol. 2, pp. 12733–12738.
151. Luo W., Bommier C., Jian Z., Li X., Carter R., Vail S., Lu Y., Lee J.-J., Ji X. Low-surface-area hard carbon anode for Na-ion batteries via graphene oxide as a dehydration agent. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, pp. 2626–2631.
152. Lv W., Wen F., Xiang J., Zhao J., Li L., Wang L., Liu Z., Tian Y. Peanut shell derived hard carbon as ultralong cycling anodes for lithium and sodium batteries. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 176, pp. 533–541.
153. Ding J., Wang H., Li Z., Kohandehghan A., Cui K., Xu Z., Zahiri B., Tan X., Lotfabad E. M., Olsen B. C., Mitlin D. Carbon nanosheet frameworks derived from peat moss as high performance sodium ion battery anodes. *ACS Nano*, 2013, vol. 7, pp. 11004–11015.
154. Lotfabad E. M., Ding J., Cui K., Kohandehghan A., Kalisvaart W. P., Hazelton M., Mitlin D. High-Density Sodium and Lithium Ion Battery Anodes from Banana Peels. *ACS Nano*, 2014, vol. 8, pp. 7115–7129.
155. Bommier C., Surta T. W., Dolgos M., Ji X. New Mechanistic Insights on Na-Ion Storage in Nongraphitizable Carbon. *Nano Lett.*, 2015, vol. 15, pp. 5888–5892.

156. Li Y., Xu S., Wu X., Yu J., Wang Y., Hu Y.-S., Li H., Chen L., Huang X. Amorphous monodispersed hard carbon microspheres derived from biomass as a high performance negative electrode material for sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 71–77.
157. Wenzel S., Hara T., Janek J., Adelhelm P. Room-temperature sodium-ion batteries: Improving the rate capability of carbon anode materials by templating strategies. *Energy and Environmental Science*, 2011, vol. 4, pp. 3342–3345.
158. Irisarri E., Ponrouch A., Palacin M. R. Review—Hard Carbon Negative Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, pp. A2476–A2482.
159. Tanaike O., Inagaki M. Sodium intercalation into various carbon hosts in 2-methyltetrahydrofuran solution. *Synth. Met.*, 1997, vol. 90, pp. 69–72.
160. Alcántara R., Jiménez Mateos J. M., Tirado J. L. Negative Electrodes for Lithium- and Sodium-Ion Batteries Obtained by Heat-Treatment of Petroleum Cokes below 1000°C. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, pp. A201–A205.
161. Alcántara R., Jiménez-Mateos J. M., Lavela P., Tirado J. L. Carbon black: a promising electrode material for sodium-ion batteries. *Electrochem. Comm.*, 2001, vol. 3, pp. 639–642.
162. Chen T., Liu Y., Pan L., Lu T., Yao Y., Sun Zh., Chua D. H. C., Chen Q. Electrospun carbon nanofibers as anode materials for sodium ion batteries with excellent cycle performance. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, pp. 4117–4121.
163. Jin J., Yu B.-J., Shi Z.-Q., Wang C.-Y., Chong C.-B. Lignin-based electrospun carbon nanofibrous webs as free-standing and binder-free electrodes for sodium ion batteries. *J. Power Sources*, 2014, vol. 272, pp. 800–807.
164. Jin J., Shi Z.-Q., Wang C.-Y. Electrochemical Performance of Electrospun carbon nanofibers as free-standing and binder-free anodes for Sodium-Ion and Lithium-Ion Batteries. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 141, pp. 302–310.
165. Li W., Zeng L., Yang Z., Gu L., Wang J., Liu X., Cheng J., Yu Y. Free-standing and binder-free sodium-ion electrodes with ultralong cycle life and high rate performance based on porous carbon nanofibers. *Nanoscale*, 2014, vol. 6, pp. 693–698.
166. Luo W., Schardt J., Bommier C., Wang B., Razink J., Simonsen J., Ji X. Carbon nanofibers derived from cellulose nanofibers as a long-life anode material for rechargeable sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, pp. 10662–10666.
167. Wang Z., Qie L., Yuan L., Zhang W., Hu X., Huang Y. Functionalized N-doped interconnected carbon nanofibers as an anode material for sodium-ion storage with excellent performance. *Carbon*, 2013, vol. 55, pp. 328–334.
168. Fu L., Tang K., Song K., Aken Van P. A., Yu Y., Maier J. Nitrogen doped porous carbon fibres as anode materials for sodium ion batteries with excellent rate performance. *Nanoscale*, 2014, vol. 6, pp. 1384–1389.
169. Wang H.-G., Wu Z., Meng F.-L., Ma D.-L., Huang X.-L., Wang L.-M., Zhang X.-B. Nitrogen-doped porous carbon nanosheets as low-cost, high-performance anode material for sodium-ion batteries. *ChemSusChem*, 2013, vol. 6, pp. 56–60.
170. Zhang K., Li X., Liang J., Zhu Y., Hu L., Cheng Q., Guo C., Lin N., Qian Y. Nitrogen-doped porous interconnected double-shelled hollow carbon spheres with high capacity for lithium ion batteries and sodium ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 155, pp. 174–182.
171. Selvamani V., Ravikumar R., Suryanarayanan V., Velayutham D., Gopukumar S. Garlic peel derived high capacity hierarchical N-doped porous carbon anode for sodium/lithium ion cell // *Electrochim. Acta*, vol. 190, pp. 337–345.
172. Yang F., Zhang Zh., Du K., Zhao X., Chen W., Lai Y., Li J. Dopamine derived nitrogen-doped carbon sheets as anode materials for high-performance sodium ion batteries. *Carbon*, 2015, vol. 91, pp. 88–95.
173. Tang K., Fu L., White R. J., Yu L., Titirici M.-M., Antonietti M., Maier J. Hollow carbon nanospheres with superior rate capability for sodium-based batteries. *Adv. Energy Mat.*, 2012, vol. 2, pp. 873–877.
174. Cao Y., Xiao L., Sushko M. L., Wang W., Schwenzer B., Xiao J., Nie Z., Saraf L. V., Yang Z., Liu J. Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications. *Nano Lett.*, 2012, vol. 12, pp. 3783–3787.
175. Pol V. G., Lee E., Zhou D., Dogan F., Calderon-Moreno J. M., Johnson C. S. Spherical Carbon as a New High-Rate Anode for Sodium-ion Batteries. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 127, pp. 61–67.
176. Chen T., Pan L., Lu T., Fu C., Chua D. H. C., Sun Z. Fast synthesis of carbon microspheres via a microwave-assisted reaction for sodium ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, pp. 1263–1267.
177. Yamamoto T., Nohira T., Hagiwara R., Fukunaga A., Sakai S., Nitta K., Inazawa S. Charge-discharge behavior of tin negative electrode for a sodium secondary battery using intermediate temperature ionic liquid sodium bis(fluorosulfonyl) amide-potassium bis(fluorosulfonyl)amide. *J. Power Sources*, 2012, vol. 217, pp. 479–484.
178. Nam D.-H., Hong K.-S., Lim S.-J., Kim T.-H., Kwon H.-S. Electrochemical properties of electrodeposited Sn anodes for Na-ion batteries. *J. Phys. Chem. C*, 2014, vol. 118, pp. 20086–20093.
179. Ellis L. D., Hatchard T. D., Obrovac M. N. Reversible Insertion of Sodium in Tin. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, pp. A1801–A1805.
180. Baggetto L., Ganesh P., Meisner R. P., Unocic R. R., Jumas J.-C., Bridges C. A., Veith G. M. Characterization of sodium ion electrochemical reaction with tin anodes: Experiment and theory. *J. Power Sources*, 2013, vol. 234, pp. 48–59.
181. Komaba S., Matsuura Y., Ishikawa T., Yabuuchi N., Murata W., Kuze S. Redox reaction of Sn-polyacrylate electrodes in aprotic Na cell. *Electrochem. Comm.*, 2012, vol. 21, pp. 65–68.
182. Darwiche A., Marino C., Sougrati M. T., Fraise B., Stievano L., Monconduit L. Better cycling performances of bulk Sb in Na-ion batteries compared to Li-ion systems: An unexpected electrochemical mechanism. *J. Amer. Chem. Soc.*, 2012, vol. 134, pp. 20805–20811.
183. Liang L., Xu Y., Wang C., Wen L., Fang Y., Mi Y., Zhou M., Zhao H., Lei Y. Large-scale highly ordered Sb nanorod array anodes with high capacity and rate capability for sodium-ion batteries. *Energy and Environmental Science*, 2015, vol. 8, pp. 2954–2962.
184. Saubanère M., Yahia M. B., Lemoigno F., Doublet M.-L. Influence of polymorphism on the electrochemical behavior of M_3Sb negative electrodes in Li/Na batteries. *J. Power Sources*, 2015, vol. 280, pp. 695–702.
185. Bodenes L., Darwiche A., Monconduit L., Martinez H. The Solid Electrolyte Interphase a key parameter of the high performance of Sb in sodium-ion batteries: Comparative X-ray Photoelectron Spectroscopy study of Sb/Na-ion and Sb/Li-ion batteries. *J. Power Sources*, 2015, vol. 273, pp. 14–24.
186. He M., Kravchyk K., Walter M., Kovalenko M. V. Monodisperse antimony nanocrystals for high-rate li-ion and na-ion battery anodes: Nano versus bulk. *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, pp. 1255–1262.
187. Baggetto L., Ganesh P., Sun C.-N., Meisner R. A., Zawodzinski T. A., Veith G. M. Intrinsic thermodynamic and kinetic properties of Sb electrodes for Li-ion and Na-ion batteries: Experiment and theory. *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, pp. 7985–7994.
188. Qian J., Chen Y., Wu L., Cao Y., Ai X., Yang H. High capacity Na-storage and superior cyclability of nanocomposite Sb/C anode for Na-ion batteries. *Chem. Comm.*, 2012, vol. 48, pp. 7070–7072.
189. Zhu Y., Han X., Xu Y., Liu Y., Zheng S., Xu K., Hu L., Wang C. Electrospun Sb/C fibers for a stable and fast sodium-ion battery anode // *ACS Nano*, vol. 7, pp. 6378–6386.
190. Wu L., Hu X., Qian J., Pei F., Wu F., Mao R., Ai X., Yang H., Cao Y. Sb–C nanofibers with long cycle life as an anode material for high-performance sodium-ion batteries. *Energy and Environmental Science*, 2014, vol. 7, pp. 323–328.

191. Hou H., Jing M., Yang Y., Zhang Y., Song W., Yang X., Chen J., Chen Q., Ji X. Antimony nanoparticles anchored on interconnected carbon nanofibers networks as advanced anode material for sodium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2015, vol. 284, pp. 227–235.
192. Hou H., Yang Y., Zhu Y., Jing M., Pan C., Fang L., Song W., Yang X., Ji X. An Electrochemical Study of Sb/Acetylene Black Composite as Anode for Sodium-Ion Batteries. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 146, pp. 328–334.
193. Ko Y. N., Kang Y. C. Electrochemical properties of ultrafine Sb nanocrystals embedded in carbon microspheres for use as Na-ion battery anode materials. *Chem. Comm.*, 2014, vol. 50, pp. 12322–12324.
194. Wang M., Yang Z., Wang J., Li W., Gu L., Yu Y. Sb Nanoparticles Encapsulated in a Reticular Amorphous Carbon Network for Enhanced Sodium Storage. *Small*, 2015, vol. 11, pp. 5381–5387.
195. Wu L., Lu H., Xiao L., Ai X., Yang H., Cao Y. Electrochemical properties and morphological evolution of pitayalike Sb@C microspheres as high-performance anode for sodium ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 5708–5713.
196. Zhang Y., Xie J., Zhu T., Cao G., Zhao X., Zhang S. Activation of electrochemical lithium and sodium storage of nanocrystalline antimony by anchoring on graphene via a facile in situ solvothermal route. *J. Power Sources*, 2014, vol. 247, pp. 204–212.
197. Nithya C., Gopukumar S. RGO/nano Sb composite: A high performance anode material for Na⁺ ion batteries and evidence for the formation of nanoribbons from the nano rGO sheet during galvanostatic cycling. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, pp. 10516–10525.
198. Zhou X., Zhong Y., Yang M., Hu M., Wei J., Zhou Z. Sb nanoparticles decorated N-rich carbon nanosheets as anode materials for sodium ion batteries with superior rate capability and long cycling stability. *Chem. Comm.*, 2014, vol. 50, pp. 12888–12891.
199. Zhou X., Dai Z., Bao J., Guo Y.-G. Wet milled synthesis of an Sb/MWCNT nanocomposite for improved sodium storage. *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, pp. 13727–13731.
200. Fan L., Zhang J., Cui J., Zhu Y., Liang J., Wang L., Qian Y. Electrochemical performance of rod-like Sb-C composite as anodes for Li-ion and Na-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 3276–3280.
201. Baggetto L., Marszewski M., Górka J., Jaroniec M., Veith G. M. AlSb thin films as negative electrodes for Li-ion and Na-ion batteries // *J. Power Sources*, 2013, vol. 243, pp. 699–705.
202. Baggetto L., Allcorn E., Unocic R. R., Manthiram A., Veith G. M. Mo₃Sb₇ as a very fast anode material for lithium-ion and sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, pp. 11163–11169.
203. Baggetto L., Carroll K. J., Hah H.-Y., Johnson C. E., Mullins D. R., Unocic R. R., Johnson J. A., Meng Y. S., Veith G. M. Probing the mechanism of sodium ion insertion into copper antimony Cu₂Sb anodes. *J. Phys. Chem. C*, 2014, vol. 118, pp. 7856–7864.
204. Baggetto L., Hah H.-Y., Johnson C. E., Bridges C. A., Johnson J. A., Veith G. M. The reaction mechanism of FeSb₂ as anode for sodium-ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, pp. 9538–9545.
205. Liu J., Yang Z., Wang J., Gu L., Maier J., Yu Y. Three-dimensionally interconnected nickel-antimony intermetallic hollow nanospheres as anode material for high-rate sodium-ion batteries. *Nano Energy*, 2015, vol. 16, pp. 389–398.
206. Wu L., Pei F., Mao R., Wu F., Wu Y., Qian J., Cao Y., Ai X., Yang H. SiC-Sb-C nanocomposites as high-capacity and cycling-stable anode for sodium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 87, pp. 41–45.
207. Kim I. T., Allcorn E., Manthiram A. High-performance FeSb-TiC-C nanocomposite anodes for sodium-ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, vol. 16, pp. 12884–12889.
208. Kim I. T., Kim S.-O., Manthiram A. Effect of TiC addition on SnSbC composite anodes for sodium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2014, vol. 269, pp. 848–854.
209. Baggetto L., Allcorn E., Manthiram A., Veith G. M. Cu₂Sb thin films as anode for Na-ion batteries. *Electrochem. Comm.*, 2013, vol. 27, pp. 168–171.
210. Nam D.-H., Hong K.-S., Lim S.-J., Kwon H.-S. Electrochemical synthesis of a three-dimensional porous Sb/Cu₂Sb anode for Na-ion batteries. *J. Power Sources*, 2014, vol. 247, pp. 423–427.
211. Legrain F., Malyi O. I., Manzhos S. Comparative computational study of the energetics of Li, Na, and Mg storage in amorphous and crystalline silicon. *Comp. Mater. Sci.*, 2014, vol. 94, pp. 214–217.1
212. Ellis L. D., Wilkes B. N., Hatchard T. D., Obrovac M. N. In Situ XRD Study of Silicon, Lead and Bismuth Negative Electrodes in Nonaqueous Sodium Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 2014, vol. 161, pp. A416–A421.
213. Legrain F., Manzhos S. Aluminum doping improves the energetics of lithium, sodium, and magnesium storage in silicon: A first-principles study. *J. Power Sources*, 2015, vol. 274, pp. 65–70.
214. Xu Y., Swaans E., Basak S., Zandbergen H. W., Borsari D. M., Mulder F. M. Reversible na-ion uptake in Si nanoparticles. *Adv. Energy Mater.*, 2016, vol. 6, art. no. 1501436.
215. Baggetto L., Keum J. K., Browning J. F., Veith G. M. Germanium as negative electrode material for sodium-ion batteries. *Electrochem. Comm.*, 2013, vol. 34, pp. 41–44.
216. Abel P. R., Lin Y.-M., De Souza T., Chou C.-Y., Gupta A., Goodenough J. B., Hwang C. S., Heller A., Mullins C. B. Nanocolumnar germanium thin films as a high-rate sodium-ion battery anode material. *J. Phys. Chem. C*, 2013, vol. 117, pp. 18885–18890.
217. Webb S. A., Baggetto L., Bridges C. A., Veith G. M. The electrochemical reactions of pure indium with Li and Na: Anomalous electrolyte decomposition, benefits of FEC additive, phase transitions and electrode performance. *J. Power Sources*, 2014, vol. 248, pp. 1105–1117.
218. Darwiche A., Dugas R., Fraise B., Monconduit L. Reinstating lead for high-loaded efficient negative electrode for rechargeable sodium-ion battery. *J. Power Sources*, 2016, vol. 304, pp. 1–8.
219. Xiao L., Cao Y., Xiao J., Wang W., Kovarik L., Nie Z., Liu J. High capacity, reversible alloying reactions in SnSb/C nanocomposites for Na-ion battery applications. *Chem. Comm.*, 2012, vol. 48, pp. 3321–3323.
220. Ji L., Zhou W., Chabot V., Yu A., Xiao X. Reduced Graphene Oxide/Tin-Antimony Nanocomposites as Anode Materials for Advanced Sodium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, pp. 24895–24901.
221. Li L., Seng K. H., Li D., Xia Y., Liu H. K., Guo Z. SnSb@carbon nanocable anchored on graphene sheets for sodium ion batteries. *Nano Research*, 2014, vol. 7, pp. 1466–1476.
222. Ji L., Gu M., Shao Y., Li X., Engelhard M. H., Arey B. W., Wang W., Nie Z., Xiao J., Wang C., Zhang J.-G., Liu J. Controlling SEI Formation on SnSb-Porous Carbon Nanofibers for Improved Na Ion Storage. *Adv. Mater.*, 2014, vol. 26, pp. 2901–2908.
223. Darwiche A., Sougrati M. T., Fraise B., Stievano L., Monconduit L. Facile synthesis and long cycle life of SnSb as negative electrode material for Na-ion batteries. *Electrochem. Comm.*, 2013, vol. 32, pp. 18–21.
224. Baggetto L., Hah H.-Y., Jumas J.-C., Johnson C. E., Johnson J. A., Keum J. K., Bridges C. A., Veith G. M. The reaction mechanism of SnSb and Sb thin film anodes for Na-ion batteries studied by X-ray diffraction, ¹¹⁹Sn and ¹²¹Sb Mössbauer spectroscopies. *J. Power Sources*, 2014, vol. 267, pp. 329–336.
225. Su D., Wang C., Ahn H., Wang G. Octahedral tin dioxide nanocrystals as high capacity anode materials for Na-ion batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, vol. 15, pp. 12543–12550.
226. Bian H., Zhang J., Yuen M.-F., Kang W., Zhan Y., Yu D. Y. W., Xu Z., Li Y. Y. Anodic nanoporous SnO₂ grown on Cu foils as superior binder-free Na-ion battery anodes. *J. Power Sources*, 2016, vol. 307, pp. 634–640.
227. Su D., Xie X., Wang G. Hierarchical Mesoporous SnO Microspheres as High Capacity Anode Materials for Sodium-Ion Batteries // *Chem. Eur. J.* 2014, vol. 20, pp. 3192–3197.

228. Shimizu M., Usui H., Sakaguchi H. Electrochemical Na-insertion/extraction properties of SnO thick-film electrodes prepared by gas-deposition. *J. Power Sources*, 2014, vol. 248, pp. 378–382.
229. Lu Y. C., Ma C., Alvarado J., Kidera T., Dimov N., Meng Y. S., Okada S. Electrochemical properties of tin oxide anodes for sodium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2015, vol. 284, pp. 287–295.
230. Górká J., Baggetto L., Keum J. K., Mahurin S. M., Mayes R. T., Dai S., Veith G. M. The electrochemical reactions of SnO₂ with Li and Na: A study using thin films and mesoporous carbons. *J. Power Sources*, 2015, vol. 284, pp. 1–9.
231. Liu Y., Fang X., Ge M., Rong J., Shen C., Zhang A., Enaya H. A., Zhou C. SnO₂ coated carbon cloth with surface modification as Na-ion battery anode. *Nano Energy*, 2015, vol. 16, pp. 399–407.
232. Cheng Y., Huang J., Li J., Xu Z., Cao L., Ouyang H., Yan J., Qi H. SnO₂/super P nanocomposites as anode materials for Na-ion batteries with enhanced electrochemical performance. *J. Alloys and Compounds*, 2016, vol. 658, pp. 234–240.
233. Wang Y., Su D., Wang C., Wang G. SnO₂@MWCNT nanocomposite as a high capacity anode material for sodium-ion batteries. *Electrochem. Comm.*, 2013, vol. 29, pp. 8–11.
234. Wang Y.-X., Lim Y.-C., Park M.-S., Chou S.-L., Kim J. H., Liu H.-K., Dou S.-X., Kim Y.-J. Ultrafine SnO₂ nanoparticle loading onto reduced graphene oxide as anodes for sodium-ion batteries with superior rate and cycling performances. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, pp. 529–534.
235. Su D., Ahn H.-J., Wang G. SnO₂@graphene nanocomposites as anode materials for Na-ion batteries with superior electrochemical performance. *Chem. Comm.*, 2013, vol. 49, pp. 3131–3133.
236. Zhang Y., Xie J., Zhang S., Zhu P., Cao G., Zhao X. Ultrafine tin oxide on reduced graphene oxide as high-performance anode for sodium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 151, pp. 8–15.
237. Xu Y., Lotfabad E. M., Wang H., Farbod B., Xu Z., Kohandehghan A., Mitlin D. Nanocrystalline anatase TiO₂: a new anode material for rechargeable sodium ion batteries. *Chem. Comm.* 2013, vol. 49, pp. 8973–8975.
238. Wu L., Buchholz D., Bresser D., Chagas L. G., Passerini S. Anatase TiO₂ nanoparticles for high power sodium-ion anodes. *J. Power Sources*, 2014, vol. 251, pp. 379–385.
239. Yan Z., Liu L., Tan J., Zhou Q., Huang Z., Xia D., Shu H., Yang X., Wang X. One-pot synthesis of bicrystalline titanium dioxide spheres with a core-shell structure as anode materials for lithium and sodium ion batteries. *J. Power Sources*, 2014, vol. 269, pp. 37–45.
240. Wu L., Bresser D., Buchholz D., Passerini S. Nanocrystalline TiO₂(B) as Anode Material for Sodium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2015, vol. 162, pp. A3052–A3058.
241. Prutsch D., Wilkening M., Hanzu I. Long-Cycle-Life Na-Ion Anodes Based on Amorphous Titania Nanotubes-Interfaces and Diffusion. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, vol. 7, pp. 25757–25769.
242. Xiong H., Slater M. D., Balasubramanian M., Johnson C. S., Rajh T. Amorphous TiO₂ Nanotube Anode for Rechargeable Sodium Ion Batteries. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2011. V. 2, pp. 2560–2565.
243. Huang J. P., Yuan D. D., Zhang H. Z., Cao Y. L., Li G. R., Yang H. X., Gao X. P. Electrochemical sodium storage of TiO₂(B) nanotubes for sodium ion batteries. *RSC Adv.*, 2013, vol. 3, pp. 12593–12597.
244. Bi Z., Paranthaman M. P., Menchhofer P. A., Dehoff R. R., Bridges C. A., Chi M., Guo B., Sun X.-G., Sheng Dai Self-organized Amorphous TiO₂ nanotube arrays on porous Ti foam for rechargeable lithium and sodium ion batteries. *J. Power Sources*, 2013, vol. 222, pp. 461–466.
245. Su D., Dou S., Wang G. Anatase TiO₂: Better Anode Material Than Amorphous and Rutile Phases of TiO₂ for Na-Ion Batteries. *Chem. Mater.*, 2015, vol. 27, pp. 6022–6029.
246. Kim K.-T., Ali G., Chung K. Y., Yoon C. S., Yashiro H., Sun Y.-K., Lu J., Amine K., Myung S.-T. Anatase Titania Nanorods as an Intercalation Anode Material for Rechargeable Sodium Batteries. *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, pp. 416–422.
247. Liao J.-Y., Luna B. D., Manthiram A. TiO₂-B nanowire arrays coated with layered MoS₂ nanosheets for lithium and sodium storage. *J. Mater. Chem. A*, 2016, vol. 4, pp. 801–806.
248. Usui H., Yoshioka S., Wasada K., Shimizu M., Sakaguchi H. Nb-Doped Rutile TiO₂: a Potential Anode Material for Na-Ion Battery. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, vol. 7, pp. 6567–6573.
249. Pérez-Flores J. C., Baecht C., Kuhn A., García-Alvarado F. Hollandite-type TiO₂: a new negative electrode material for sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, pp. 1825–1833.
250. Hwang J.-Y., Myung S.-T., Lee J.-H., Abouimrane A., Belharouak I., Sun Y.-K. Ultrafast sodium storage in anatase TiO₂ nanoparticles embedded on carbon nanotubes. *Nano Energy*, 2015, vol. 16, pp. 218–226.
251. Lee J., Chen Y.-M., Zhu Z., Vogt B. D. Fabrication of Porous Carbon/TiO₂ Composites through Polymerization-Induced Phase Separation and Use As an Anode for Na-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, vol. 6, pp. 21011–21018.
252. Oh S.-M., Hwang J.-Y., Yoon C. S., Lu J., Amine K., Belharouak I., Sun Y.-K. High Electrochemical Performances of Microsphere C-TiO₂ Anode for Sodium-Ion Battery. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, vol. 6, pp. 11295–11301.
253. Jung K.-N., Seong J.-Y., Kim S.-S., Lee G.-J., Lee J.-W. One-dimensional nanofiber architecture of an anatase TiO₂-carbon composite with improved sodium storage performance. *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, pp. 106252–106257.
254. Feng J.-M., Dong L., Han Y., Li X.-F., Li D.-J. Facile synthesis of graphene-titanium dioxide nanocomposites as anode materials for Na-ion batteries. *Intern. J. Hydrogen Energy*, 2016, vol. 41, pp. 355–360.
255. Doeff M. M., Cabana J., Shirpour M. Titanate Anodes for Sodium Ion Batteries. *J. Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2014, vol. 24, pp. 5–14.
256. Senguttuvan P., Rousse G., Seznec V., Tarascon J.-M., Palacin M. R. Na₂Ti₃O₇: Lowest Voltage Ever Reported Oxide Insertion Electrode for Sodium Ion Batteries. *Chem. Mater.*, 2011, vol. 23, pp. 4109–4111.
257. Zhao L., Qi L., Wang H. Sodium titanate nanotube/graphite, an electric energy storage device using Na⁺-based organic electrolytes. *J. Power Sources*, 2013, vol. 242, pp. 597–603.
258. Rudola A., Saravanan K., Masona C. W., Balaya P. Na₂Ti₃O₇: an intercalation based anode for sodium-ion battery applications. *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, pp. 2653–2662.
259. Pan H., Lu X., Yu X., Hu Y.-S., Li H., Yang X.-Q., Chen L. Sodium storage and transport properties in layered Na₂Ti₃O₇ for room-temperature sodium-ion batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2013, vol. 3, pp. 1186–1194.
260. Wang W., Yu C., Liu Y., Hou J., Zhu H., Jiao S. Single crystalline Na₂Ti₃O₇ rods as an anode material for sodium-ion batteries. *RSC Adv.*, 2013, vol. 3, pp. 1041–1044.
261. Zou W., Li J., Deng Q., Xue J., Dai X., Zhou A., Li J. Microspherical Na₂Ti₃O₇ prepared by spray-drying method as anode material for sodium-ion battery. *Solid State Ionics*, 2014, vol. 262, pp. 192–196.
262. Xu J., Ma C., Balasubramanian M., Meng Y. S. Understanding Na₂Ti₃O₇ as an ultra-low voltage anode material for a Na-ion battery. *Chem. Comm.*, 2014, vol. 50, pp. 12564–12567.
263. Zhang Y., Guo L., Yang S. Three-dimensional spiderweb architecture assembled from Na₂Ti₃O₇ nanotubes as a high performance anode for a sodium-ion battery. *Chem. Comm.*, 2014, vol. 50, pp. 14029–14032.
264. Rudola A., Sharma N., Balaya P. Introducing a 0.2V sodium-ion battery anode: The Na₂Ti₃O₇ to Na_{3-x}Ti₃O₇ pathway. *Electrochem. Comm.*, 2015, vol. 61, pp. 10–13.
265. Xie M., Wang K., Chen R., Li L., Wu F. A facile route to synthesize sheet-like Na₂Ti₃O₇ with improved sodium storage properties. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2015, vol. 31, pp. 443–446.

266. Wang X., Li Y., Gao Y., Wang Z., Chen L. Additive-free sodium titanate nanotube array as advanced electrode for sodium ion batteries. *Nano Energy*, 2015, vol. 13, pp. 687–692.
267. Nava-Avendaño J., Morales-García A., Ponrouch A., Rousse G., Frontera C., Senguttuvan P., Tarascon J.-M., Arroyo-de Dompablo M. E., Palacín M. R. Taking steps forward in understanding the electrochemical behavior of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 22280–22286.
268. Yan Z., Liu L., Shu H., Yang X., Wang H., Tan J., Zhou Q., Huang Z., Wang X. A tightly integrated sodium titanate-carbon composite as an anode material for rechargeable sodium ion batteries. *J. Power Sources*, 2015, vol. 274, pp. 8–14.
269. Zarrabeitia M., Castillo-Martínez E., Del Amo J. M. L., Eguía-Barrio A., Muñoz-Márquez M. Á., Rojo T., Casas-Cabanas M. Identification of the critical synthesis parameters for enhanced cycling stability of Na-ion anode material $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. *Acta Materialia*, 2016, vol. 104, pp. 125–130.
270. Mukherjee S., Bates A., Schuppert N., Son B., Kim J. G., Choi J. S., Choi M. J., Lee D.-H., Kwon O., Jasinski J., Park S. A study of a novel Na ion battery and its anodic degradation using sodium rich prussian blue cathode coupled with different titanium based oxide anodes. *J. Power Sources*, 2015, vol. 286, pp. 276–289.
271. Muñoz-Márquez M. A., Zarrabeitia M., Castillo-Martínez E., Eguía-Barrio A., Rojo T., Casas-Cabanas M. Composition and Evolution of the Solid-Electrolyte Interphase in $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ Electrodes for Na-Ion Batteries: XPS and Auger Parameter Analysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, vol. 7, pp. 7801–7808.
272. Wang S., Wang W., Zhan P., Yuan Y., Jiao K., Jiao H., Jiao S. 3D flower-like NaHTi_3O_7 nanotubes as high-performance anodes for sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 16528–16534.
273. Yang C.-J., Chao L.-S., Lu F.-H. Synthesis and electrochemical behaviors of nano-network NaHTi_3O_7 thin films on Ti/Si prepared by a hydrothermal-galvanic couple method. *Surface and Coatings Technology*, 2013, vol. 231, pp. 521–525.
274. Wu D., Li X., Xu B., Twu N., Liu L., Ceder G. NaTiO_2 : a layered anode material for sodium-ion batteries. *Energy and Environmental Science*, 2015, vol. 8, pp. 195–202.
275. Kataoka K., Akimoto J. Synthesis and electrochemical sodium and lithium insertion properties of sodium titanium oxide with the tunnel type structure. *J. Power Sources*, 2016, vol. 305, pp. 151–155.
276. Zhang Y., Hou H., Yang X., Chen J., Jing M., Wu Z., Jia X., Ji X. Sodium titanate cuboid as advanced anode material for sodium ion batteries. *J. Power Sources*, 2016, vol. 305, pp. 200–208.
277. Cabello M., Ortiz G. F., López M. C., Alcántara R., González J. R., Tirado J. L., Stoyanova R., Zhecheva E. Self-organized sodium titanate/titania nanoforest for the negative electrode of sodium-ion microbatteries. *J. Alloys and Compounds*, 2015, vol. 646, pp. 816–826.
278. Liu C., Liang J.-Y., Han R.-R., Wang Y.-Z., Zhao J., Huang Q.-J., Chen J., Hou W.-H. S-doped $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}/\text{TiO}_2$ core-shell nanorods with enhanced visible light photocatalytic performance. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, vol. 17, pp. 15165–15172.
279. Shen K., Wagemaker M. $\text{Na}_{2+x}\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ as Potential Negative Electrode Material for Na-Ion Batteries. *Inorganic Chemistry*, 2014, vol. 53, pp. 8250–8256.
280. Liao J.-Y., Manthiram A. High-performance $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ nanowire arrays coated with VS_2 nanosheets for sodium-ion storage. *Nano Energy*, 2015, vol. 18, pp. 20–27.
281. Naeyaer P. J. P., Avdeev M., Sharma N., Yahia H. B., Ling C. D. Synthetic, Structural, and Electrochemical Study of Monoclinic $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a Sodium-Ion Battery Anode Material. *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, pp. 7067–7072.
282. Hou J., Song J., Niu Y., Cheng C., He H., Li Y., Xu M. Carbon-coated P2-type $\text{Na}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{Ti}_{0.67}\text{O}_2$ as an anode material for sodium ion batteries. *J. Solid State Electrochem.*, 2015, vol. 19, pp. 1827–1831.
283. Wang Y., Yu X., Xu S., Bai J., Xiao R., Hu Y.-S., Li H., Yang X.-Q., Chen L., Huang X. A zero-strain layered metal oxide as the negative electrode for long-life sodium-ion batteries. *Nature Communications*, 2013, vol. 4, article no. 2365.
284. Wang J., Qiu B., He X., Risthaus T., Liu H., Stan M. C., Schulze S., Xia Y., Liu Z., Winter M., Li J. Low-Cost Orthorhombic $\text{Na}_x[\text{FeTi}]\text{O}_4$ ($x = 1$ and $4/3$) Compounds as Anode Materials for Sodium-Ion Batteries. *Chem. Mater.*, 2015, vol. 27, pp. 4374–4379.
285. Shirpour M., Cabana J., Doeff M. Lepidocrocite-type Layered Titanate Structures: New Lithium and Sodium Ion Intercalation Anode Materials. *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, pp. 2502–2512.
286. Hou J., Niu Y., Li W., Yi F., Liu S., Li Y., Xu M. $\text{Na}_{0.56}\text{Ti}_{1.72}\text{Fe}_{0.28}\text{O}_4$: a novel anode material for Na-ion batteries. *RSC Advances*, 2015, vol. 5, pp. 88556–88559.
287. Shirpour M., Cabana J., Doeff M. New materials based on a layered sodium titanate for dual electrochemical Na and Li intercalation systems. *Energy Environ. Sci.*, 2013, vol. 6, pp. 2538–2540.
288. Yin J., Qi L., Wang H. Sodium Titanate Nanotubes as Negative Electrode Materials for Sodium-Ion Capacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, vol. 4, pp. 2762–2768.
289. Liu J., Banis N. M., Xiao B., Sun Q., Lushington A., Li R., Guo J., Sham T.-K., Sun X. Atomically precise growth of sodium titanates as anode materials for high-rate and ultralong cycle-life sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, pp. 24281–24288.
290. Wen J.-W., Zhang D.-W., Zang Y., Sun X., Cheng B., Ding C.-X., Yu Y., Chen C.-H. Li and Na storage behavior of bowl-like hollow Co_3O_4 microspheres as an anode material for lithium-ion and sodium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2014, vol. 132, pp. 193–199.
291. Jian Z., Liu P., Li F., Chen M., Zhou H. Monodispersed hierarchical Co_3O_4 spheres intertwined with carbon nanotubes for use as anode materials in sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, pp. 13805–13809.
292. Rahman M. M., Glushenkov A. M., Ramireddy T., Chen Y. Electrochemical investigation of sodium reactivity with nanostructured Co_3O_4 for sodium-ion batteries. *Chem. Comm.*, 2014, vol. 50, pp. 5057–5060.
293. Liu Y., Cheng Z., Sun H., Arandiyani H., Li J., Ahmad M. Mesoporous Co_3O_4 sheets/3D graphene networks nanohybrids for high-performance sodium-ion battery anode. *J. Power Sources*, 2015, vol. 273, pp. 878–884.
294. Rahman M. M., Sultana I., Chen Z., Srikanth M., Li L. H., Dai X. J., Chen Y. *Ex situ* electrochemical sodiation/desodiation observation of Co_3O_4 anchored carbon nanotubes: a high performance sodium-ion battery anode produced by pulsed plasma in a liquid. *Nanoscale*, 2015, vol. 7, pp. 13088–13095.
295. Klavetter K. C., Garcia S., Dahal N., Snider J. L., Souza J. P. de, Cell T. H., Cassara M. A., Heller A., Humphrey S. M., Mullins C. B. Li- and Na-reduction products of meso- Co_3O_4 form high-rate, stably cycling battery anode materials. *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, pp. 14209–14221.
296. Alcántara R., Jaraba M., Lavela P., Tirado J. L. NiCo_2O_4 Spinel: First Report on a Transition Metal Oxide for the Negative Electrode of Sodium-Ion Batteries. *Chem. Mater.*, 2002, vol. 14, pp. 2847–2848.
297. Thissen A., Ensling D., Madrigal F. J. F., Jaegermann W., Alcántara R., Lavela P., Tirado J. L. Photoelectron Spectroscopic Study of the Reaction of Li and Na with NiCo_2O_4 . *Chem. Mater.*, 2005, vol. 17, pp. 5202–5208.
298. Chadwick A. V., Savin S. L. P., Fiddy S., Alcántara R., Lisbona D. F., Lavela P., Ortiz G. F., Tirado J. L. Formation and Oxidation of Nanosized Metal Particles by Electrochemical Reaction of Li and Na with NiCo_2O_4 : X-ray Absorption Spectroscopic Study. *J. Phys. Chem. C*, 2007, vol. 111, pp. 4636–4642.
299. Zhou K., Hong Z., Xie C., Dai H., Huang Z. Mesoporous NiCo_2O_4 nanosheets with enhanced sodium ion storage properties. *J. Alloys and Compounds*, 2015, vol. 651, pp. 24–28.
300. Wu X., Wu W., Wang K., Chen W., He D. Synthesis and electrochemical performance of flower-like MnCo_2O_4 as an anode material for sodium ion batteries. *Mater. Lett.*, 2015, vol. 147, pp. 85–87.

301. Wang L., Zhang K., Hu Z., Duan W., Cheng F., Chen J. Porous CuO nanowires as the anode of rechargeable Na-ion batteries. *Nano Research*, 2014, vol. 7, pp. 199–208.
302. Yuan S., Huang X.-L., Ma D.-L., Wang H.-G., Meng F.-Z., Zhang X.-B. Engraving copper foil to give large-scale binder-free porous CuO arrays for a high-performance sodium-ion battery anode. *Adv. Mater.*, 2014, vol. 26, pp. 2273–2279.
303. Zhang L., Wang Y., Xie D., Tang Y., Wu C., Cui L., Li Y., Ning X., Shan Z. In situ transmission electron microscopy study of the electrochemical sodiation process for a single CuO nanowire electrode. *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, pp. 11441–11445.
304. Sun W., Rui X., Zhu J., Yu L., Zhang Y., Xu Z., Madhavi S., Yan Q. Ultrathin nickel oxide nanosheets for enhanced sodium and lithium storage. *J. Power Sources*, 2015, vol. 274, pp. 755–761.
305. Hamani D., Ati M., Tarascon J.-M., Rozier P. Na_xVO_2 as possible electrode for Na-ion batteries. *Electrochem. Comm.*, 2011, vol. 13, pp. 938–941.
306. Venkatesh G., Pralong V., Lebedev O. I., Caignaert V., Bazin P., Raveau B. Amorphous sodium vanadate $\text{Na}_{1.5+y}\text{VO}_3$, a promising matrix for reversible sodium intercalation. *Electrochem. Comm.*, 2014, vol. 40, pp. 100–102.
307. Muller-Bouvet D., Baddour-Hadjean R., Tanabe M., Huynh L. T. N., Le M. L. P., Pereira-Ramos J. P. Electrochemically formed α' - NaV_2O_5 : A new sodium intercalation compound. *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 176, pp. 586–593.
308. Liu P., Zhou D., Zhu K., Wu Q., Wang Y., Tai G., Zhang W., Gu Q. Bundle-like α' - NaV_2O_5 mesocrystals: from synthesis, growth mechanism to analysis of Na-ion intercalation/deintercalation abilities. *Nanoscale*, 2016, vol. 8, pp. 1975–1985.
309. Liang L., Xu Y., Wang X., Wang C., Zhou M., Fu Q., Wu M., Lei Y. Intertwined $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nanowires/carbon fibers composite: A new anode with high rate capability for sodium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2015, vol. 294, pp. 193–200.
310. Hartung S., Bucher N., Chen H.-Y., Al-Oweini R., Srejjith S., Borah P., Yanli Z., Kortz U., Stimming U., Hoster H. E., Srinivasan M. Vanadium-based polyoxometalate as new material for sodium-ion battery anodes. *J. Power Sources*, 2015, vol. 288, pp. 270–277.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Скундин Александр Мордухаевич – д-р хим. наук, главный научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва. Служебный тел.: 8(495) 95-214-38, e-mail: askundin@mail.ru

Кулова Татьяна Львовна – д-р хим. наук, заведующая лабораторией, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва. Служебный тел.: 8(495) 952-14-38, e-mail: tkulova@mail.ru