

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи



Самигуллин Руслан Ринатович

**ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕТАЛЛ-
ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

1.4.15 – Химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

к.х.н. Дрожжин Олег Андреевич

д.х.н., член–корреспондент РАН Антипов Евгений Викторович

Москва – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1 Металл–ионные аккумуляторы	9
1.1 Общие сведения о металл–ионных аккумуляторах.....	9
1.2 Литий–ионные аккумуляторы	9
1.3 Натрий–ионные аккумуляторы	10
2 Термическая стабильность материалов металл–ионных аккумуляторов	12
2.1 Общие сведения о безопасности металл–ионных аккумуляторов	12
2.2 Катодные материалы МИА и их термическая стабильность	14
2.2.1 Оксиды	14
2.2.2 Полианионные соединения.....	24
2.3 Анодные материалы МИА и их термическая стабильность	30
2.3.1 Материалы на основе углерода	30
2.3.2 Материалы на основе оксидов титана	33
2.4 Термическая стабильность электролитов МИА	34
2.4.1 Электролиты для литий–ионного аккумулятора.....	34
2.4.2 Электролиты для натрий–ионного аккумулятора.....	36
2.5 Термическая стабильность электродных материалов МИА в присутствии электролита	39
2.5.1 Термическая стабильность катодов в присутствии электролита.....	39
2.5.2 Термическая стабильность анодов в присутствии электролита	42
3 Выводы.....	46
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	47
4 Объекты и методы исследования	47
4.1 Объекты исследований.....	47
4.2 Методы исследований	48
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	50
5 Термическая стабильность электродных материалов	50
5.1 Термическая стабильность катодных материалов МИА	50

5.1.1	Катодные материалы ЛИА.....	50
5.1.2	Катодные материалы НИА	53
5.2	Термическая стабильность анодных материалов МИА.....	66
5.3	Термическая стабильность электролитов МИА	73
5.4	Термическая стабильность комбинаций «электрод–электролит»	78
5.4.1	Катодные материалы ЛИА.....	78
5.4.2	Катодные материалы НИА	81
5.4.3	Анодные материалы	86
	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	92
	ВЫВОДЫ	101
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	102
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	103
	БЛАГОДАРНОСТИ	113

ВВЕДЕНИЕ

Среди массово применяемых систем накопления электроэнергии литий–ионные аккумуляторы (ЛИА) демонстрируют рекордные значения основных электрохимических характеристик – удельной объемной и массовой плотности энергии. У современных ЛИА эти показатели достигают ~750 Втч/л и ~270 Втч/кг на уровне ячейки, соответственно. Эти свойства, в сочетании с другими особенностями, позволили ЛИА занять лидирующую позицию в области накопления энергии для портативных устройств, электромобилей и систем накопления электроэнергии (СНЭ). С другой стороны, из–за высокого отношения запасенной энергии к объему/массе возникает вопрос о безопасности таких устройств. Многочисленные инциденты, связанные с возгоранием ЛИА различного формата, показали важность изучения и решения этой проблемы, в связи с чем многие исследователи и инженеры сосредотачивают усилия на увеличении термической стабильности электродных материалов и электролитов ЛИА [1,2]. За последнее десятилетие было опубликовано множество работ, посвященных термической стабильности различных катодных материалов: оксидов, фосфатов, пирофосфатов и др.; анодных материалов на основе углерода, титан–литиевой шпинели и др., а также электролитов [1–13]. К сожалению, эти исследования носят выборочный характер, а при их проведении авторы руководствуются различными подходами подготовки образцов и проведения экспериментов, что зачастую приводит к противоречивым результатам о термической стабильности тех или иных материалов. Таким образом, крайне актуальной является задача систематического изучения компонентов ЛИА, которое позволило бы сравнивать между собой материалы с различными химическим составом и структурой.

В последнее время натрий–ионные аккумуляторы (НИА) привлекают большой интерес в качестве пост–литиевых накопителей энергии [14–16]. Широкое распространение натрия в природе и низкая цена соединений на основе карбоната натрия, а также электрохимические свойства и конструктивные характеристики, схожие с литий–ионными аккумуляторами, предоставляют перспективы использования НИА для запасания энергии, например, в крупных

системах генерации электроэнергии на основе возобновляемых источников. Вопросы безопасности НИА даже более актуальны, чем ЛИА, поскольку средний размер батареи для СНЭ находится в диапазоне от нескольких МВт·ч до ГВт·ч. Несмотря на это, количество работ, посвященных термической стабильности электродных материалов НИА, на сегодняшний день мало [17–20].

В связи с этим, **актуальность** комплексных исследований термической стабильности электродных материалов натрий–ионных аккумуляторов, которые будут способствовать развитию безопасных химических источников тока (ХИТ), не вызывает сомнений.

Цель данной работы – определить термическую стабильность катодных и анодных материалов, электролитов для металл–ионных аккумуляторов (МИА), а также их смесей, и выявить основные факторы, влияющие на стабильность компонентов МИА.

Для достижения указанной цели в работе решали следующие **задачи**:

1 Разработка методики проведения экспериментов: изготовление электродов, сборка электрохимических ячеек, заряд материалов до соответствующих потенциалов, разборка ячеек, промывка электродов от электролита, сушка;

2 Определение температурных интервалов термической стабильности материалов и электролитов, выявление начальных и пиковых температур процессов разложения, а также их энтальпии;

3 Выявление фазовых трансформаций материалов при повышенных температурах в режимах *ex situ* (после проведения нагрева и охлаждения) и *in situ* (в ходе нагрева).

Основными **объектами исследования** являются заряженные катодные и анодные материалы, а также электролиты МИА – как по отдельности, так и в комбинации «электрод–электролит».

В работе использовали **комплекс современных физико–химических методов анализа**: порошковая рентгеновская дифракция (ПРД), в том числе высокотемпературная ПРД; дифференциальная сканирующая калориметрия

(ДСК); электрохимические методы исследования (хронопотенциометрия в гальваностатическом режиме и хроноамперометрия в потенциостатическом режиме).

Научная новизна работы:

- Впервые проведены термоаналитические исследования (определены температурные интервалы и величины экзотермического эффекта разложения) ряда электродных материалов для МИА в заряженном состоянии;
- Установлена взаимосвязь химического состава, кристаллической структуры и термической стабильности заряженных электродных материалов МИА;
- Впервые определена термическая стабильность электролитов НИА различного состава, а также комбинаций «электрод–электролит»;
- Впервые получены данные о фазовых трансформациях заряженных электродных материалов НИА при повышенных температурах. Показано, что замещение V на Mn в катодном материале $\text{Na}_4\text{VMn}(\text{PO}_4)_3$ снижает его термическую устойчивость.

Практическая значимость работы заключается в следующих пунктах:

- 1 На основании анализа дифракционных и калориметрических данных выявлены наиболее перспективные материалы и электролиты для практического использования в ЛИА и НИА с учетом требований к безопасности устройств;
- 2 Полученные закономерности могут быть использованы при разработке новых электрохимических систем в рамках металл–ионной технологии накопления электрической энергии.

Положения, выносимые на защиту:

- 1 Взаимосвязь температуры и теплоты термического разложения заряженных электродных материалов с их химическим составом и кристаллической структурой;
- 2 Особенности термического разложения, в т.ч. фазовые превращения при повышенных температурах ряда электролитов ЛИА и НИА, а также комбинаций «электрод–электролит».

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса современных физико–химических методов анализа материалов, воспроизводимостью полученных данных.

Личный вклад автора заключается в непосредственном участии при постановке задач, планировании экспериментальной деятельности, систематизации и анализе литературных данных. Автором были определены различные физико–химические свойства исследуемых соединений: проведены электрохимические, дифракционные и калориметрические измерения, обработка и интерпретация полученных научных результатов. Автор участвовал в подготовке и представлении устных и стендовых докладов на научных конференциях, написании статей для международных рецензируемых научных журналов. Во всех опубликованных работах вклад автора был определяющим.

Работа выполнена в Лаборатории материалов для электрохимических процессов (кафедра электрохимии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова) и в Лаборатории неорганической кристаллохимии (кафедра неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова).

Синтез и детальное исследование кристаллической структуры и электрохимических свойств изучаемых материалов был проведен коллегами: к.х.н. О.А.Дрожжиным, к.х.н. М.В.Захаркиным, к.х.н. З.В.Бобылевой, В.А.Шевченко, В.В.Григорьевым, И.В.Тертовым. Совместно с к.н.х. В.Ю.Верченко были проведены эксперименты с использованием высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции. Автор диссертации принимал непосредственное участие в подготовке образцов к измерениям порошковой рентгеновской дифракции, дифференциальной сканирующей калориметрии и обработке результатов. Анализ и обсуждение полученных результатов выполнены при непосредственном участии автора диссертации.

Апробация работы и публикации

Материалы диссертации опубликованы в 5 работах, в том числе в 3 статьях в научных журналах и в 2 тезисах докладов на международных конференциях. Материалы работы были представлены на следующих конференциях в виде устных

докладов: XVI Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (2021, Уфа), XVII Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (2022, Москва).

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 113 страницах, включая 90 иллюстраций и 6 таблиц, списка цитированной литературы из 115 источников.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1 Металл–ионные аккумуляторы

1.1 Общие сведения о металл–ионных аккумуляторах

Типичный металл–ионный аккумулятор (МИА) состоит из анода, катода и пористого сепаратора, пропитанного электролитом. При заряде МИА происходит интеркаляция (внедрение) ионов щелочного металла в анодный материал (отрицательный электрод) и деинтеркаляция (извлечение) ионов щелочного металла из катодного материала (положительный электрод). При разряде процессы протекают в обратном направлении. Принципиальная схема металл–ионного аккумулятора представлена на изображении ниже (Рисунок 1).

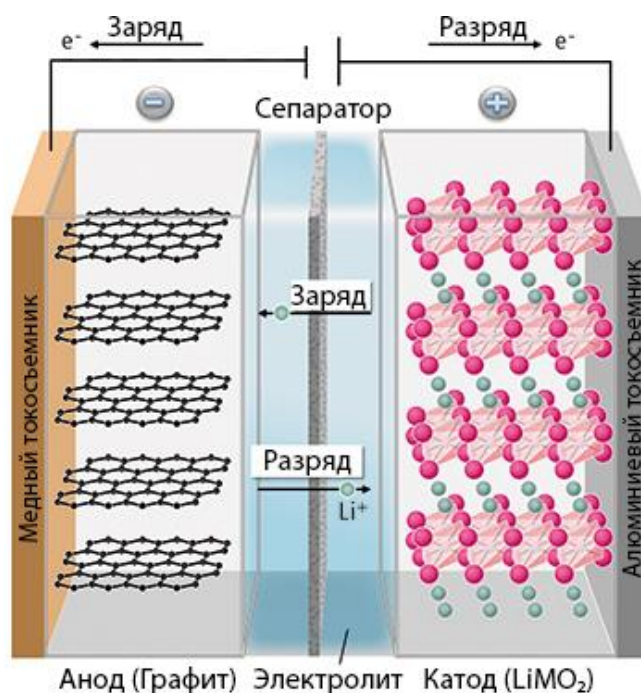


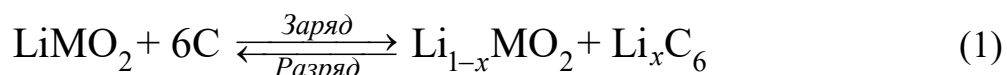
Рисунок 1 – Принципиальная схема металл–ионного аккумулятора [21]

Следующие разделы более детально описывают технологии хранения энергии с помощью металл–ионных аккумуляторов.

1.2 Литий–ионные аккумуляторы

В качестве отрицательного электрода литий–ионного аккумулятора в основном используется графит или литий–титановая шпинель ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), в качестве положительного электрода – слоистые оксиды (LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111) и др.) или фосфатные материалы (LiFePO_4).

Электролитом, ответственным за транспорт ионов лития, является раствор литиевой соли (как правило, гексафторфосфат лития – LiPF_6), в неводном полярном растворителе, а также в их смесях (сложные эфиры карбоновой кислоты и спиртов – этиленкарбонат (EC), пропиленкарбонат (PC), диметилкарбонат (DMC), диэтилкарбонат (DEC) и др.) [21]. Процесс заряда ЛИА можно записать в виде окислительно–восстановительной реакции (1):



ЛИА занимает лидирующую позицию в качестве источника тока для портативных устройств и электромобилей благодаря своей высокой плотности энергии вплоть до 280 Вт·ч/кг. Несмотря на это, для массового применения в СНЭ данный тип аккумуляторов слишком дорог (~\$200–\$600/кВт·ч), хотя отдельные примеры использования ЛИА в крупных накопителях энергии появляются достаточно регулярно. На сегодняшний день крупнейшей батареей ЛИА является Moss Landing Battery Storage в Калифорнии, США, обеспечивающей запасание 1600 МВт·ч электроэнергии для сглаживания пиковой нагрузки потребления электросетей [22].

1.3 Натрий–ионные аккумуляторы

Перспективы развития недорогих технологий хранения энергии наряду с применимостью методов и компетенций, накопленных при разработке литиевых источников тока, мотивируют исследования пост–литиевых накопителей энергии, таких как натрий–ионные аккумуляторы. Натрий широко распространён в природе, его концентрация в земной коре ~23000 ppm, в то время как концентрация лития ~20 ppm [23,24]. Стоимость натрий–содержащих прекурсоров для катодных материалов натрий–ионных аккумуляторов составляет порядка \$240/т, что гораздо меньше \$25000/т карбоната лития [25].

Окислительно–восстановительный потенциал пары Na/Na^+ всего на ~0,15 В (в пропиленкарбонате (PC)) [26] менее электроположительный, чем у лития, т.е. напряжение натрий–ионных ячеек остаётся достаточно высоким по сравнению с другими типами аккумуляторов. При понижении рабочего напряжения (например,

в случае использования анодных материалов с потенциалом 1,5–2,0 В отн. Na/Na⁺) в НИА могут быть применены водные электролиты, что также приведёт к уменьшению стоимости всего аккумулятора. Атомный вес натрия в 3,33 раз больше, чем у лития, поэтому в среднем удельная ёмкость НИА меньше, чем для аналогичного аккумулятора ЛИА. Например, молекулярный вес, AFePO₄ для A=Na (174 г/моль) на 10% больше, чем для A=Li (158 г/моль). С другой стороны, натрий не образует сплавов с алюминием, поэтому алюминиевая фольга может заменить дорогую и более тяжелую медную фольгу со стороны отрицательного электрода. Ожидается, что применение одинаковых материалов для токосъемников позволит хранить и транспортировать натрий-ионные аккумуляторы в полностью разряженном виде (0 В), что значительно снижает риски безопасности при перевозках.

В качестве электродов для НИА могут выступать материалы, схожие с материалами ЛИА: положительный электрод – слоистые оксиды с O3 или P2 типом структуры (O3–NaMO₂, P2–Na_{2/3}MO₂ (M = 3d-переходные металлы), NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (NFM111) и др. [27] или фосфатные материалы со структурой NASICON (Na_xMM'(PO₄)₃ (M = 3d-переходные металлы))), отрицательный электрод – углеродный материал, в первую очередь т.н. неграфитируемый углерод (в зарубежной литературе – hard carbon). Преимуществом НИА является то, что для производства анодного материала можно использовать более экологичные материалы: отходы производства целлюлозы, пищевые отходы, биомассу.

2 Термическая стабильность материалов металл–ионных аккумуляторов

2.1 Общие сведения о безопасности металл–ионных аккумуляторов

В большинстве случаев металл–ионные аккумуляторы безопасны при выполнении двух условий: если производитель не нарушил технологию производства, а пользователь, со своей стороны, не допустил серьезных нарушений правил эксплуатации. Если проанализировать возможные нарушения в процессе циклирования ЛИА, то становится очевидным, что тип побочных и нежелательных реакций зависит как от температуры, так и от рабочего напряжения. Рисунок 2 демонстрирует зеленым рабочее «окно стабильности» ЛИА в координатах «температура – напряжение» [28]. Так, в случае заряда аккумулятора при низкой температуре (ниже 0°C) из-за высокого перенапряжения происходит осаждение металлического лития на аноде. При низком напряжении ячейки (ниже 3 В) может происходить восстановление катодного материала до образования металлов (Co, Ni, Mn) и оксидов лития; это сопровождается большим изменением объема и может привести к деформации сепаратора и короткому замыканию. При повышении температуры (0–100 °C) и низких напряжениях происходит окисление меди, что впоследствии может привести к разбалансировке емкости и обратному осаждению меди на аноде – что, в свою очередь, может вызвать рост дендритов. При высоких температурах и высоких напряжениях катодный материал быстро деградирует из-за необратимых процессов окисления – в этом случае может происходить окисление анионов кислорода и выделение молекулярного кислорода, что приводит к окислению электролита и «тепловому разгону» аккумулятора. При дальнейшем повышении температуры, независимо от напряжения ячейки, происходит разложение электродных компонентов – первым этапом происходит разложение органической пленки продуктов разложения электролита (SEI), образованной на анодном материале (100–150 °C), что вызывает дальнейший разогрев; вторым этапом протекают реакции разложения электролита, выделение газов, повышение давления и температуры, плавление полимерного сепаратора (150–250 °C). Наконец, на последнем этапе, после которого уже невозможно

потушить аккумулятор (пока химическая реакция внутри аккумулятора не завершится), происходит разложение катодного материала с выделением большого количества кислорода и возгоранием горючих газов (250–300 °С), образованных на предыдущем этапе.



Рисунок 2 – Рабочее «окно стабильности» литий-ионной ячейки в координатах «температура – напряжение» [28]

На основе литературных данных можно сформулировать следующие основные причины нарушения работы МИА, способные повлечь за собой возгорание аккумулятора [29–32]:

- 1 Внешний и внутренний нагрев;
- 2 Перезаряд (превышение стандартного количества пропущенного через аккумулятор заряда);
- 3 Механическое воздействие.

Эти эффекты, в свою очередь, обычно являются следствием внешнего или внутреннего короткого замыкания, высокого перенапряжения, вызванного увеличенным сопротивлением электрохимической ячейки, быстрого заряда/разряда, заряда при низких температурах, некорректной работы системы управления аккумулятором (battery management system – BMS) и т.д. Исходя из

приведенных причин, можно сформулировать следующие требования, которым должны удовлетворять материалы для химических накопителей энергии (аккумуляторов) [33]:

1 Высокая термическая стабильность в заряженном и разряженном состоянии;

2 Устойчивость к перезаряду (определяется стабильностью структуры вещества электродного материала);

3 Высокая электрохимическая устойчивость (способность выдерживать высокие напряжения и высокие плотности тока без существенного изменения структуры).

Основным методом изучения термической стабильности материалов МИА является метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Данный метод позволяет точно определить температуру фазового перехода (наибольший интерес представляет температура начала разложения материала) и тепловой эффект реакции разложения материала.

2.2 Катодные материалы МИА и их термическая стабильность

2.2.1 Оксиды

подавляющее большинство портативных устройств содержит аккумуляторы, работающие на катодных материалах из слоистых оксидов. Предложенный Дж. Гудэнафом в 1980 [34] литиевый оксид кобальта LiCoO_2 работает в окне напряжений 3,5–4,2 В, что обеспечивает удельную ёмкость 140 мАч/г в течение ~500 циклов, и демонстрирует твёрдорастворный механизм при заряде–разряде. При делитировании материала более чем на 0,5 моль Li (выше 4,2 В), стабильность его циклирования значительно снижается (Рисунок 3) [30,35].

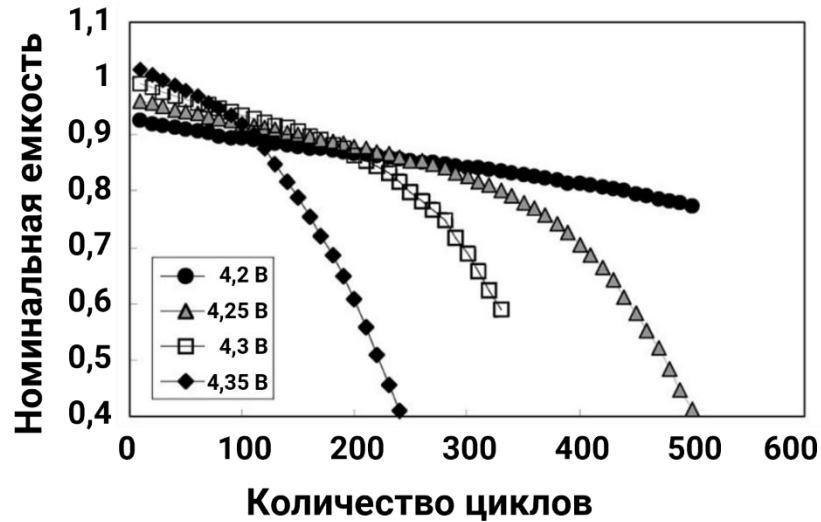


Рисунок 3 – Влияние степени заряда $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ до различных напряжений на его циклируемость [36]

Заряженный $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ оксид при нагревании начинает выделять кислород в районе $220\text{ }^\circ\text{C}$, образуя LiCoO_2 и Co_3O_4 по реакции (2) [7,37]. В зависимости от степени заряда термическая стабильность $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ изменяется. Так, заряженный до состава $\text{Li}_{1-0,65}\text{CoO}_2$ ($4,0\text{ В}$) разлагается при $240\text{ }^\circ\text{C}$, а при дальнейшем повышении степени извлечения лития $\text{Li}_{<0,5}\text{CoO}_2$ ($> 4,2\text{ В}$), оксид разлагается на $20\text{--}80\text{ }^\circ\text{C}$ раньше с большей интенсивностью (Рисунок 4).



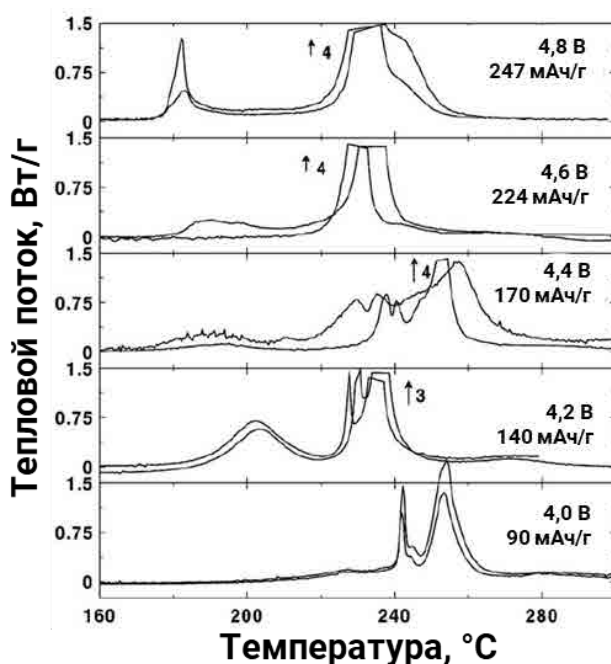
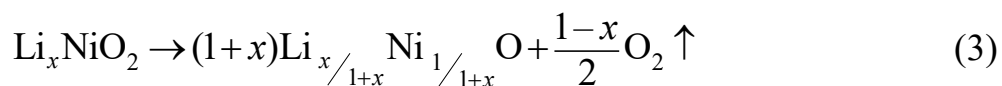


Рисунок 4 – Кривые ДСК LiCoO_2 , заряженного до различных состояний [37]

Литиевый оксид никеля LiNiO_2 , изоструктурный оксиду кобальта, демонстрирует близкий окислительно–восстановительный потенциал, но на практике в «чистом» виде не используется из–за высокой вероятности образования антисайт–дефектов в структуре, а также сложности синтеза бездефектного материала. Как и LiCoO_2 , заряженный $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ при нагревании начинает выделять кислород уже при ~ 200 °C, образуя оксид со структурой каменной соли по реакции (3). В зависимости от степени извлечения лития термическая стабильность $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ также изменяется. Разложение оксидов, заряженных до составов $\text{Li}_{\sim 0,3-0,4}\text{NiO}_2$ (4,0–4,2 В) протекает в два этапа – первый при ~ 200 °C и второй (основной) при 240 °C, в то время как повышение степени извлечения лития до состава $\text{Li}_{<0,1}\text{NiO}_2$ (4,4–4,8 В) приводит к тому, что полное разложение происходит уже при 200 °C (Рисунок 5).



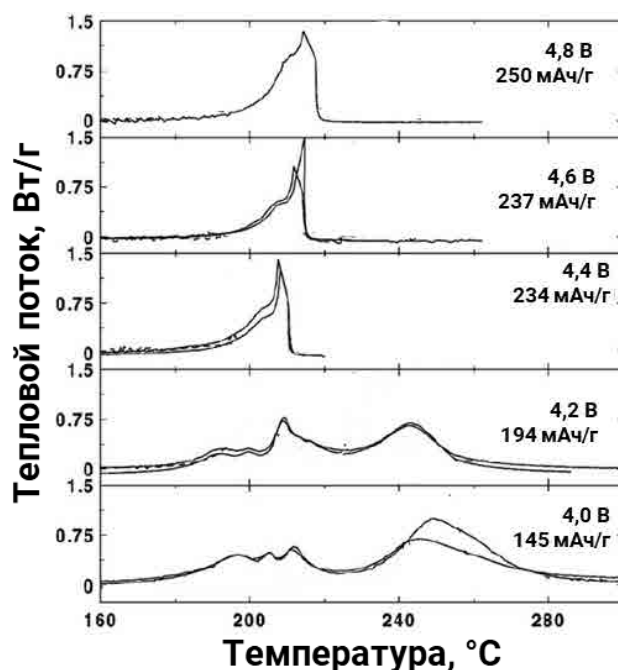
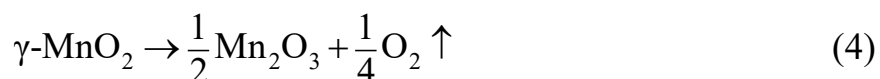


Рисунок 5 – Кривые ДСК LiNiO_2 , заряженного до различных состояний [37]

Внедрение и извлечение лития [38,39] в/из LiMn_2O_4 со структурой шпинели (Рисунок 6а) впервые было показано Такереем в 1983 г. Структура образует трёхмерный каркас из октаэдров MnO_6 с общим ребром и обеспечивает высокие скорости диффузии Li^+ в материале, имеющем рабочее напряжение 4 В, а также возможность дополнительного внедрения Li^+ с образованием тетрагональной фазы $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$. Деинтеркаляция лития из $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ проходит в два этапа – сначала литий извлекается из октаэдрических позиций при $E \approx 3$ В с образованием нормальной шпинели, после чего следует извлечение ионов Li^+ из тетраэдрических позиции при $E \approx 4$ В (Рисунок 6б). В полностью делитированном состоянии образуется $\gamma\text{-MnO}_2$ [7], который в свою очередь, является относительно устойчивым при высоких температурах. Делитированный оксид марганца начинает выделять кислород в температурном диапазоне 270–320 °С [7,37,40] по реакции (4). Основным преимуществом оксида марганца является то, что его термическая стабильность практически не зависит от степени извлечения лития за счет высокой устойчивости Mn^{4+} (Рисунок 6в)



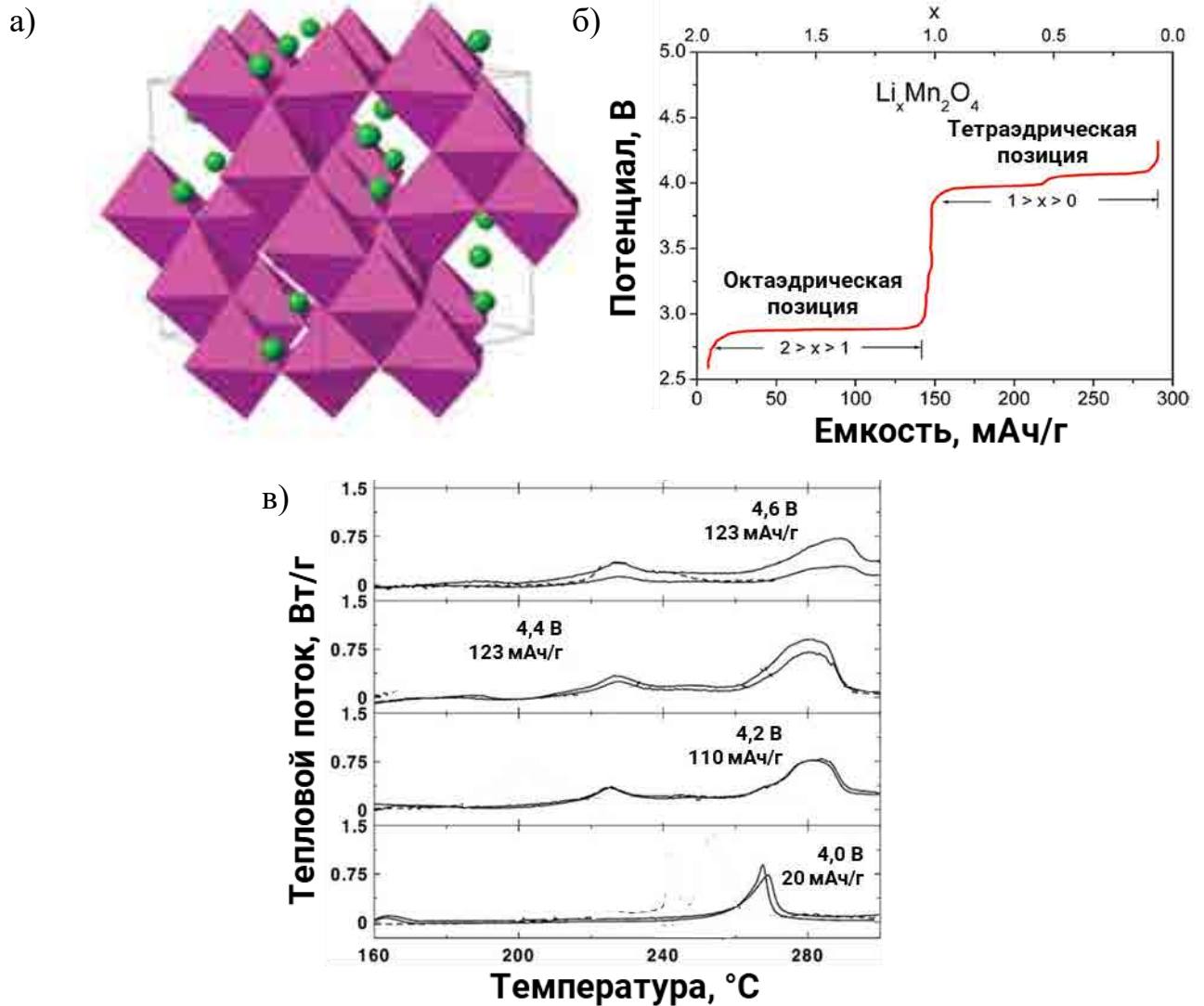


Рисунок 6 – Структура $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ (а), её электрохимическое поведение (б) [7] и кривые ДСК $\gamma\text{-LiMnO}_2$, заряженного до различных потенциалов [37]

Для подавления негативных эффектов, характерных для «чистых» оксидов LiMO_2 и LiM_2O_4 (антисайт-дефектов, окисления кислорода при высоких степенях извлечения лития, Ян-Теллеровского искажения), используют смешанное содержание переходных d-металлов в структуре. Этот подход привел к получению и широкому распространению т.н. материалов NMC ($\text{LiNi}_y\text{Mn}_z\text{Co}_{1-y-z}\text{O}_2$, $0,3 < (y, z) < 0,8$) [41]. При достижении 160 мАч/г при $E \approx 3,8$ В объём ячейки изменяется всего лишь на 2%. Комбинация выдающихся свойств материала NMC, таких как высокая емкость, высокая плотность энергии и относительная стабильность,

позволила этому материалу занять лидирующие позиции в производстве аккумуляторов для многих электромобилей.

В зависимости от состава d-катионов температура разложения и выделения кислорода из заряженного NMC варьируется в диапазоне 200–280 °C [6]. Для того, чтобы улучшить термическую стабильность материалов NMC, используют различные покрытия. Так в работе Миянга и др. [42] на $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111) был нанесен нано-размерный слой AlF_3 , который замедляет экзотермический процесс взаимодействия катодного материала с электролитом, благодаря чему удалось увеличить температуру разложения NMC111 на 30 °C, с 280 °C до 310 °C (Рисунок 7) при скорости нагрева равной 1 °C/мин.

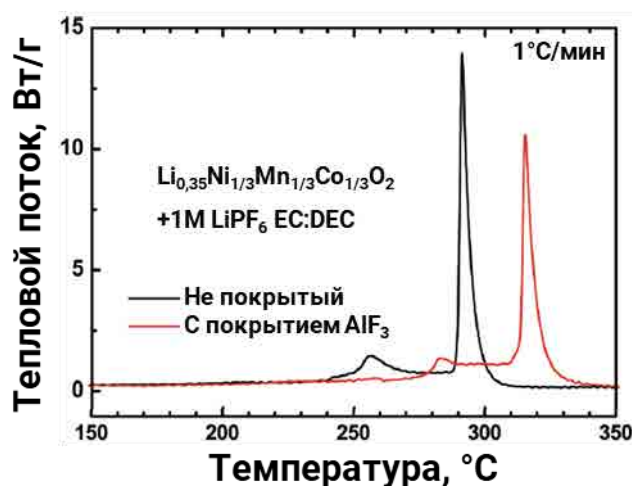


Рисунок 7 – Кривые ДСК для непокрытого (черная линия) и покрытого (красная линия) AlF_3 материалов $\text{Li}_{0,35}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ в присутствии электролита 1M LiPF_6 EC:DEC(1:1 об.) [42]

Для увеличения энергоэффективности аккумулятора могут быть использованы так называемые Ni-rich материалы NMC с повышенным содержанием никеля состава $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$. Эти катоды демонстрируют высокую емкость (200 мАч/г), но низкие характеристики циклируемости и безопасности [43]. Сан и др. [11] в своей работе использовали методику образования наружного слоя с градиентом концентрации: так, ядро частицы имело состав $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$, а внешняя оболочка – $\text{LiNi}_{0,46}\text{Co}_{0,23}\text{Mn}_{0,31}\text{O}_2$ (Рисунок 8а).

Материал ядра ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$) в заряженном виде начинает разлагаться при $\sim 180^\circ\text{C}$ (Рисунок 8б, черная кривая), в то время как, материал оболочки ($\text{LiNi}_{0,46}\text{Co}_{0,23}\text{Mn}_{0,31}\text{O}_2$) при $\sim 300^\circ\text{C}$ (Рисунок 8б, красная кривая). Использование материала с градиентным составом, в качестве катода, позволило увеличить удержание емкости с 80,4 % до 96,5 % в течении 500 циклов, а также увеличить температуру разложения заряженного до 4,3 В материала с градиентным составом ($\text{LiNi}_{0,64}\text{Co}_{0,18}\text{Mn}_{0,18}\text{O}_2$) на 90°C , с 180°C до 270°C (Рисунок 8б, синяя кривая) при скорости нагрева равной $1^\circ\text{C}/\text{мин}$.

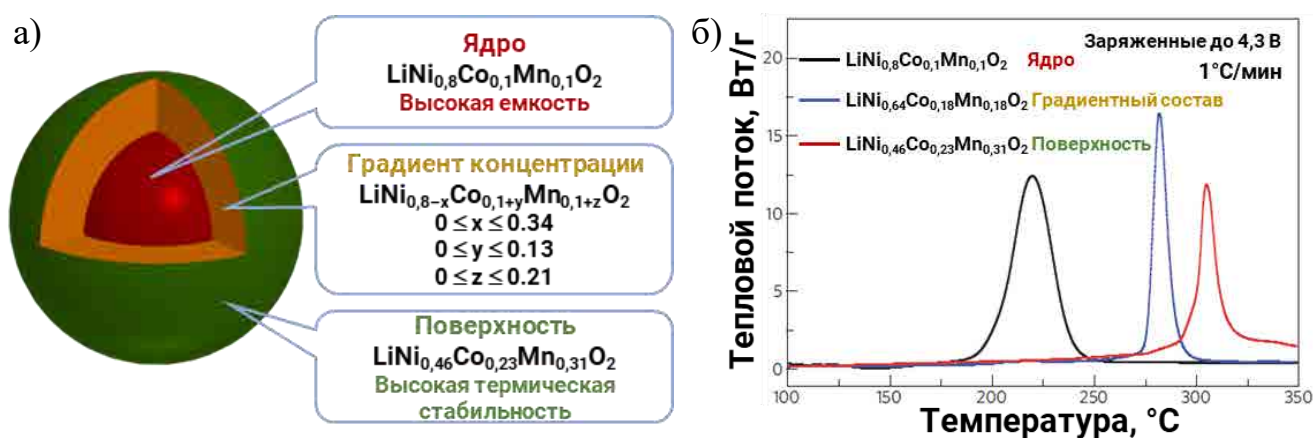


Рисунок 8 – Схема частицы NMC с градиентом концентрации (а). Кривые ДСК для материалов ядра и поверхности – красная и черная линии, и градиентного состава (синяя линия) в присутствии электролита 1M LiPF_6 EC:DEC (1:1 об.) (б) [11]

Смешанные оксиды на основе NMC различного катионного состава имеют схожий механизм термического разложения, хотя температура и тепловой эффект этого процесса зависят от соотношения Ni/Mn/Co. Эти соединения были исследованы с помощью высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции (ВТПРД) в ряде работ [6,8,42,44], в которых было показано, что при температурах выше $200\text{--}250^\circ\text{C}$, в зависимости от катионного состава, происходит выделение кислорода и образование более устойчивой фазы со структурой шпинели, что было подтверждено данными масс-спектрометрии (Рисунок 9а) и *in situ* ВТПРД (Рисунок 9б). На дифрактограмме для $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ (4,3 В)

видно, что рефлексы (108) и (110), характерные для слоистой структуры, при повышении температуры сливаются в рефлекс (440), характерный для структурного типа шпинели. Также авторами работы [6] было показано, что увеличение содержания марганца улучшает термическую стабильность структуры.

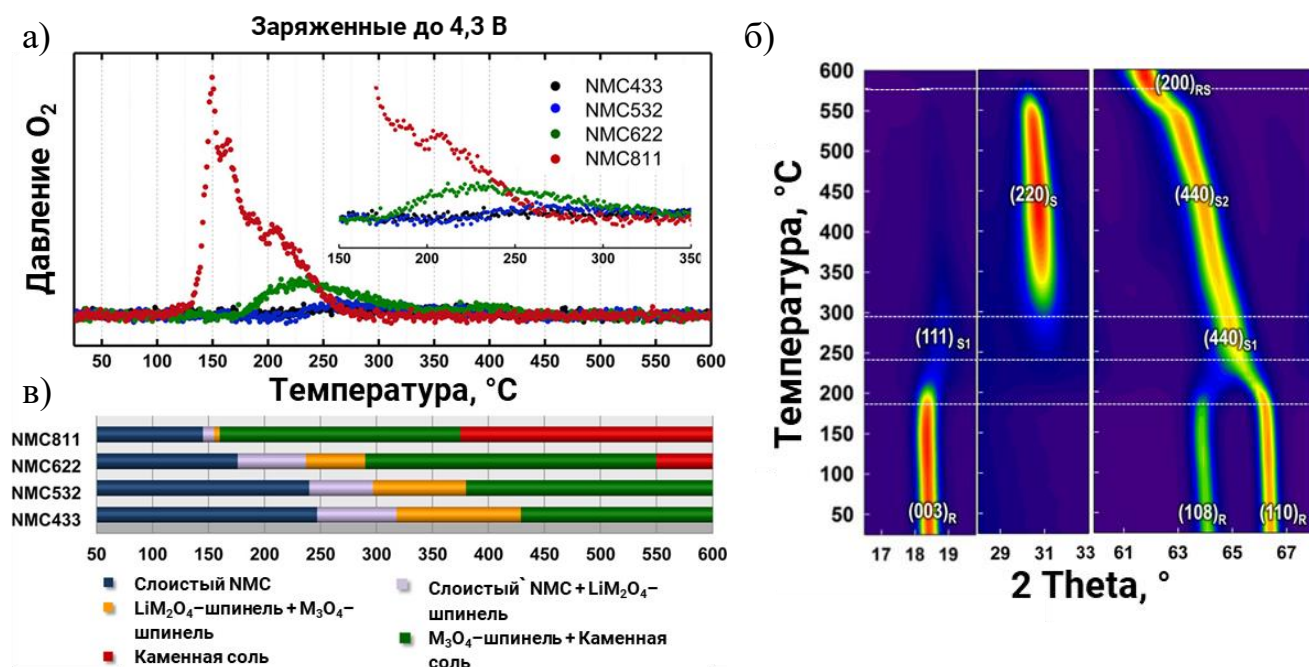


Рисунок 9 – Профили масс-спектрометрии для кислорода, измеренные одновременно с ВТПРД (а); (б) данные *in situ* ВТПРД для заряженного $Li_{1-x}Ni_{0,6}Co_{0,2}Mn_{0,2}O_2$ (4,3В) [8] (индексы $(003)_R$, $(108)_R$, $(110)_R$ относятся к ромбоэдрической фазе NMC622; $(111)_{S1}$, $(440)_{S1}$ – шпинели LiM_2O_4 ; $(220)_{S2}$, $(440)_{S2}$ – шпинели M_3O_4 ; $(200)_{RS}$ – фазе со структурой каменной соли); и (в) фазовая диаграмма для NMC материалов различного состава

В случае натрий-ионной системы слоистые оксиды также привлекают внимание исследователей и разработчиков в качестве кандидатов на роль катода [27]. Наибольший интерес вызывают материалы структурных типов O3 и P2 с различной координацией щелочного металла: в O3 – октаэдрическая, а в P2 – призматическая; цифра обозначает количество слоев MeO_2 (Me – переходный элемент) в элементарной ячейке (Рисунок 10). O3 – материалы обладают тем же ограничением ёмкости, связанным с необратимыми изменениями структуры при

извлечении более 0,5 молей Na^+ , как и их литиевые аналоги (Рисунок 11а), что связывается с миграцией переходного металла в межслоевое пространство [27] и может частично подавляться допированием в В-подрешетке с помощью других d-металлов. Слоистые оксиды Р2 типа не обладают данным недостатком, поэтому их можно использовать в обеднённом натрием оксиде состава Na_xMO_2 , где $x < 2/3$, что в основном приводит к повышенным значениям энергоёмкости (при степени извлечения натрия ~100 %). Однако полное извлечение Na^+ сопровождается большими изменениями объёма элементарной ячейки, что ведёт к отслаиванию активного материала от проводящего покрытия и токосъёмника [45]. Кроме того, оксиды Р2 типа в исходном виде имеют дефицит натрия, для компенсации которого необходим источник натрия («жертвенная соль»).

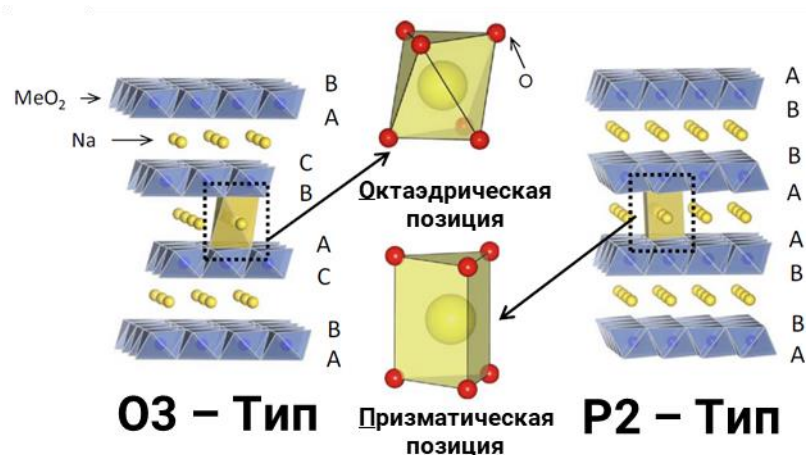


Рисунок 10 – Структурные типы натриевых слоистых оксидов [46]

В работе [47] было проведено исследование термической стабильности катодного материала НИА на основе O3-NaFeO_2 . В заряженном виде этот материал в отсутствие электролита демонстрирует основной экзотермический процесс разложения на $35\text{ }^\circ\text{C}$ раньше, чем заряженный $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$. Однако, стоит отметить, что в случае с натриевым слоистым оксидом количество выделяемой теплоты меньше в ~1,5 раза.

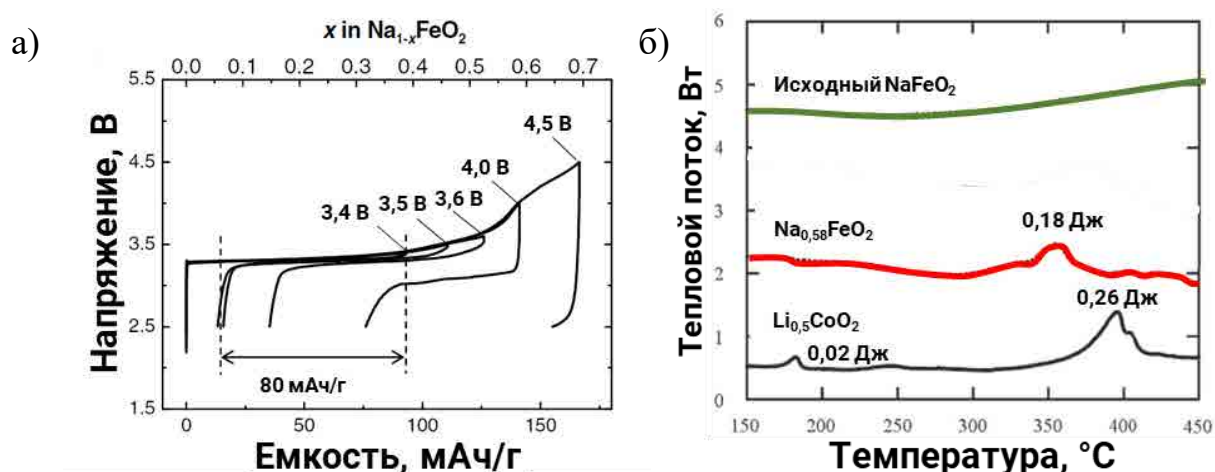


Рисунок 11 – Гальваностатические кривые $\text{O}_3\text{-NaFeO}_2$ до различных потенциалов [27] (а) и ДСК кривые для исходного NaFeO_2 (зеленая кривая), заряженного $\text{Na}_{0,38}\text{FeO}_2$ (3,6 В) (красная кривая), и заряженного $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ (4,2 В) (черная кривая) [47]

Для катодного материала состава $\text{P}_2\text{-Na}_x[\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$, было обнаружено, что повышение напряжения заряда с 4 до 4,3 В увеличивает экзотермический эффект более чем в 2 раза (с 307 Дж/г до 645 Дж/г) [17] (Рисунок 12а) при сохранении температуры начала процесса ~ 330 °С. Для катодов $\text{NaNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (Na-NCM) показано, что в зависимости от состава d-катионов в заряженном виде Na-NCM начинает экзотермически разлагаться при 240–310 °С [48]. Увеличение содержание никеля (состав $\text{NaNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$ NCM811) негативно сказывается на термической стабильности натриевых слоистых оксидов по сравнению с эквимольным материалом (состав $\text{NaNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$ NCM333). Заряженный до 4,1 В NCM811 разлагается при 261 °С с энергией 615 Дж/г, в то время как NCM333 разлагается при 310 °С с энергией 306 Дж/г, что в ~ 2 раза меньше (Рисунок 12б). Аналогом Na-NCM может быть оксид состава $\text{NaNi}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (Na-NFM) [49], который является более дешевым и экологичным, поскольку не содержит в себе кобальта.

Стоит отметить, что в то время как частично заряженные литиевые оксидные материалы при нагревании переходят в кубическую фазу шпинели,

натриевые оксиды не склонны к образованию натрий–содержащей шпинели из–за большого кристаллического радиуса Na^+ .

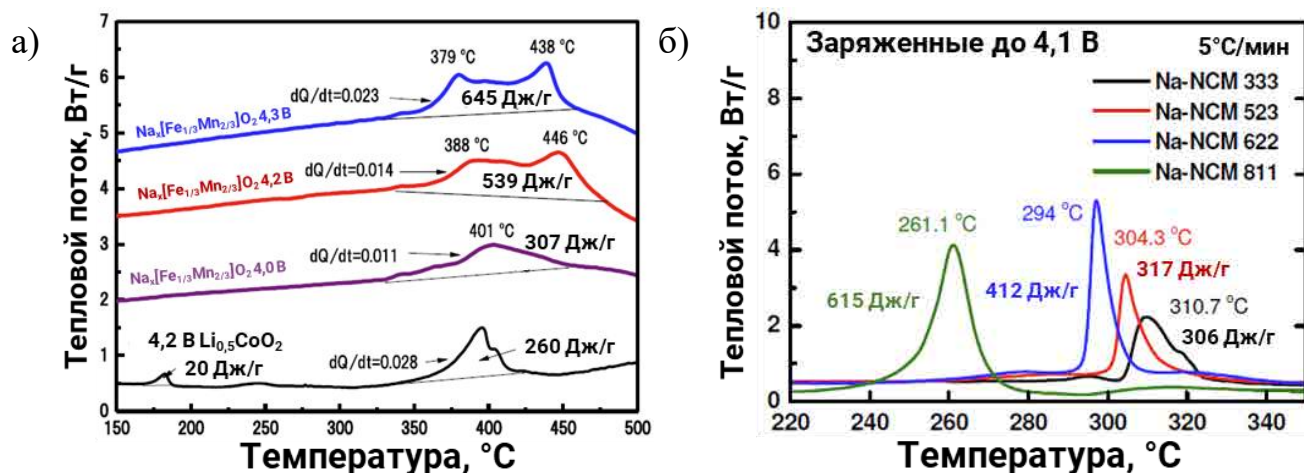


Рисунок 12 – Кривые ДСК для а) $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2$, заряженного до различных потенциалов [17] и б) для заряженных до 4,1 В $\text{NaNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ в зависимости от состава [49]

2.2.2 Полианионные соединения

Полианионные соединения, в первую очередь – на основе LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$), широко изучаются в качестве электродных материалов с момента открытия электрохимической активности LiFePO_4 в 1997 [50]. LiFePO_4 кристаллизуется в структуре типа оливина (минерал $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$) с искажённой гексагональной плотноупакованной кислородной решёткой. Стоит отметить, что если в оливине Mg и Fe расположены в двух октаэдрических позициях статистически, то для LFP характерно упорядочение атомов лития и железа, т.е. формирование структуры трифилина, а атомы фосфора, соответственно, занимают тетраэдрические позиции. Таким образом, литиевый фосфат железа состоит из трех различных полиэдров: PO_4 , FeO_6 и LiO_6 (Рисунок 13а). Ёмкость железофосфата лития приближается к теоретическому значению 170 мАч/г (Рисунок 13б), а циклируемость превышает 1000 циклов [51]. LiFePO_4 демонстрирует двухфазный механизм заряда/разряда, обладает небольшим изменением элементарной ячейки (6,9%) между составами LiFePO_4 и FePO_4 . К другим преимуществам фосфата железа–лития относятся возможность работы при высоких токах, низкая стоимость

и экологичность. С точки зрения безопасности железофосфат лития является термически стабильным катодным материалом ЛИА, в заряженном виде он не выделяет кислород вплоть до 350 °С [29]. Высокая термическая стабильность LFP обусловлена наличием фосфатной группировки, в которой кислород прочно связан ковалентными связями.

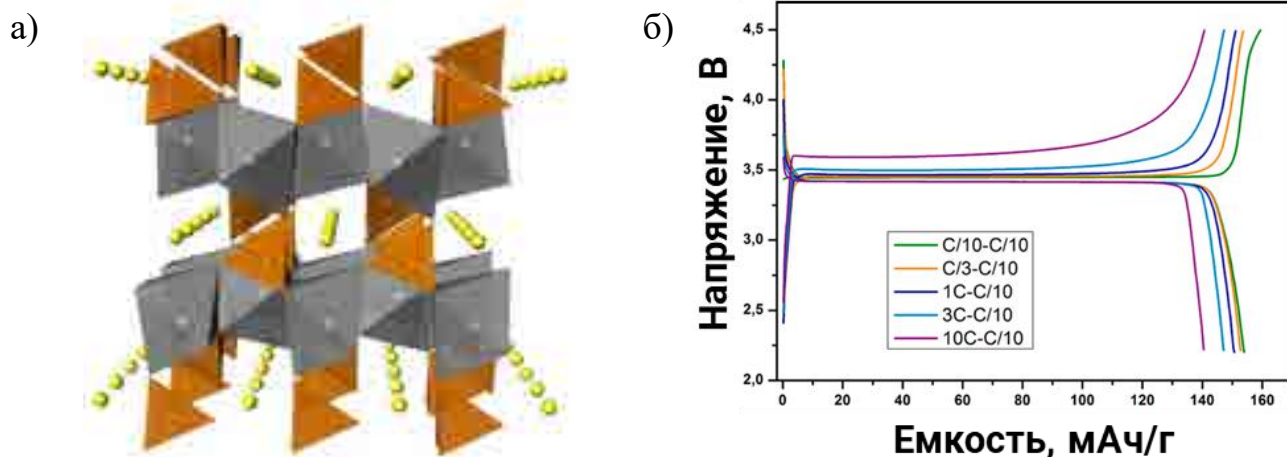


Рисунок 13 – Структура LiFePO_4 (а) и его гальваностатические кривые в зависимости от плотности тока заряда (б) [52]

Для анализа фазовых трансформаций, происходящих при нагреве заряженного LFP авторы работы [53] провели исследование с помощью высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции (ВТПРД) в температурном интервале 25–650 °С (Рисунок 14). Было показано, что при температуре 550 °С FePO_4 разлагается с выделением кислорода, при этом часть Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+} с образованием смеси пирофосфата $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и фосфата железа $\text{Fe}_7(\text{PO}_4)_6$ в смешанной степени окисления. При температуре 650 °С преобладающей фазой становится пирофосфат железа ($\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

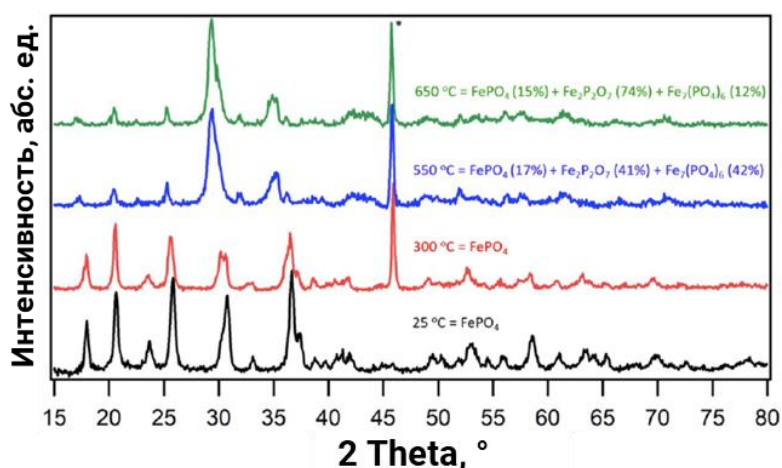


Рисунок 14 – Результаты ВТПРД для FePO₄ [53]

Впечатляющие характеристики LiFePO₄ мотивирует ученых проводить электрохимические и структурные исследования NaFePO₄ со структурой оливина, теоретическая ёмкость (154 мАч/г) которого является самой высокой среди фосфатных натриевых катодных материалов. Термодинамически стабильной формой NaFePO₄ является марицит, в оливиноподобной структуре которого катионы щелочного металла и железа занимают позиции, обратные позициям в LiFePO₄. В связи с этим в каркасе марицита диффузия ионов Na⁺ затруднена из-за высоких активационных барьеров. Впрочем, даже при образовании структуры трифилина NaFePO₄ значительно уступает литиевому аналогу в плане электрохимических характеристик. Так измерения Жу и др. [54] с помощью гальваностатического прерывистого титрования (GITT – galvanostatic intermittent titration test) и импедансной спектроскопии (EIS – electrochemical impedance spectroscopy) показали, что по сравнению с LiFePO₄, NaFePO₄ со структурой трифилина демонстрирует коэффициенты диффузии натрия на 1–2 порядка меньше ($\sim 10^{-17}$ см²/с). Вследствие слабой диффузии ионов Na⁺ в NaFePO₄, а также больших объемных изменений при (де)интеркаляции Na⁺ (17 %), данный материал не представляет коммерческий интерес.

Соединения с общей формулой A₃M₂(XO₄)₃, где А – катион щелочного металла, М – катион/–ы переходных металлов, X – р–элементы, изучаются в основном с целью дальнейшего применения в качестве суперионных проводников

и электродных материалов в металл–ионных аккумуляторах. Первые сообщения о соединениях данного состава относятся к концу 60–ых годов XX в. [55]. Гуденаф и Хонг [56] впервые обратили внимание на быстрый транспорт ионов Na^+ в системе $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$, сопоставимый с лучшими керамиками β –глинозёма ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$). В связи с этими свойствами соединения с данным структурным типом были названы натриевыми суперионными проводниками (NA SuperIonic CONductor, NASICON). Структура NASICON представляет собой соединённые по всем вершинам тетраэдры XO_4 и октаэдры MO_6 , с катионами щелочных металлов в M1 и M2 позициях. В следующие два десятилетия большое внимание уделялось структурным особенностям, позволяющим увеличить ионную проводимость [57–61]. В конце 80–х годов соединения NASICON стали изучать с точки зрения интеркаляционных электродных материалов [62].

Одним из первых и наиболее изученных соединений NASICON, рассматриваемых в качестве катодных материалов для аккумуляторов, был $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Первое упоминание о нём относится к статье 1978 г. Делмаса и др. [63]. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP) кристаллизуется в гексагональной сингонии, п.г. $R\bar{3}c$ [64]. Три катиона Na^+ располагаются в двух кристаллографических позициях: 1 катион в 6b позиции Na1 и 2 катиона в 18e позиции Na2 [64]. Позиция Na3 (6a) не заполнена катионами натрия.

Исследования зависимости кристаллической структуры NVP от температуры с помощью ДСК метода выявили существование четырёх полиморфов $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [65]. Высокотемпературная γ – $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ кристаллизуется в общепринятой ромбоэдрической ячейке (п.г. $R\bar{3}c$), низкотемпературная α – $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ испытывает моноклинное искажение (п.г. $C2/c$) и упорядочение катионов Na^+ . В промежуточном температурном интервале существуют две несоразмерно–модулированные структуры β' – и β'' – $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (Рисунок 15).

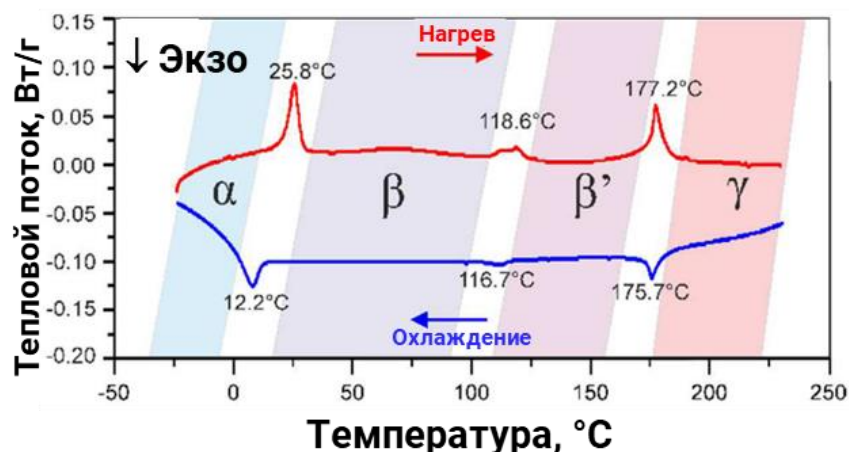


Рисунок 15 – Кривые ДСК $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ от $-30\text{ }^\circ\text{C}$ до $225\text{ }^\circ\text{C}$ при нагревании (красная кривая) и охлаждении (синяя кривая) [65]

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP), также как и LiFePO_4 (LFP), показывает отличную термическую стабильность в заряженном виде благодаря наличию фосфатной группировки, которая удерживает анионы кислорода. Лим и др. [66] показали методом ТГА/ДСК (Рисунок 16а) и *in situ* ВТПРД (Рисунок 16б), что заряженный до состава $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ материал не проявляет никаких экзотермических реакций и не выделяет кислород вплоть до температуры $450\text{ }^\circ\text{C}$.

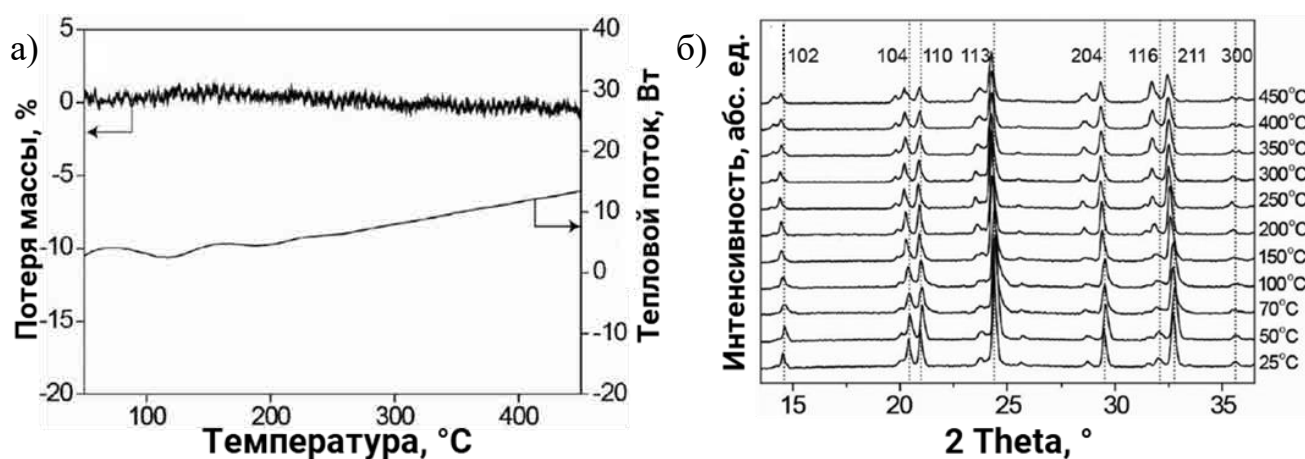


Рисунок 16 – Кривые ТГА/ДСК (а) и данные *in situ* ВТПРД (б) для $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ [66]

Более перспективными натриевыми полианионными катодными материалами являются оксо- и фторидофосфат ванадия-натрия состава $\text{Na}_3\text{V}^{(3+x)}\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ ($0 \leq x \leq 1$) [67]. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ кристаллизуется в

орторомбической пространственной группе *Amam*. Каркасную структуру можно описать с помощью биоктаэдров $[V_2O_8F_3]$, связанных общей вершиной и тетраэдров $[PO_4]$, также связанных между собой вершинами. Такое расположение приводит к образованию крупных каналов в *a* и *b* направлениях, которые обеспечивают высокую подвижность ионов Na^+ [68]. При деинтеркаляции двух ионов натрия из $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ зарядо–разрядная кривая содержит два плато при 3,7 и 4,2 В с теоретической емкостью 128 мАч/г. В незаряженном виде фторидофосфат ванадия–натрия был исследован методом дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК). Было показано, что $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ претерпевает фазовый переход при 125 °С из ромбической *Amam* в тетрагональную *I4/mmm* [69] (Рисунок 17б). Ионы натрия перераспределяются выше 125 °С и располагаются в двух кристаллографических позициях, создавая «круг» вокруг атомов фтора (Рисунок 17а). К сожалению, ограниченный интервал температур (30–200 °С) не позволяет оценить термическую стабильность исходных фаз оксо– и фторидофосфата ванадия–натрия. Кроме того, в литературе нет информации по термической стабильности этих материалов в заряженном виде.

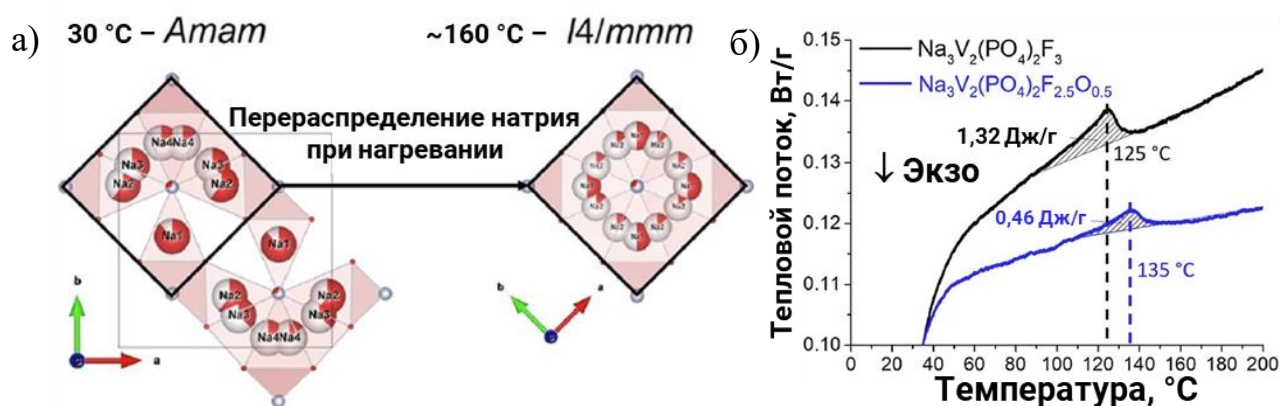


Рисунок 17 – Распределение натрия в низко– и высокотемпературной структурах $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ (а), кривые ДСК (б) для оксо– (синяя кривая) и фторидофосфата (черная кривая) ванадия–натрия [69]

2.3 Анодные материалы МИА и их термическая стабильность

2.3.1 Материалы на основе углерода

Графит – основной коммерчески используемый углеродный анодный материал для литий-ионных аккумуляторов. Все типичные анодные материалы, включая композиты из графита и кремния, обладают хорошей термической стабильностью в незаряженном виде. Картина значительно меняется после интеркаляции Li^+ в материал анода [70]. Главной проблемой углеродных материалов является наличие твердой метастабильной пленки на поверхности электрода (SEI), которая как правило состоит из карбоната лития, алкилкарбонатов лития различного состава, а также небольшого количества фторида, оксида и гидроксида лития, которые являются продуктами разложения электролита (Рисунок 18) [71].

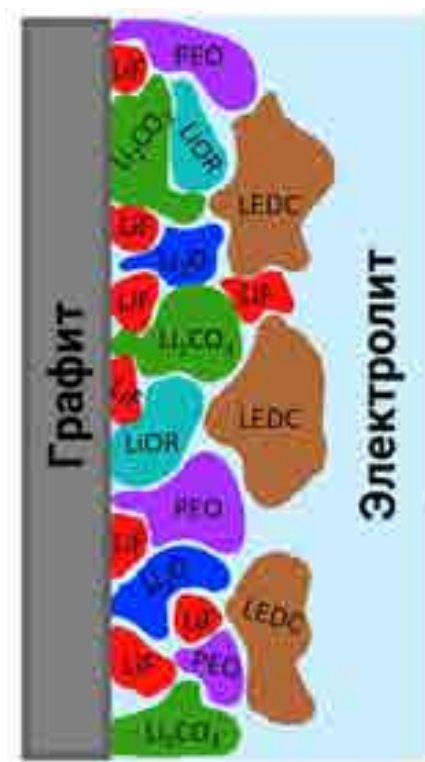


Рисунок 18 – Структура SEI на графитовом электроде ЛИА [71]

В литированном виде графит довольно легко разлагается вслед за разложением SEI, который имеет наименьшую температуру разложения и потому является инициатором «теплового разгона» аккумулятора при достаточно

небольшом внешнем нагреве батареи (100–150 °С). Наиболее сильный экзотермический эффект происходит при взаимодействии литированного графита с полимерным материалом наполнителя PVdF (polyvinylidene fluoride) при температуре около 290 °С с выделением ~2000 Дж/г энергии [72] (Рисунок 19). Кроме того, эти реакции в конечном итоге могут привести к разложению катодного материала и дальнейшему неконтролируемому тепловому разгону.

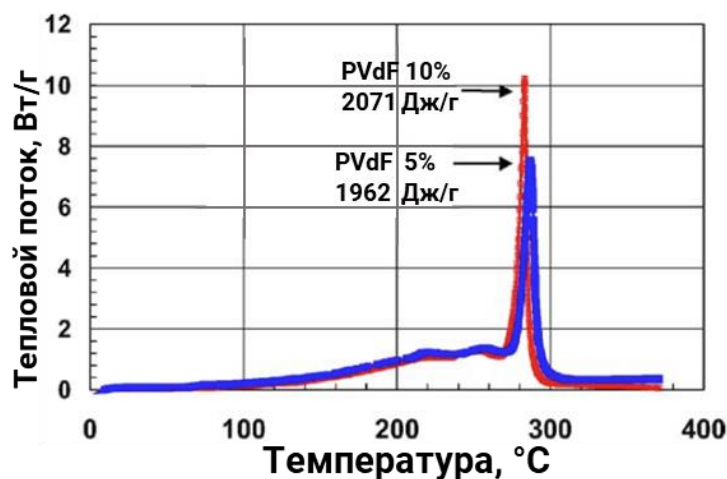


Рисунок 19 – Кривые ДСК для литированного графита с различным содержанием связующего [72]

Другим углеродным материалом для отрицательного электрода ЛИА может служить твердый/неграфитируемый углерод (в англоязычной литературе именуемый *hard carbon*). Так же как и графит, неграфитируемый углерод в литированном состоянии демонстрирует экзотермическую реакцию разложения и взаимодействие с материалом связующего при температуре около 290 °С [73], но с более «растянутым» пиком по температурной оси. Также в этой работе [73] Малеки и др. провели исследование термической устойчивости углеродных материалов при разных степенях заряда и выяснили, что при заряде около 50–60% от максимальной, тепловой эффект составляет 75–80% от теплового эффекта, который имеет полностью заряженный материал (Рисунок 20). В отличие от графитируемых материалов, степень заряда неграфитируемого углерода влияет не только на количество выделившейся энергии, а также на температуру начала процесса разложения. Так, заряд до 50% от максимального увеличивает

температуру начала процесса разложения на 50 °С, что является положительным эффектом с точки зрения безопасности и термической стабильности этого материала.

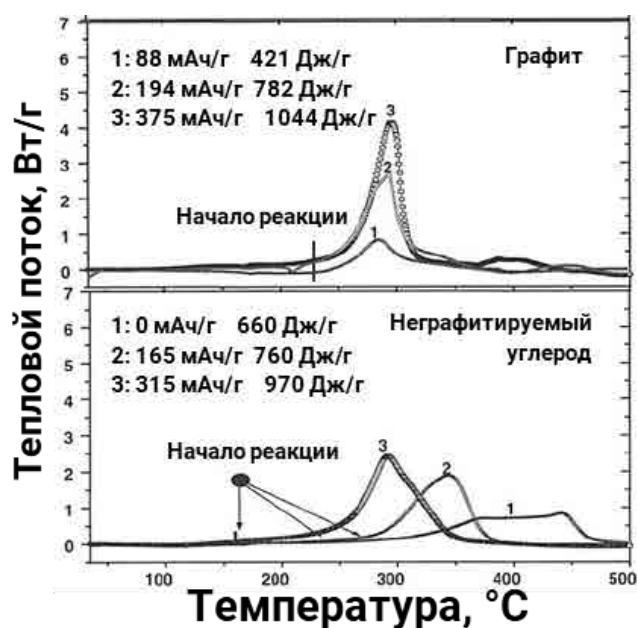


Рисунок 20 – Кривые ДСК для различных анодных материалов ЛИА при разных степенях заряда [73]

Стоит отметить, что графит не пригоден в качестве анода НИА, поскольку катионы натрия практически не интеркалируются в межслоевое пространство графита [74]. Причиной этому является термодинамическое ограничение, характерное только для интеркаляции катионов натрия среди всех катионов щелочных металлов [75,76]. В связи с этим в качестве основного кандидата на роль анода НИА рассматривают неграфитируемый углерод.

Основными преимуществами неграфитируемого углеродного материала для натрий-ионных аккумуляторов являются высокие ёмкости, среднее значение которых находится в пределах 250–350 мАч/г, низкий рабочий потенциал (основная ёмкость материала приходится на участок со средним рабочим потенциалом 0,1 В отн. Na/Na⁺) и стабильное циклирование. В работе [19] проведен сравнительный анализ термической стабильности неграфитируемого углерода в литированном и натрированном состоянии с добавлением различных

электролитов, и установлено, что SEI, образованные в натрий–ионной системе, являются более термически стабильными, а процесс взаимодействия материала со связующим протекает в том же температурном интервале, что и в литий–ионной системе (Рисунок 21).

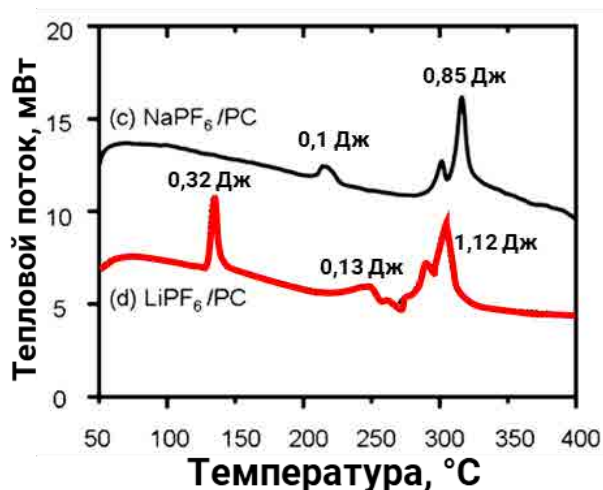


Рисунок 21 – Кривые ДСК заряженного неграфитируемого углерода с 2 мкл электролита NaPF₆ в PC (черная кривая) и 2мкл электролита LiPF₆ в PC (красная кривая) [19]

2.3.2 Материалы на основе оксидов титана

Альтернативой графиту в качестве анодных материалов ЛИА выступает литий–титановая шпинель состава Li₄Ti₅O₁₂ (LTO); еще ряд оксидов находится на стадии исследования и разработки. Несмотря на достаточно высокий рабочий потенциал (1,5 В отн. Li/Li⁺) материалы на основе оксидов титана все чаще рассматриваются в качестве анодных материалов ЛИА благодаря их низкой стоимости, экологичности и доступности. Высокий рабочий потенциал, будучи недостатком с точки зрения энергоемкости аккумулятора, является преимуществом для безопасности и возможности быстрого заряда, в т.ч. при низких температурах. Электрохимические процессы в таких материалах преимущественно основаны на окислении/восстановлении Ti⁴⁺/Ti³⁺ [77]. В ряде работ была исследована термическая стабильность Li₄Ti₅O₁₂ в заряженном виде (Li₇Ti₅O₁₂) [13,78–80]. В работе [13] было показано, что литий–титановая шпинель в заряженном виде выделяет в 7 раз меньше энергии, чем заряженный графит (383 против 2750 Дж/г,

соответственно) в температурном интервале 50–350 °С. В другой работе [80] увеличили температурный интервал до 1000 °С и показали, что LTO на воздухе в литированном состоянии разлагается с двумя пиками при 350 °С и 450 °С (Рисунок 22), что может быть связано с взаимодействием избыточного лития в $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ с материалом связующего PVdF и взаимодействием PVdF с кислородом воздуха (пик при 350 °С), и окислением проводящей добавки сажи (пик при 450 °С).

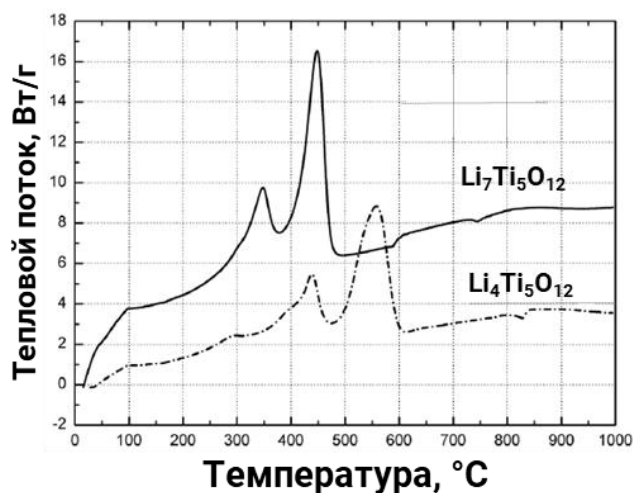


Рисунок 22 – Кривые ДСК для LTO в литированном и исходном состояниях [80]

2.4 Термическая стабильность электролитов МИА

2.4.1 Электролиты для литий–ионного аккумулятора

Как говорилось выше, с точки зрения безопасности литий–ионная система изучена, достаточно детально; это касается не только материалов, но и электролитов ЛИА. Основными коммерчески используемыми электролитами являются растворы неорганической соли гексафторфосфата лития (LiPF_6) в смеси органических растворителей на основе циклических и ациклических карбонатов (этиленкарбонат (EC), пропиленкарбонат (PC), диметилкарбонат (DMC), диэтилкарбонат (DEC) и др.), благодаря их высокой ионной проводимости, широкому электрохимическому окну стабильности и хорошей смачиваемости электродных материалов [21]. В работе [81] провели систематическое исследование термической стабильности электролитов для литий–ионных аккумуляторов. Так, электролиты на основе линейных эфиров карбоновых кислот (этилметилкарбонат (EMC), DMC, DEC) имеют термическую стабильность ниже,

чем у электролитов на основе циклических эфиров карбоновых кислот (ЕС, РС, γ -бутиролактон (GBL), виниленкарбонат (VC)) (Рисунок 23) – в соответствии с температурами начала процесса разложения (232,5 °С – EMC, 217,0 °С – DMC, 246,5 °С – DEC; 262,9 °С – ЕС, 271,8 °С – РС, 300 °С – GBL, 230 °С – VC).

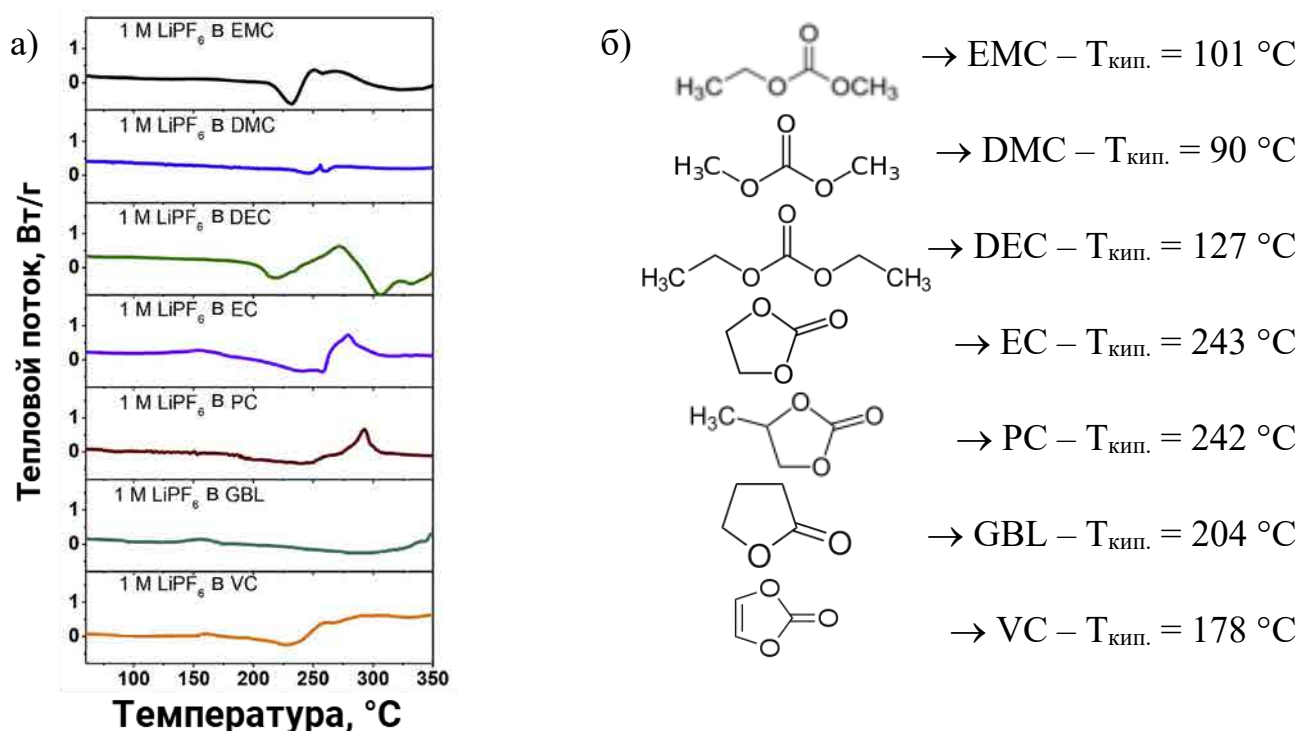


Рисунок 23 – Кривые ДСК для литиевых электролитов в зависимости от состава растворителя (а) [81], структурные формулы растворителей и их температуры кипения (б)

Использование в качестве растворителя смеси линейных и циклических эфиров карбоновых кислот приводит к тому, что улучшаются характеристики электролитов: повышается термическая стабильность электролитов [29,82,83] (Рисунок 24), увеличивается температура кипения, уменьшается вязкость, увеличивается проводимость.

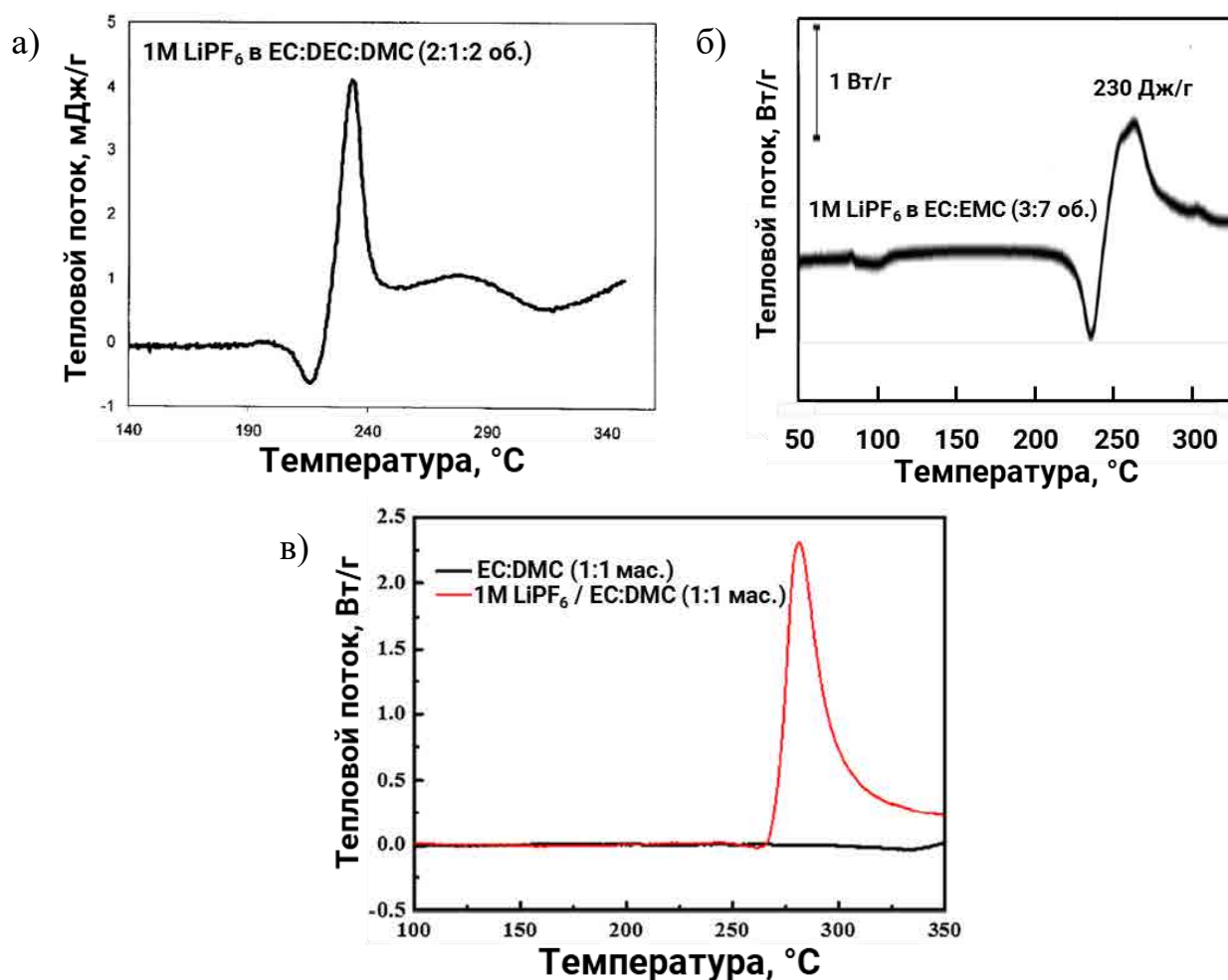


Рисунок 24 – Кривые ДСК для литиевых электролитов: а) 1M LiPF₆ в EC:DEC:DMC (2:1:2 об.) [82], б) 1M LiPF₆ в EC:EMC (3:7 об.) [83] и в) 1M LiPF₆ в EC:DMC (1:1 мас.) [29]

2.4.2 Электролиты для натрий–ионного аккумулятора

Наиболее близкие к коммерческому использованию электролиты для НИА так же как и для литий–ионных аккумуляторов (ЛИА), представляют собой растворы неорганической соли гексафторфосфата натрия (NaPF₆) в смеси органических растворителей на основе циклических и ациклических карбонатов. Эти растворы демонстрируют высокую ионную проводимость, широкое электрохимическое окно стабильности и хорошую смачиваемость электродных материалов (см. раздел 2.4.1) [84]. Термическая стабильность соли NaPF₆ выше, чем у LiPF₆ (Рисунок 25), поскольку температура плавления и начала разложения значительно выше: $T_{пл.NaPF_6} = 280\text{ }^\circ\text{C} > T_{пл.LiPF_6} = 195\text{ }^\circ\text{C}$; $T_{разл.NaPF_6} = 300\text{ }^\circ\text{C} > T_{разл.LiPF_6}$

= 220 °C [81,85], в связи с этим можно предполагать, что термическая стабильность электролитов НИА также будет выше, чем для ЛИА.

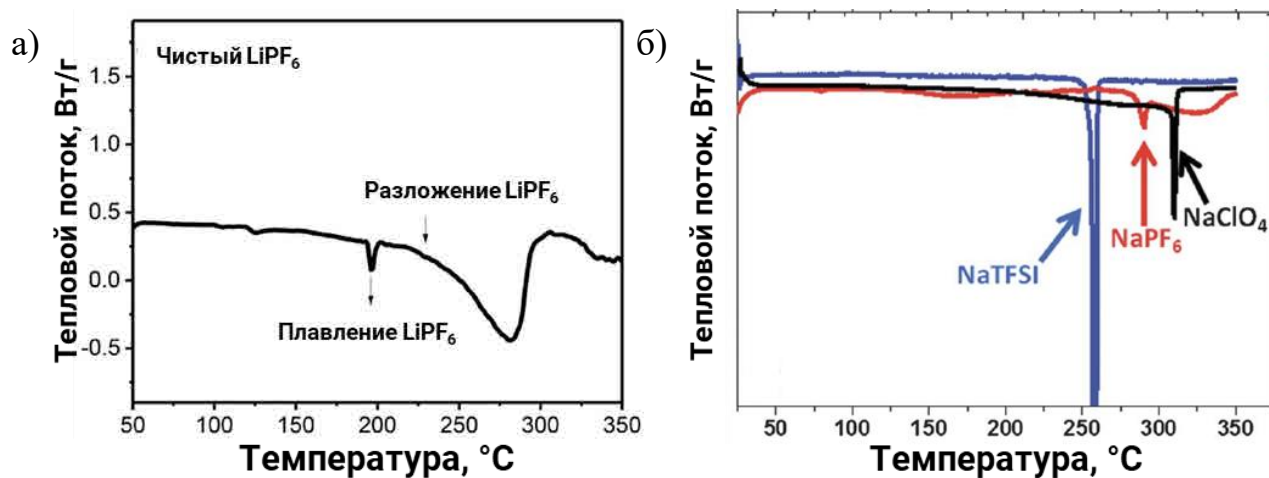


Рисунок 25 – Кривые ДСК для чистых солей: а) LiPF_6 [81] и б) NaClO_4 , NaPF_6 , NaTFSI [85]

В обзоре [86] показано, что при сравнении электролитов ЛИА и НИА действительно, последние обладают лучшей термической стабильностью, поскольку их температуры экзотермических пиков выше, а тепловой эффект – меньше (Рисунок 26).

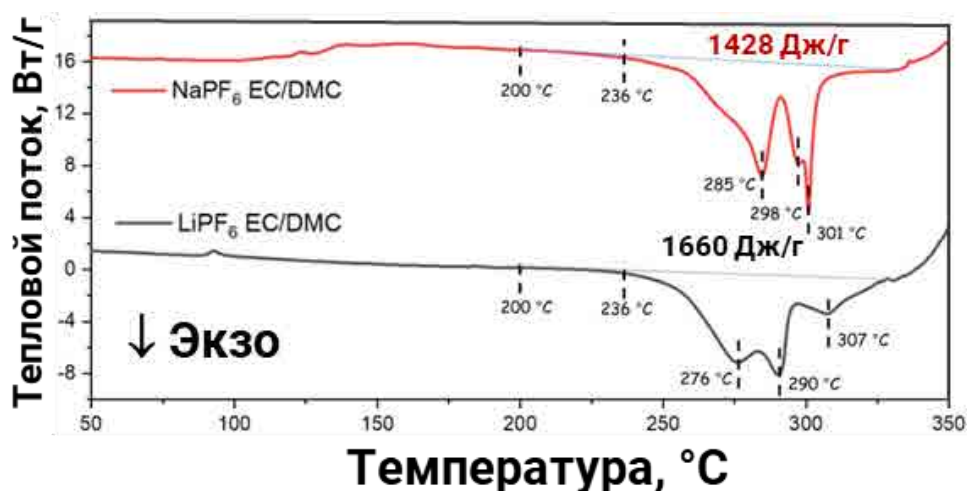


Рисунок 26 – Сравнительные кривые ДСК электролитов 1М LiPF_6 и 1М NaPF_6 в EC:DMC (1:1 об.) [86]

Сравнение термической стабильности электролитов для литий-ионных аккумуляторов и для натрий-ионных аккумуляторов на основе различных солей

и растворителей проводили в работе [19] (Рисунок 27). Из данных этой работы можно сделать выводы, что натрий ионная система является более термически стабильной по сравнению с литиевой (температуры экзотермических пиков выше, тепловой эффект ниже). Немаловажным фактом является то, что термическая стабильность электролитов на основе соли перхлората лития или натрия ниже, чем на основе гексафторфосфата лития или натрия; это объясняется тем, что стабильность аниона PF_6^- выше, чем у ClO_4^- [87], который, в свою очередь, может быть источником кислорода, окисляющего органический растворитель.

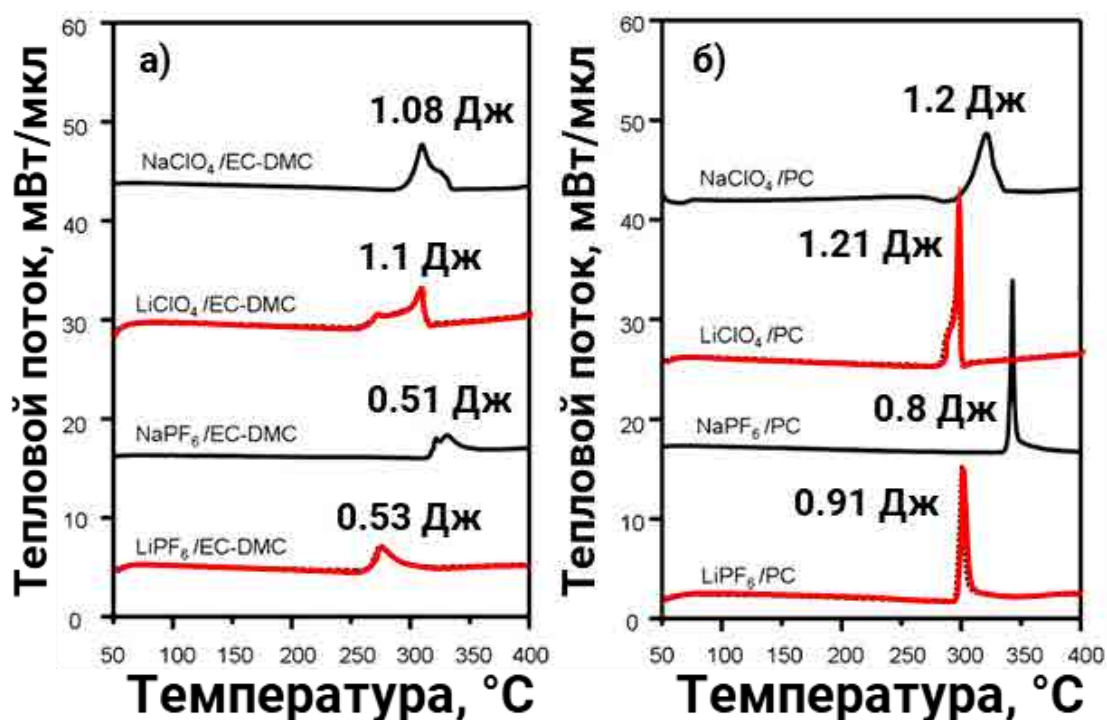


Рисунок 27 – Сравнительные кривые ДСК для натриевых (черные кривые) и литиевых (красные кривые) электролитов на основе а) ЕС:DMC и б) РС [19]

Стоит отметить, что термическая стабильность аккумуляторов в сборе будет зависеть не только от термической стабильности отдельных электродных материалов и компонентов аккумулятора, а также и от процессов взаимодействия электродных материалов и электролита друг с другом. Изучение процессов разложения/взаимодействия смесей заряженных электродных материалов с электролитами рассмотрим в следующем разделе.

2.5 Термическая стабильность электродных материалов МИА в присутствии электролита

2.5.1 Термическая стабильность катодов в присутствии электролита

В работах [11,42,83] проводили исследование термической стабильности смеси заряженного катодного материала $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ различных составов (NMC111, NMC811) с электролитом (Рисунок 7, Рисунок 8б). Из Рисунка 7 видно, что происходит как минимум два экзотермических процесса – при ~ 250 °С и при ~ 300 °С, что может быть связано с разложением электролита и взаимодействием его продуктов разложения с материалом катода (первый пик), и разложением самого катодного материала и окислением выделяющимся кислородом остатков органического растворителя. К сожалению, авторы не проводили исследования процесса разложения «сухого» заряженного катодного материала, поэтому нельзя прямо сравнить термическую стабильность катодного материала в присутствии/отсутствии электролита.

Авторы работы [29] провели исследование термической стабильности различных заряженных катодных материалов в «сухом» виде и в присутствии электролита (Рисунок 28). Присутствие электролита значительно повлияло на тепловой поток, выделившийся во время эксперимента для оксидных материалов. Пик теплового потока при разложении только электролита составил $\sim 2,3$ Вт/г, а катодных материалов: NMC532 – 0,7 Вт/г; LMO – 0,4 Вт/г; LFP – $< 0,2$ Вт/г, в то время как в присутствии электролита пик теплового потока для системы NMC532+1M LiPF_6 в EC:DMC(1:1мас.) составил 10 Вт/г, для LMO+1M LiPF_6 в EC:DMC(1:1мас.) составил 5 Вт/г. Тепловой поток системы LFP+1M LiPF_6 в EC:DMC(1:1мас.) составил прежние 2,3 Вт/г, что свидетельствует о том, что при нагревании фосфата железа не выделяется кислород и не происходит реакции окисления электролита кислородом из катодного материала.

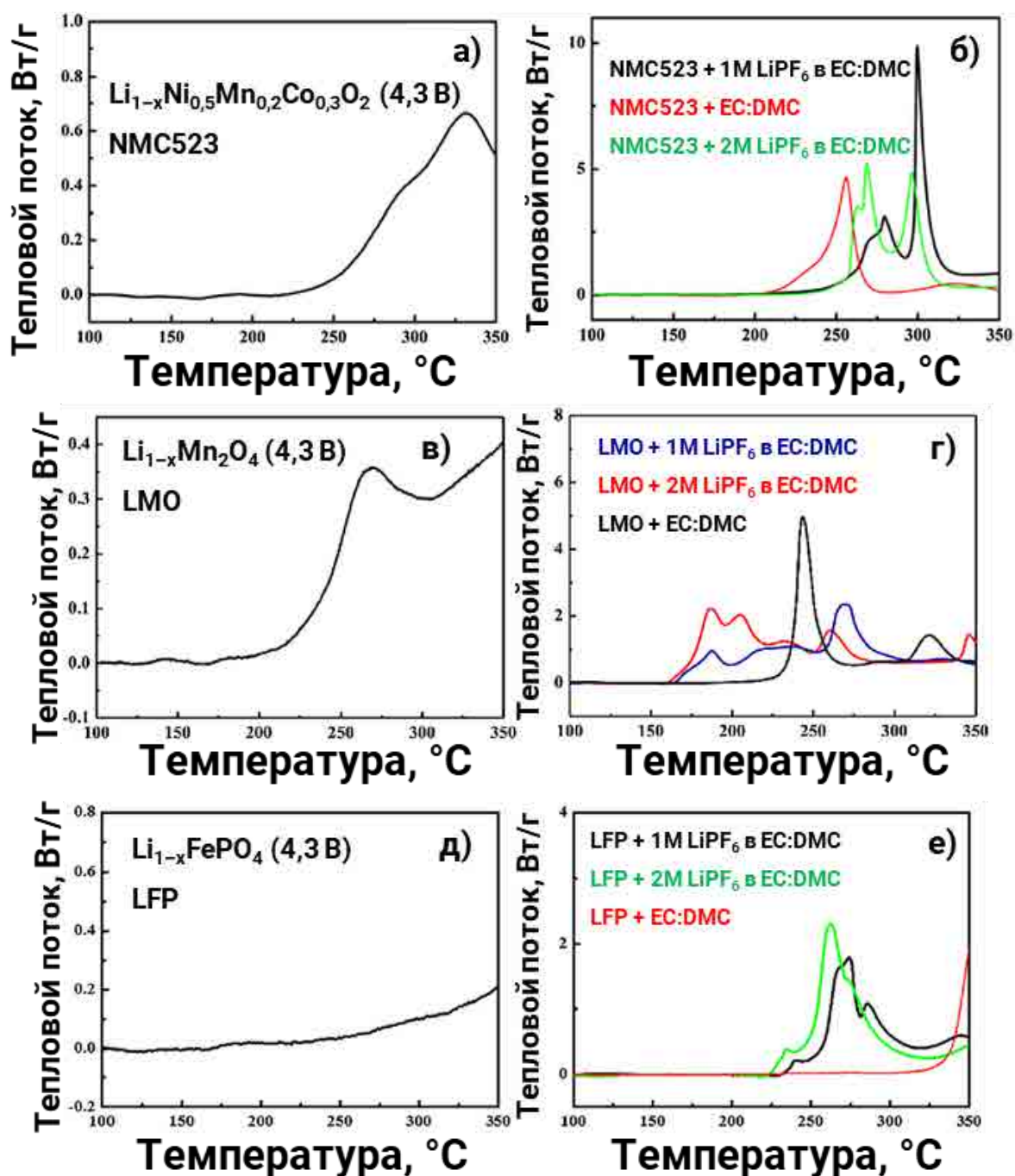


Рисунок 28 – Кривые ДСК «сухих» заряженных катодных материалов и в присутствии электролитов и растворителей: а), б) – NMC523; в), г) – LMO; д), е) – LFP [29]

Как говорилось выше, количество работ, посвященных изучению термической стабильности электродных материалов НИА, крайне мало, а работ, в которых проводили тепловые эксперименты в присутствии электролита, еще меньше. В работе [47] проведено сравнение термической стабильности катодных

материалов для ЛИА и НИА (LiCoO_2 и NaFeO_2 , соответственно) в заряженном состоянии в отсутствие (Рисунок 11б) и в присутствии электролита на основе перхлората соответствующего щелочного металла (Рисунок 29). Из кривых ДСК видно, что тепловой эффект реакции разложения/взаимодействия для литиевой системы ($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + 1\text{M LiClO}_4 \text{ EC:DMC}$) выше, чем для натриевой ($\text{Na}_{1-x}\text{FeO}_2 + 1\text{M NaClO}_4 \text{ EC:DMC}$).

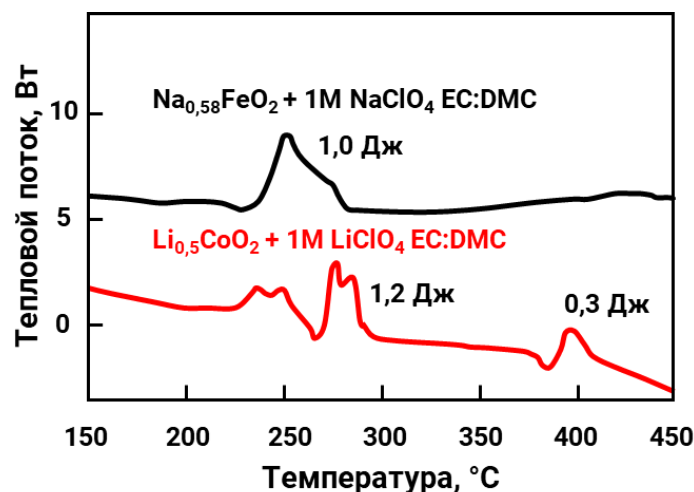


Рисунок 29 – Кривые ДСК системы $\text{Na}_{1-x}\text{FeO}_2 + 1\text{M NaClO}_4 \text{ EC:DMC}$ (1:1 об.) (черная кривая), $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + 1\text{M LiClO}_4 \text{ EC:DMC}$ (1:1 об.) (красная кривая) [47]

В работе [88] проведено исследование термической стабильности электролитов для натрий-ионных аккумуляторов с зависимости от состава электролита с заряженным катодным материалом $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ (Рисунок 30). Из кривых видно, что система $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3 + 1\text{M NaClO}_4$ в EC:DEC (1:1 об.) представляется менее стабильной, чем система $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3 + 0,9\text{M NaFSI}$ в TFEP , поскольку последняя не демонстрирует каких-либо значимых экзотермических пиков. К сожалению, авторы данной работы не проводили отдельных исследований термической стабильности «сухого» $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ и электролитов (1M NaClO_4 в EC:DEC (1:1 об.), 0,9M NaFSI в TFEP).

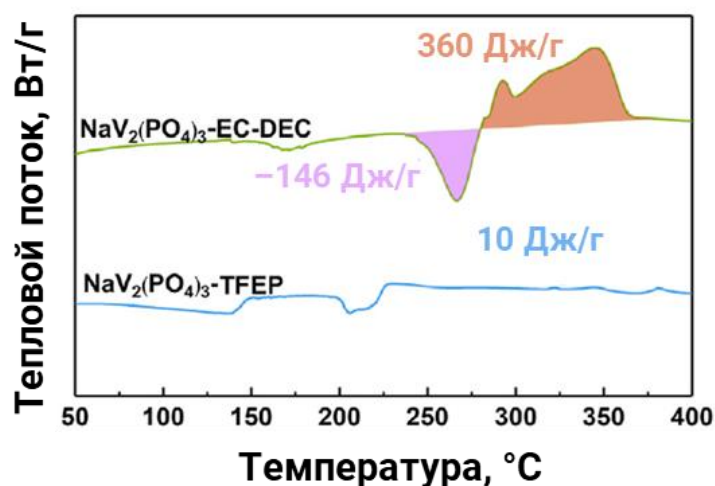


Рисунок 30 – Кривые ДСК системы $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3 + 1\text{M NaClO}_4$ в EC:DEC(1:1 об.) (зеленая кривая) и $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3 + 0,9\text{M NaFSI}$ в TFEP (синяя кривая) [88]

2.5.2 Термическая стабильность анодов в присутствии электролита

Из литературы известно, что первой стадией теплового разгона аккумулятора является экзотермический процесс разложения твердой пленки продуктов разложения электролита (SEI) анодного материала на основе углерода при температуре около 90–120 °C [89,90]. При исследовании промытого «сухого» заряженного анодного материала на основе углерода (графита) невозможно точно установить процессы, происходящие при разложении SEI, поскольку часть пленки может удаляться в процессе промывки электрода [72,73] (Рисунок 19, Рисунок 20). Использование влажного электрода (без промывки) и добавление электролита помогает установить тепловые эффекты процессов разложения SEI. В работах [91,92] продемонстрировано влияние электролита на термическую стабильность полностью заряженного графита (LiC_6). Из кривых ДСК (Рисунок 31) видно, что при нагревании существует как минимум три экзотермических процесса: при температуре около 110 °C, при ~220 °C и при 290 °C. Первый пик (при 110 °C) отвечает за разложение SEI, образовавшийся при циклировании, второй пик (при ~220 °C) отвечает за процесс совместного разложения/ взаимодействия электролита с материалом анода (LiC_6), третий пик (при 290 °C) отвечает за процесс взаимодействия литированной фазы графита (LiC_6) с материалом наполнителя PVdF.

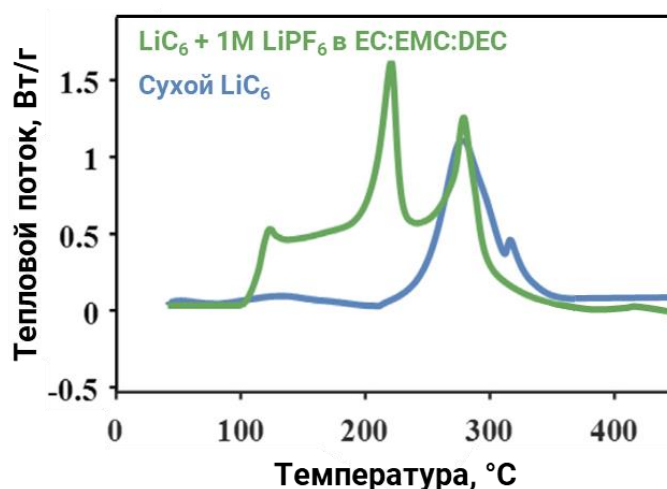


Рисунок 31 – Кривые ДСК для литированного графита (LiC₆) в «сухом» виде (синяя кривая) и в присутствии электролита (1M LiPF₆ EC:EMC:DEC(1:1:1 об.)) – (зеленая кривая) [92]

Сравнение термической стабильности заряженных/литированных графита и литий–титановой шпинели провели авторы работы [13] (Рисунок 32). Из кривых ДСК видно, что термическая стабильность литированной фазы литий–титановой шпинели (Li₇Ti₅O₁₂ – LTO) в присутствии электролита (1,2M LiPF₆ в EC:EMC(3:7 мас.)) выше, чем у LiC₆. Так, температуры пиков экзотермических процессов для комбинации «анод–электролит» в случае LTO выше: 160 °C > 125 °C; 290 °C > 260 °C. Энтальпия при этом меньше в ~7 раз – 383 Дж/г (LTO) < 2750 Дж/г (LiC₆).

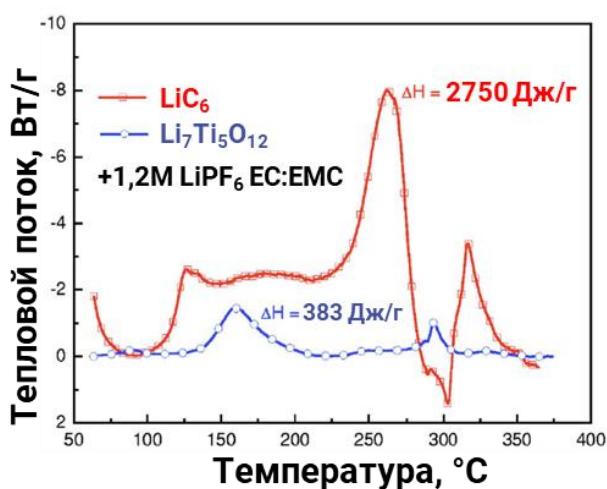


Рисунок 32 – Кривые ДСК для систем LiC₆+1,2M LiPF₆ EC:EMC(3:7 мас.) (красная кривая) и Li₇Ti₅O₁₂+1,2M LiPF₆ EC:EMC(3:7 мас.) (синяя кривая) [13]

Выше была показана термическая стабильность неграфитируемого углерода в заряженном (натрированном) состоянии в присутствии электролита (Рисунок 21). В этой же работе [19] авторы провели эксперименты с натрированным и литированным неграфитируемым углеродом в присутствии электролитов разного состава 1М NaClO₄ в EC:DMC(1:1 об.) и 1М NaPF₆ в EC:DMC(1:1 об.) (Рисунок 33). Из кривых ДСК можно видеть, что термическая стабильность натрированного «твердого» углерода в присутствии натриевого электролита выше, чем у литированного «твердого» углерода в присутствии литиевого электролита за счет более высокой температуры разложения SEI (200 °С > 100–150 °С). Также установлено, что тепловой эффект экзотермических процессов ниже для систем с электролитом на основе гексафторфосфата щелочного металла, как и было показано ранее (Рисунок 27).

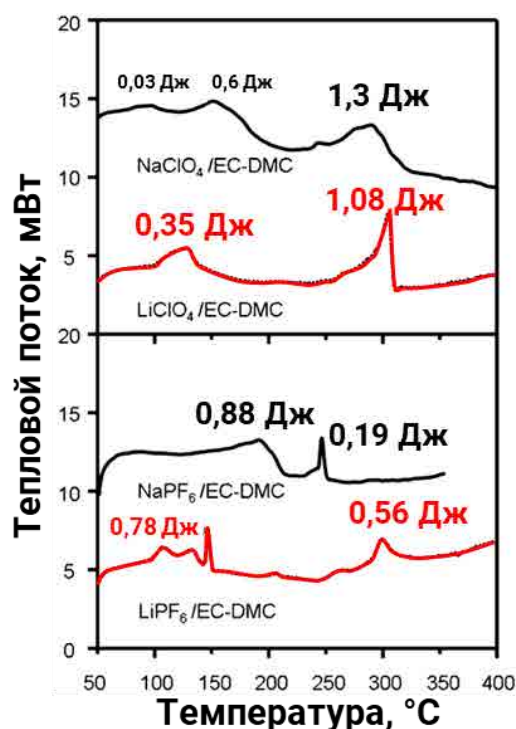


Рисунок 33 – Кривые ДСК натрированного (черная кривая) и литированного (красная кривая) неграфитируемого углерода в присутствии электролитов разного состава [19]

В другой работе [85] авторы провели исследование термической и электрохимической стабильности электролитов для натрий-ионных

аккумуляторов, а также сравнили термическую стабильность смесей заряженного анодного материала в присутствии различных электролитов (Рисунок 34). Из кривых ДСК можно сделать вывод, что SEI, образовавшиеся с электролитом NaPF_6 в EC:PC термически стабильнее, чем SEI, образовавшиеся в электролитах на основе NaClO_4 (оранжевая область, температура пика ниже на $50\text{ }^\circ\text{C}$).

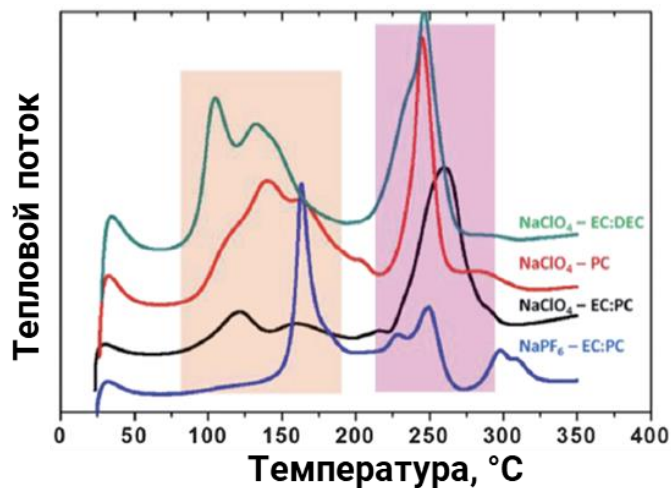


Рисунок 34 – Кривые ДСК для полностью натрированного твердого углерода в присутствии различных электролитов [85]

3 Выводы

Как следует из обзора литературы, в настоящее время, благодаря повсеместному использованию литий-ионных аккумуляторов, термическая стабильность отдельных материалов изучена достаточно подробно. В то же время сведения по термической стабильности материалов для натрий-ионных аккумуляторов – перспективных альтернатив ЛИА, – в литературе представлены скудно и фрагментарно. Из имеющихся работ можно сделать предварительный вывод о том, что натрий-ионная система является более термически стабильной, чем литий-ионная, однако это предположение требует более систематических доказательств. Таким образом, изучение термической стабильности материалов и электролитов НИА является крайне актуальной задачей.

Для устранения указанных выше пробелов были сформулированы следующие задачи настоящего исследования:

1 Разработать методику проведения экспериментов, позволяющую оценить и сравнить термическую стабильность отдельных электродных материалов и электролитов, а также комбинации «электрод–электролит»;

2 Определить температурные интервалы термической стабильности электродных материалов и электролитов, выявить начальные и пиковые температуры процессов термического разложения, а также теплоту, которая будет выделяться в процессе нагрева методом дифференциальной сканирующей калориметрии;

3 Выявить фазовые трансформации материалов после и во время процесса разложения методами *ex situ* порошковой рентгеновской дифракцией (ПРД) и *in situ* высокотемпературной ПРД.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4 Объекты и методы исследования

4.1 Объекты исследований

Объектами исследования выступали катодные, анодные материалы и электролиты для литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов, а также комбинации «электрод-электролит». Все электродные материалы были заряжены до потенциалов, соответствующих полной степени заряда материалов (в случае слоистых оксидов – до извлечения $\sim 0,5$ Li^+ или Na^+ на формульную единицу), при плотности тока $C/10$ в электрохимических ячейках разборного типа, в качестве противозэлектрода служил соответствующий щелочной металл. Составы всех объектов исследования, а также их сокращенные названия, представлены ниже:

- 1 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ – NMC;
- 2 LiFePO_4 – LFP;
- 3 Графит – Graphite – GR;
- 4 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – LTO;
- 5 $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ – TNO;
- 6 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ – NFM 111;
- 7 $\text{NaNi}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{O}_2$ – NFM 211;
- 8 $\text{NaNi}_{1/4}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/4}\text{O}_2$ – NFM 121;
- 9 $\text{NaNi}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ – NFM 112;
- 10 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ – NVP;
- 11 $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ – NVMP;
- 12 $\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ – NVOPF;
- 13 $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ – NVPO;
- 14 Неграфитируемый углерод – «твердый» углерод – hard carbon – HC;
- 15 1M LiPF_6 в EC:DEC:DMC (Riol electrolyte);
- 16 3M LiPF_6 в EC:DEC:DMC
- 17 1M NaPF_6 в EC:DEC (Kishida electrolyte);
- 18 2M NaPF_6 (Kishida) в EC:DEC;

- 19 3M NaPF₆(Kishida) в EC:DEC;
- 20 1M NaPF₆ в PC (Kishida electrolyte);
- 21 3M NaPF₆(Sigma) в PC;
- 22 >3M (нас.) NaPF₆(Sigma) в PC;
- 23 1M NaPF₆(Sigma) в PC:FEC;
- 24 1M NaPF₆(Kishida) в PC:EC;
- 25 1M NaClO₄(Русхим) в PC.

Детальное описание синтезов, а также структурные и электрохимические свойства всех исследуемых материалов, представлены в статьях [52,93–99].

4.2 Методы исследований

Электрохимические исследования образцов проводили в двухэлектродных прижимных ячейках. Рабочий электрод готовился из активного материала, ацетиленовой сажи (*Timcal Super P*) и поливинилиденфторида (PVdF) в соотношении 9:1:1 с добавлением N–метил пирролидона. Полученную пасту наносили на алюминиевую или медную фольгу и после испарения растворителя и прокатки на разогретых стальных вальцах вырезанные электроды диаметром 16 мм сушили под динамическим вакуумом при 110 °C в течение нескольких часов. В качестве противоиэлектрода использовали металлический литий или натрий, отделённый от рабочего электрода сепаратором из боросиликатного стекловолокна, пропитанного электролитом. В качестве электролитов применяли 1M растворы гексафторидов соответствующих щелочных катионов (лития или натрия) в смесях растворителей EC:DEC 1:1 и EC:PC 1:1 для литий– и натрий–ионных аккумуляторов, соответственно.

Гальваностатическое циклирование образцов проводили в двухэлектродной ячейке, где в качестве противоиэлектрода использовали тонкий диск металлического щелочного металла (лития или натрия) на потенциостате–гальваностате *Elins P20x8*, программное обеспечение *ES8*, в рабочем окне потенциалов для каждого материала при плотности тока C/10.

Порошковую рентгеновскую дифракцию (ПРД) электродов проводили с использованием камеры Гинье высокого разрешения Huber Guinier Camera G670

(геометрия на пропускание, германиевый (111) монохроматор, излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$, 40 кВ / 30 мА, интервал съемки 10–100°, время съемки 30 мин, Image Plate детектор). Электроды после гальваностатического заряда были изъяты из электрохимической ячейки, промыты с помощью диметилкарбоната (DMC), высушены в вакууме, далее активный материал был счищен с токопроводящей подложки и помещен на рентгеноаморфную полимерную пленку. Образцы после дифференциальной сканирующей калориметрии (масса образцов ≈ 6 мг) также помещались на рентгеноаморфную полимерную пленку.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) образцов проводили с использованием прибора Netzsch DSC 204 F1 Phoenix в герметичном тигле высокого давления из нержавеющей стали, в инертной атмосфере аргона, в температурном интервале 50–450 °С со скоростью нагрева 5 К/мин. Электроды после заряда были изъяты из электрохимической ячейки, промыты с помощью диметилкарбоната (DMC), высушены в вакууме, далее активный материал был счищен с токопроводящей подложки и помещен в герметичный тигель (масса образцов ≈ 6 мг). В случае со смесями «электрод–электролит» массовое соотношение составляло 1:1. Все операции проводили в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона.

In situ высокотемпературную порошковую рентгеновскую дифракцию (ВТПРД) образцов проводили с помощью дифрактометра Bruker D8 ADVANCE в проточной аргоновой атмосфере (излучение $\text{Cu K}_{\alpha 1,2}$, 6.5 – 30°, 40 кВ/40 мА) с энерго–дисперсионным LYNXEYE детектором. Температурный интервал составлял 25 °С, 100–450 °С, шаг 50 °С, скорость нагрева 0,1 °С/сек, время съемки/выдержки 3 часа. Электроды после гальваностатического заряда были изъяты из электрохимической ячейки, промыты с помощью диметилкарбоната (DMC), высушены в вакууме, далее активный материал (масса образцов ≈ 120 мг) был счищен с токопроводящей подложки и помещен на корундовый держатель.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

5 Термическая стабильность электродных материалов

5.1 Термическая стабильность катодных материалов МИА

5.1.1 Катодные материалы ЛИА

Все электродные материалы, заряженные до соответствующих потенциалов (Рисунок 35 и Рисунок 40), были изъятые из электрохимической ячейки, промыты от остатков электролита диметилкарбонатом (DMC) и высушены под вакуумом; после этого электродный материал счищали с токосъемника и помещали в герметичный тигель высокого давления из нержавеющей стали (масса образцов \approx 6 мг). Далее проводили измерения дифференциальной сканирующей калориметрии в температурном интервале 30–450 °С в атмосфере аргона.

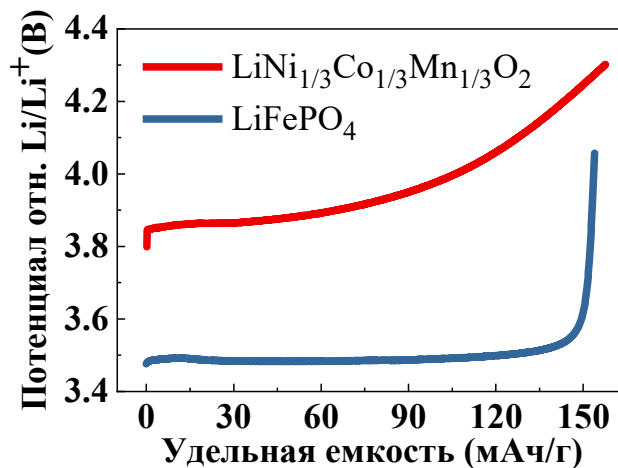


Рисунок 35 – Гальваностатические зарядные кривые для катодных материалов ЛИА

Заряженный до 4,3 В катодный материал на основе слоистого оксида состава $\text{Li}_{0,4}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111) демонстрирует относительно невысокую термическую стабильность (Рисунок 36). Интенсивное разложение начинается при 230 °С с пиком при 330 °С, тепловой эффект при этом составляет 187 Дж/г. Эти результаты хорошо согласуются с приведенными ранее литературными данными.

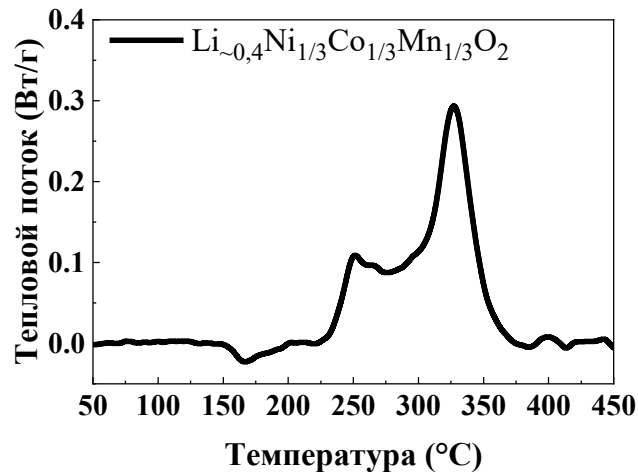


Рисунок 36 – Данные дифференциальной сканирующей калориметрии для заряженного до 4,3 В катодного материала $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

Основным продуктом разложения литиевого слоистого оксида по данным *ex situ* порошковой рентгеновской дифракции (ПРД), является шпинель LiM_2O_4 ($a = 8,250(4) \text{ \AA}$, $V = 561,5(5) \text{ \AA}^3$) (Рисунок 37, Таблица 2).

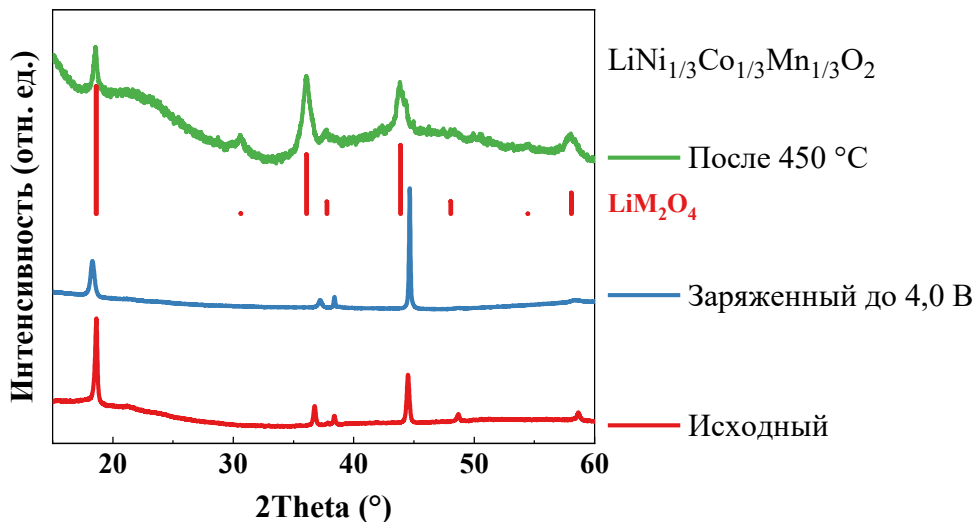


Рисунок 37 – Данные порошковой рентгеновской дифракции для катодного материала на основе слоистого оксида $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

Катодный материал на основе LiFePO_4 (LFP), будучи заряженным до 4,0 В, имеет состав, близкий к FePO_4 (количество остаточного лития не превышает нескольких процентов). Этот фосфат демонстрирует более высокую термическую стабильность, чем материал на основе слоистого оксида (Рисунок 38): выделения

тепла не происходит вплоть до температуры 340 °С. Экзотермическая реакция начинает протекать при 342 °С с пиком при 380 °С, тепловой эффект при этом составляет 50 Дж/г. Поведение этого материала объясняется высокой стабильностью структуры в заряженном виде (FePO_4), обусловленной ковалентными связями фосфор–кислород [100,101].

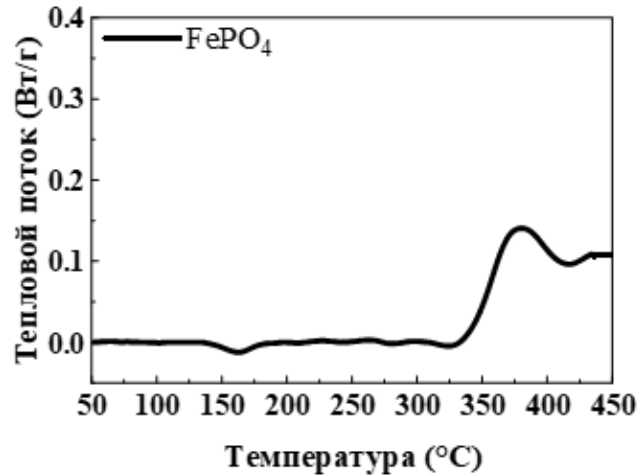


Рисунок 38 – Данные ДСК для заряженного до 4,0 В катодного материала LFP

При нагревании фосфата железа выше 340 °С фаза оливина не сохраняется и переходит в смесь пирофосфатов железа, что было подтверждено *ex situ* ПРД (Рисунок 39, Таблица 2). Образование пирофосфатов можно объяснить тем, что они являются более термически устойчивыми соединениями [102].

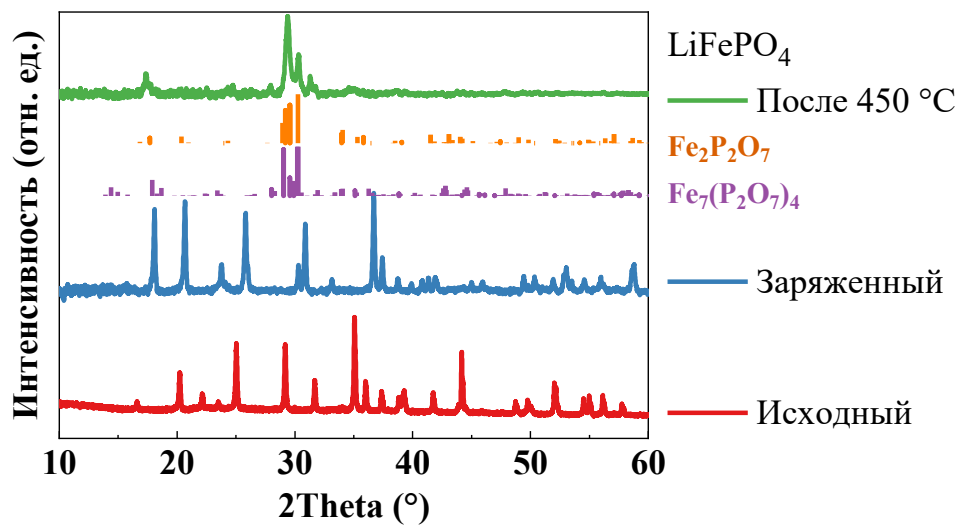


Рисунок 39 – Данные порошковой рентгеновской дифракции для катодного материала на основе LiFePO_4

5.1.2 Катодные материалы НИА

В случае катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов мы изучили четыре типа перспективных соединений – на основе слоистых оксидов, фосфатов со структурой типа NASICON, фторидофосфата и пирофосфата натрия и переходных металлов. Результаты гальваностатического заряда катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов представлены ниже (Рисунок 40).

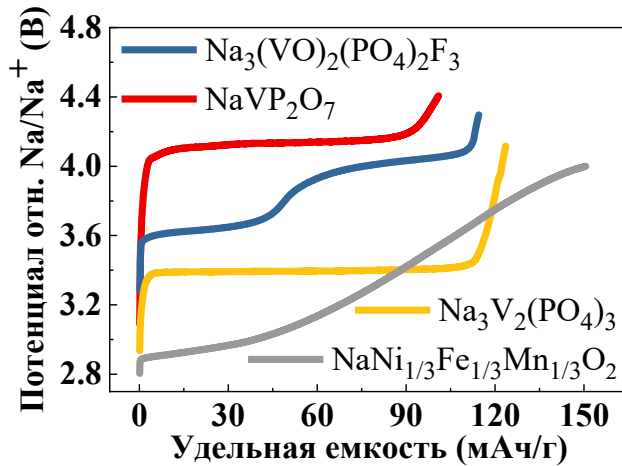


Рисунок 40 – Гальваностатические зарядные кривые для катодных материалов НИА

Материалы на основе слоистых оксидов и фосфатов со структурой NASICON были дополнительно исследованы на предмет влияния состава d-катионов на термическую стабильность. Использование различных d-металлов в составе катодных материалов позволяет изменять их электрохимические свойства – рабочий потенциал и удельную емкость.

Так, при увеличении доли одного из 3d-металлов вид зарядо-разрядных кривых слоистого оксида эквимольного состава (по d-элементам) NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (NFM111) также трансформируются. На гальваностатических кривых заряда слоистых оксидов (Рисунок 41) видно, что в окне потенциалов 2,9–4,0 В электрохимические отклики для всех образцов очень близки (хотя средний рабочий потенциал увеличивается в ряду NFM211 < NFM111 < NFM121), в то время как для образца с увеличенным содержанием марганца форма зарядной кривой изменяется. В начале заряда она образует плато при 2,25 В, а при

достижении 2,9 В переходит в наклонный участок. Ступень при 2,25 В $\text{NaNi}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ (NFM 112) соответствует редокс-переходу $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ [27].

Величины установленных предельных потенциалов и рассчитанные зарядные емкости приведены далее (Таблица 1).

Таблица 1 – Предельные зарядные потенциалы и емкости катодных материалов ЛИА и НИА

Катодный материал	Потенциал (отн. Me/Me^+), В	Зарядная емкость, мАч/г
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	4,3 (Li)	158
LiFePO_4	4,0 (Li)	154
$\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	4,0 (Na)	131
$\text{NaNi}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{O}_2$	4,0 (Na)	133
$\text{NaNi}_{1/4}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/4}\text{O}_2$	4,0 (Na)	133
$\text{NaNi}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$	4,0 (Na)	130
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	3,8 (Na)	120
$\text{Na}_4\text{VMn}(\text{PO}_4)_3$ 3,8В	3,8 (Na)	92
$\text{Na}_4\text{VMn}(\text{PO}_4)_3$ 4,5В	4,5 (Na)	140
$\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$	4,3 (Na)	115
$\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$	4,4 (Na)	100

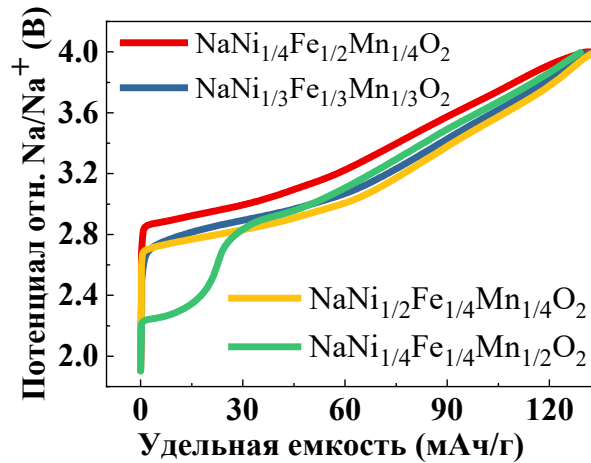


Рисунок 41 – Влияние различного содержания d-металлов на гальваностатические зарядные кривые катодного материала НИА на основе слоистых оксидов

Заряженный до 4,0 В катодный материал на основе слоистого оксида состава $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x \sim 0,55$) демонстрирует термическую стабильность, которую можно рассматривать как неудовлетворительную (относительно других катодных материалов), см. Рисунок 42б. Экзотермическая реакция разложения начинается при температуре 250 °С с максимумом при 320 °С и энергией 319 Дж/г (что в ~1,5 раза больше, чем для литиевого оксида – NMC).

Варьирование соотношения 3d-металлов в составе слоистых оксидов $\text{NaNi}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ не только приводит к изменению их электрохимических свойств (Рисунок 41), но также влияет и на термическую стабильность. Увеличение содержание железа и никеля приводит к уменьшению стабильности по сравнению с материалом с эквимольным количеством переходных металлов (NFM111), а увеличение доли марганца имеет обратный эффект (Рисунок 42, Таблица 2). Материал состава $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ ($x \sim 0,5$) начинает разлагаться при температуре 265 °С с двумя пиками при 322 °С и 417,3 °С, что на ~30 °С выше, чем для материалов с повышенным содержанием никеля и железа. Энтальпия составила 179 Дж/г, что значительно ниже, чем для материалов с другими составами. Причинами такого поведения материала с повышенным содержанием марганца могут служить несколько факторов, таких как высокая стабильность Mn^{4+} в

структуре и более низкий потенциал окисления $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ по сравнению с $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$.

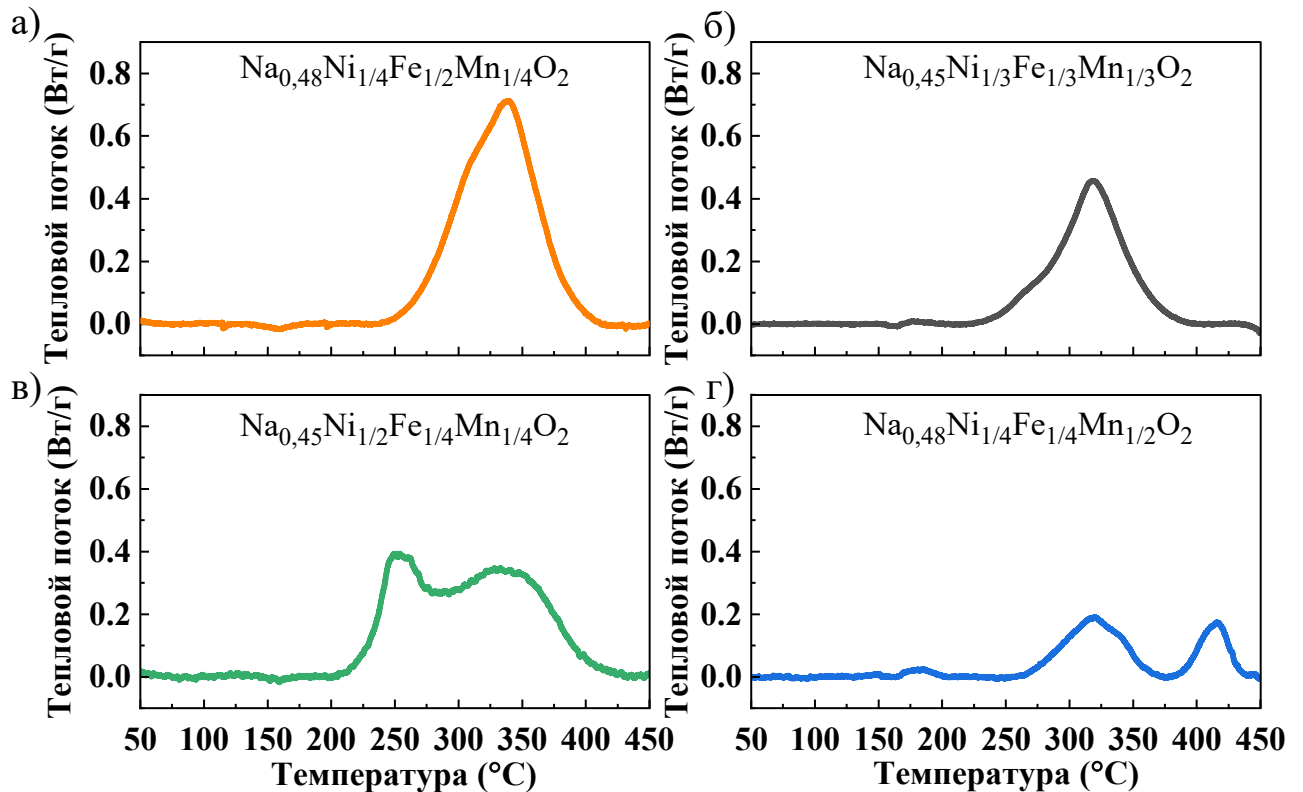


Рисунок 42 – Данные ДСК для заряженных до 4,0 В катодных материалов NFM с различным содержанием 3d-металлов

Как было показано ранее, материал NFM111 выделяет примерно в 1,5 раза больше энергии, чем литий-содержащий оксид с аналогичной структурой. Увеличение выделившейся энергии для натриевого слоистого оксида можно объяснить тем, что материал NMC при разложении образует устойчивое соединение со структурой шпинели LiM_2O_4 [8], в то время как NFM не может образовывать натрий-содержащую шпинели из-за большого радиуса Na^+ и разлагается до простых оксидов (Рисунок 43а). Наличие простых оксидов d-металлов в продуктах разложения всех материалов NFM с различным содержанием 3d-катионов было подтверждено *ex situ* ПРД (Рисунок 43б).

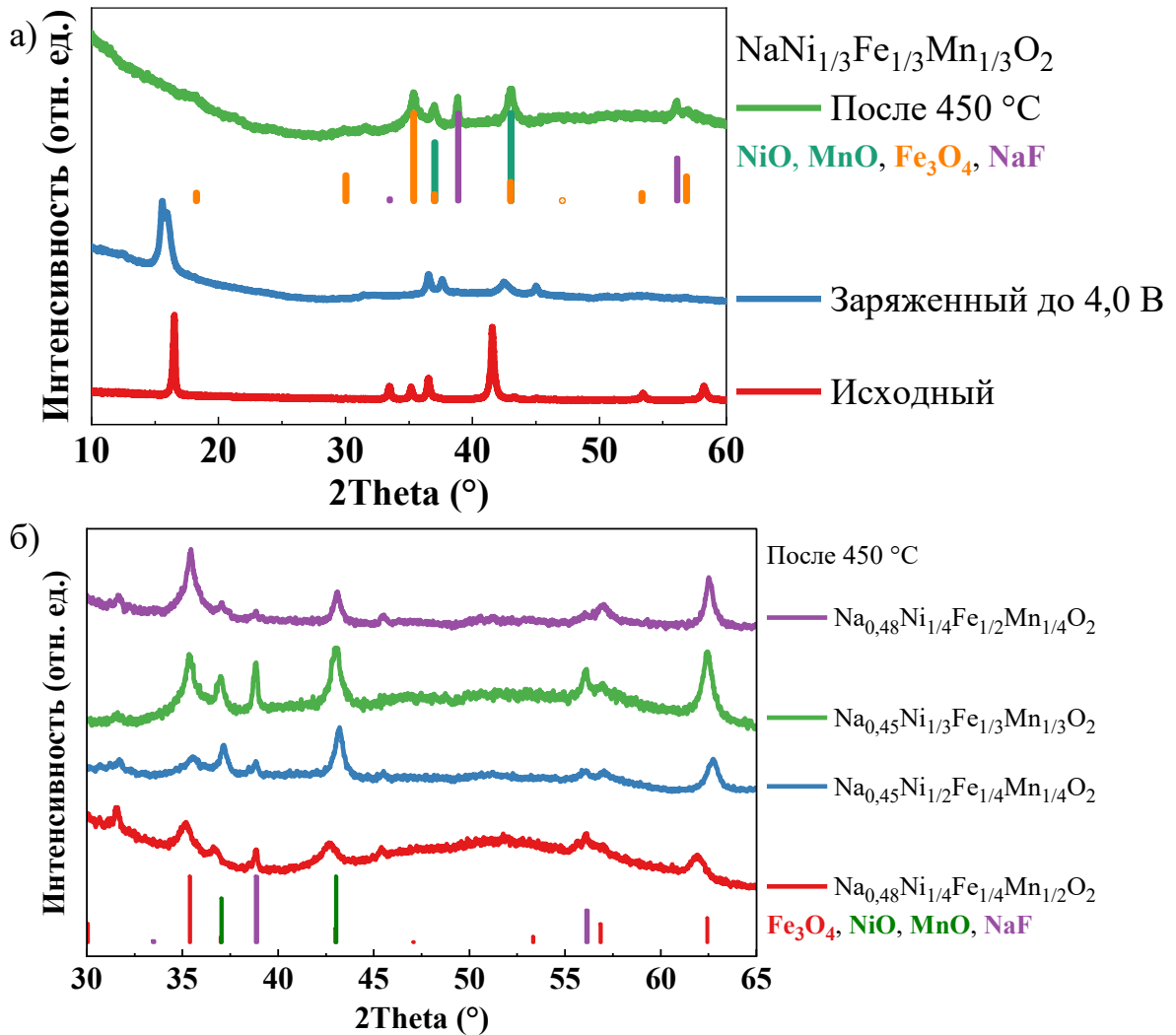


Рисунок 43 – Данные порошковой рентгеновской дифракции для а) катодного материала на основе слоистого оксида $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ и б) с различным содержанием переходных металлов

Наиболее популярный, среди исследователей натрий-ионной системы, катодный материал с фосфатной группировкой – фосфат со структурой NASICON состава $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP). Будучи заряженным до 3,8 В, этот материал имеет состав, близкий к $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$, и проявляет хорошую термическую стабильность в температурном интервале 50–345 °C (Рисунок 45). При дальнейшем нагревании образец демонстрирует экзотермический пик с максимумом при 415 °C и энергией 78 Дж/г. Таким образом, этот материал оказался стабильнее слоистых оксидов. Такое поведение, как и в случае с LFP, объясняется наличием фосфатных групп,

связывающих анионы кислорода, и октаэдрическим окружением катионов d-металлов. С другой стороны, теплота его разложения выше, чем у FePO_4

При увеличении доли замещения ванадия марганцем электрохимические свойства материала со структурой NASICON $\text{Na}_{3+x}\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ также изменяются, как это было показано ранее в публикациях [103]. В настоящей работе было проведено сравнительное исследование термической стабильности материалов $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$. Как можно видеть из зарядных кривых (Рисунок 44), при повышении потенциала выше 3,8 В для Mn-замещённого образца появляется дополнительное плато (~3,9 В), которое может соответствовать редокс-переходам $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ и/или $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ и которое, как было показано ранее [103], связано с деинтеркаляцией Na^+ из позиции Na1. В случае незамещенного фосфата натрия-ванадия эта позиция является неактивной. Наблюдаемый для $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ процесс заряда до повышенных потенциалов характеризуется большей зарядной емкостью (до 150 мАч/г) и последующей трансформацией зарядо-разрядных кривых. В связи с этим в работе были изучены материалы $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$, заряженные как до 3,8, так и до 4,5 В.

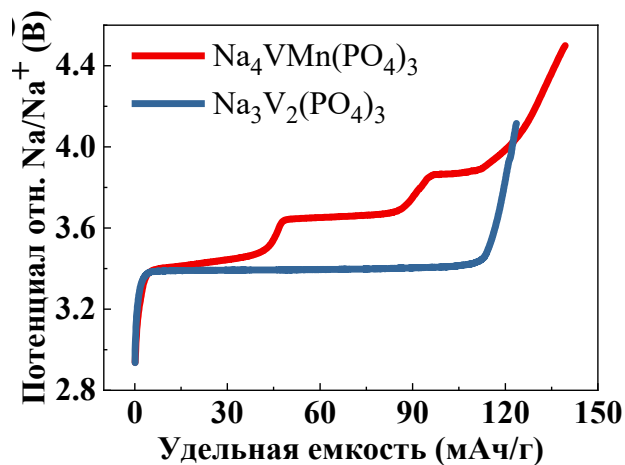


Рисунок 44 – Гальваностатические зарядные кривые катодного материала НИА со структурой NASICON в зависимости от состава

Замещение ванадия марганцем в материале со структурой NASICON приводит к изменению его электрохимических (Рисунок 44) и термических (Рисунок 45, Таблица 2) свойств. Наличие марганца в составе катодного материала,

в отличие от оксидной системы, приводит к уменьшению термической стабильности фосфата. Материал состава $\text{Na}_4\text{VMn}(\text{PO}_4)_3$ в заряженном виде (состав заряженных образцов соответствует – $\text{Na}_{2-x}\text{VMn}(\text{PO}_4)_3$ при 3,8 В и – $\text{Na}_{1-x}\text{VMn}(\text{PO}_4)_3$ при 4,5 В) начинает экзотермически разлагаться на $\sim 100^\circ\text{C}$ ниже по сравнению с материалом состава $\text{Na}_1\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($248,8^\circ\text{C} < 347,4^\circ\text{C}$). Также стоит отметить, что заряд до 4,5 В приводит к увеличению выделяемой энергии для всех материалов независимо от состава, что в случае $\text{Na}_{3-x}\text{V}(\text{PO}_4)_3$ может свидетельствовать об образовании более реакционно-способной твердой фазы продукта разложения электролита (CEI), а для $\text{Na}_{4-x}\text{VMn}(\text{PO}_4)_3$ – также о меньшей стабильности фазы с обедненной натрием позицией Na1.

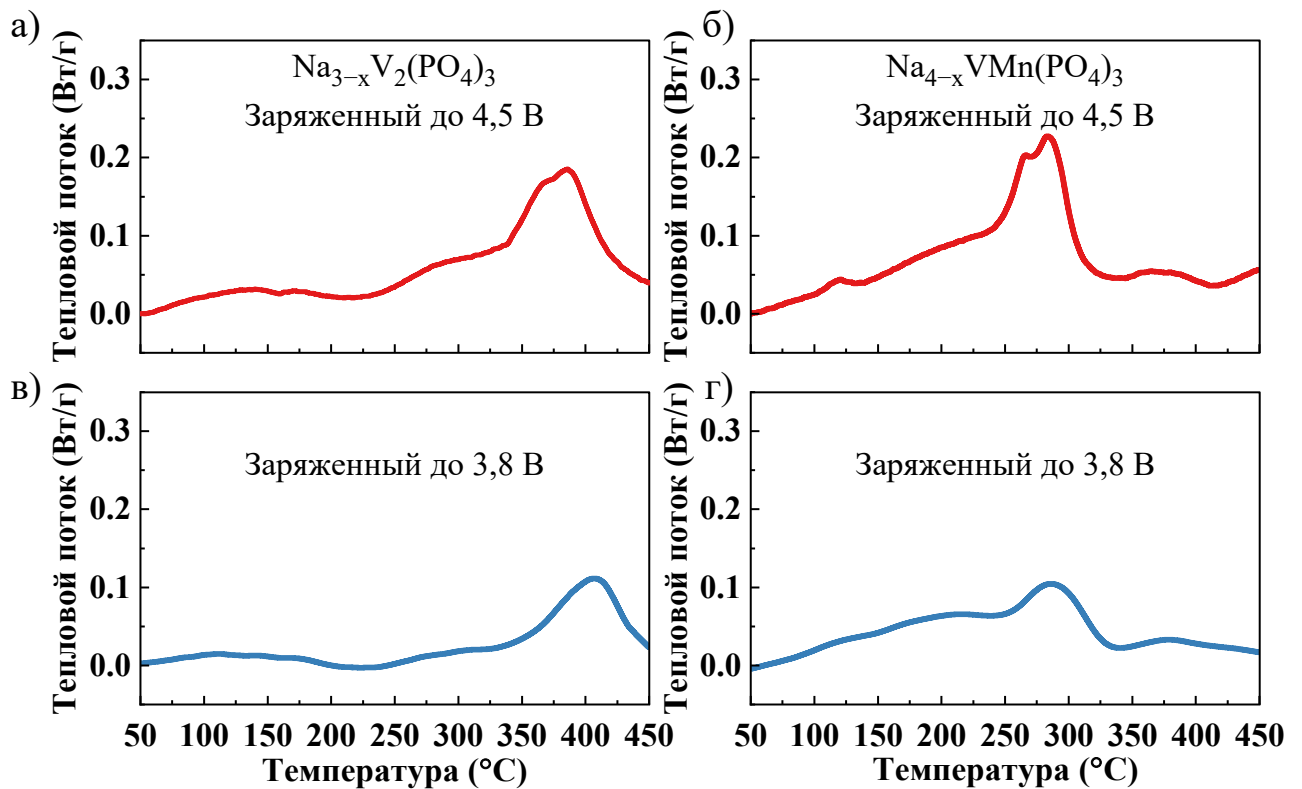


Рисунок 45 – Данные ДСК для заряженных до 3,8 В и 4,5 В катодных материалов со структурой NASICON с различным содержанием марганца и ванадия

Ex situ порошковая рентгеновская дифракция заряженного до 3,8 В материала со структурой NASICON после термоаналитических исследований показала присутствие единственной кристаллической фазы с параметрами элементарной ячейки $a = 8,590(7) \text{ \AA}$, $c = 22,08(3) \text{ \AA}$, $V = 1411,0(1) \text{ \AA}^3$ (Рисунок 46). При этом

исходный $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ имеет параметры $a = 8,7307(2) \text{ \AA}$, $c = 21,8203(7) \text{ \AA}$, $V = 1440,42(7) \text{ \AA}^3$, а заряженный $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ ($a = 8,427(2) \text{ \AA}$, $c = 21,481(4) \text{ \AA}$, $V = 1321,0(6) \text{ \AA}^3$). Таким образом, параметр c образца после испытаний близок к параметру c исходной фазы, а параметр a имеет промежуточное значение; при этом профиль дифрактограммы скорее соответствует заряженному материалу. Определить однозначно, какие именно структурные изменения ответственны за такую трансформацию параметров элементарной ячейки, на сегодняшний день невозможно, т.к. это требует более детального структурного анализа (синхротронная дифракция, просвечивающая электронная микроскопия и т.д.). Наиболее вероятно, выделение энергии в температурном диапазоне $350 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$ (Рисунок 45) происходит за счет фазового перехода, связанного с восстановлением V^{4+} в $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ до V^{3+} , а также частичным разложением фазы продуктов и/или реакции материала наполнителя PVdF с поверхностью материала.

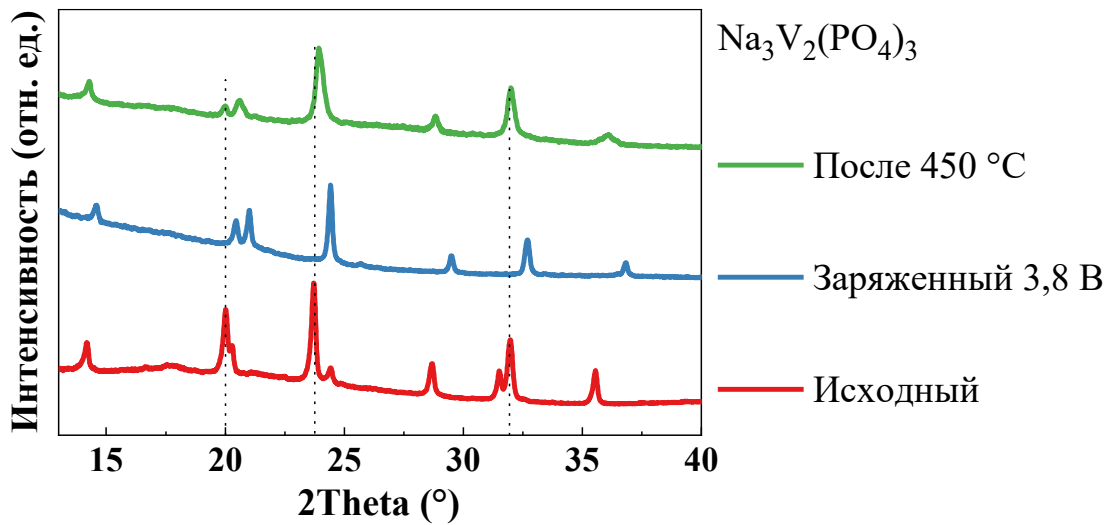


Рисунок 46 – Данные порошковой рентгеновской дифракции для катодного материала на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

В то же время замещенный до соотношения $\text{V}:\text{Mn} = 1:1$ образец NVMP после экспериментов ДСК сильно аморфизуется, что затрудняет определение основных кристаллических фаз получившегося продукта (Рисунок 47).

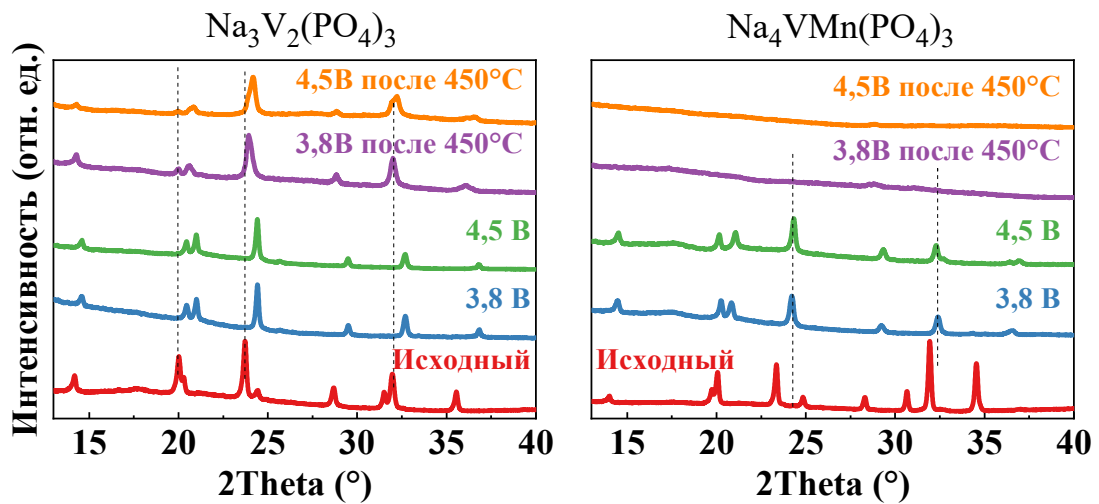


Рисунок 47 – Данные порошковой рентгеновской дифракции для катодных материалов со структурой NASICON с различным содержанием Mn

Данные *in situ* высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции (ВТПРД) катодных материалов со структурой NASICON с различным содержанием марганца, заряженных до различных потенциалов (3,8 В и 4,5 В отн. Na/Na⁺), представлены ниже (Рисунок 48). Электроды заряженного незамещенного материала (NaV₂(PO₄)₃) демонстрируют высокую термическую стабильность, о чем можно судить по отсутствию дополнительных рефлексов других фаз. Однако для образца, заряженного до 3,8 В, можно наблюдать появление рефлексов незаряженной фазы Na₃V₂(PO₄)₃ в температурном диапазоне 400 – 450 °С, что соответствует пику экзотермической реакции на кривых ДСК (Рисунок 45). Это может свидетельствовать о неполном заряде материала при ограничении потенциала в 3,8 В; при повышении температуры происходит укрупнение доменов той части материала, которая осталась в исходном состоянии.

В случае марганец-замещенных образцов *in situ* ВТПРД демонстрирует совершенно другие результаты. Для заряженных Na_{4-x}VMn(PO₄)₃ процесс разложения начинается при температуре 150 – 200 °С, что соответствует пикам экзотермических реакций на кривых ДСК (Рисунок 45). Как говорилось выше, процесс разложения сопровождается сильной аморфизацией, что затрудняет дальнейший анализ продуктов разложения.

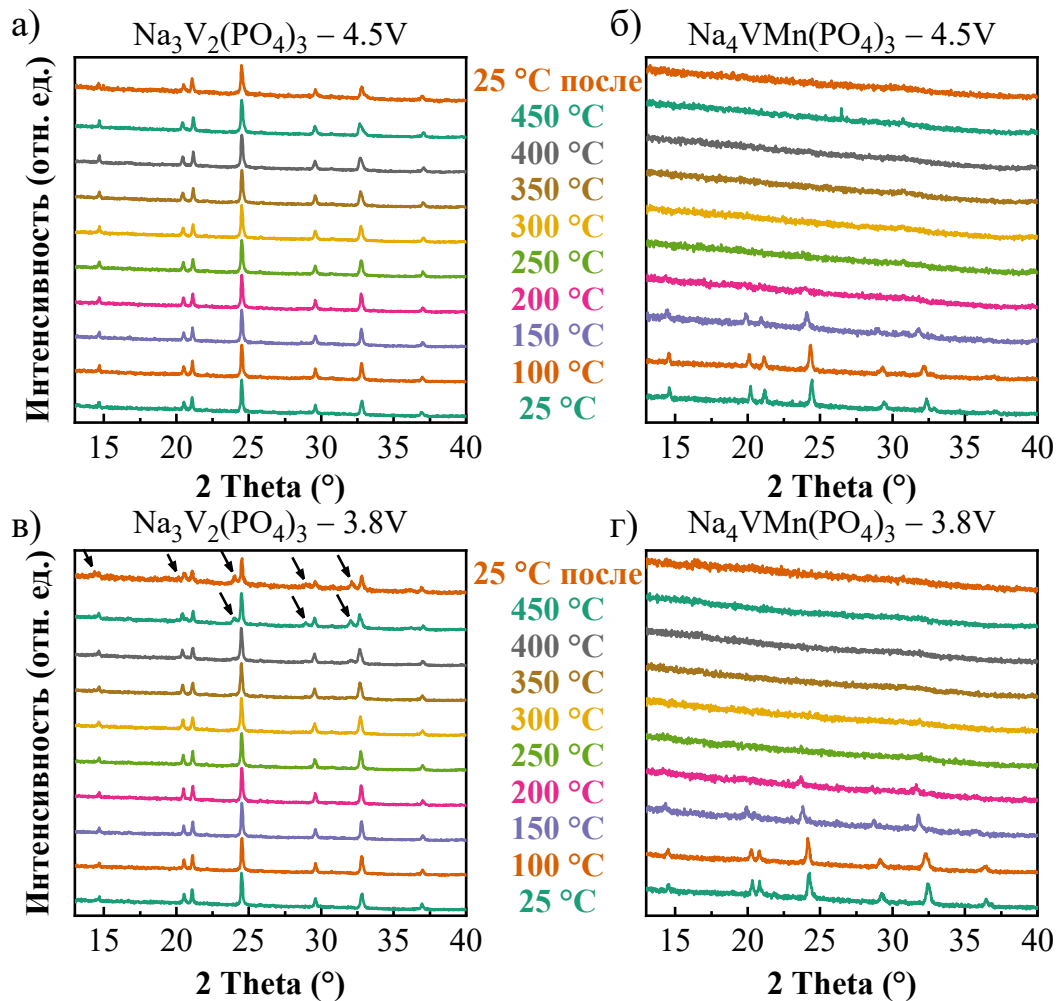


Рисунок 48 – Данные *in situ* ВТПРД заряженных, до различных потенциалов (3,8 В в) и г), 4,5 В а) и б)), катодных материалов со структурой NASICON с различным содержанием Mn (стрелкой отмечена фаза $\text{Na}_{3-x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)

Другой полианионный катодный материал для натрий-ионной системы – $\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ – проявляет хорошую термическую стабильность в заряженном виде (Рисунок 49). Величина экзотермического эффекта разложения $\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ (111 Дж/г) близка к аналогичному показателю для $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, однако температура пика разложения ниже – 220 °C, а сам процесс «растянут» до 390 °C.

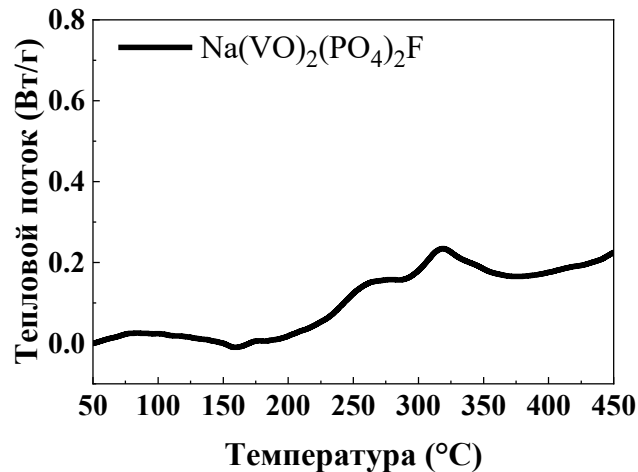


Рисунок 49 – Данные ДСК для заряженного до 4,3 В катодного материала NVOPF

По данным *ex situ* ПРД (Рисунок 50) после термоаналитических исследований заряженного электрода $\text{Na}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ разлагается с образованием исходного фторидофосфата $\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$, как и в случае с материалом со структурой NASICON, но с признаками значительной аморфизации, которая может быть связана с образованием аморфной фазы, не содержащей натрия. Параметры образца после нагрева и охлаждения ($a \approx 9,05 \text{ \AA}$, $c \approx 10,74 \text{ \AA}$, $V \approx 879,6 \text{ \AA}^3$) близки к параметрам исходного $\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ ($a = 9,0310(5) \text{ \AA}$, $c = 10,6369(8) \text{ \AA}$, $V = 867,53(6) \text{ \AA}^3$), при этом заряженный $\text{Na}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ имеет параметры $a = 8,8129(3) \text{ \AA}$, $c = 10,8886(8) \text{ \AA}$, $V = 845,51(8) \text{ \AA}^3$.

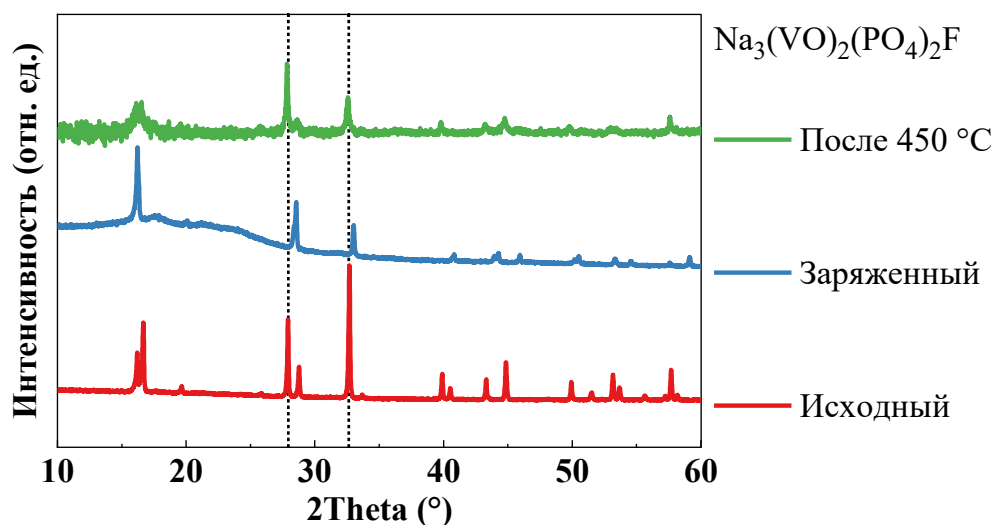


Рисунок 50 – Данные порошковой рентгеновской дифракции для катодного материала на основе $\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$

Наиболее перспективным катодным материалом для натрий-ионных аккумуляторов с точки зрения безопасности является β - NaVP_2O_7 , который демонстрирует отличные результаты термической стабильности (Рисунок 51): выделение тепла не происходит во всем измеряемом температурном диапазоне 50–450 °С. Поведение этого материала можно объяснить высокой стабильностью структуры β - VP_2O_7 в заряженном виде. В целом, пирофосфаты обладают большей термической устойчивостью, чем фосфаты, зачастую являясь продуктами термического разложения последних (как, например, в случае LFP, Таблица 2). Таким образом, β - NaVP_2O_7 можно считать хорошим кандидатом на роль катода для крупномасштабных систем накопителей энергии на основе натрий-ионных аккумуляторов, где высокая плотность энергии и безопасность являются ключевыми параметрами.

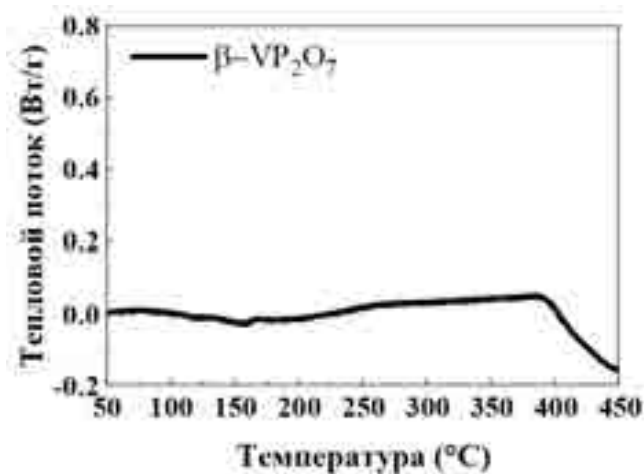


Рисунок 51 – Данные ДСК для заряженного до 4,4 В катодного материала NVPO

По данным *ex situ* ПРД, пирофосфат ванадия сохраняет свою структуру в заряженном виде после ДСК эксперимента, хотя и для этого материала характерна частичная аморфизация (Рисунок 52).

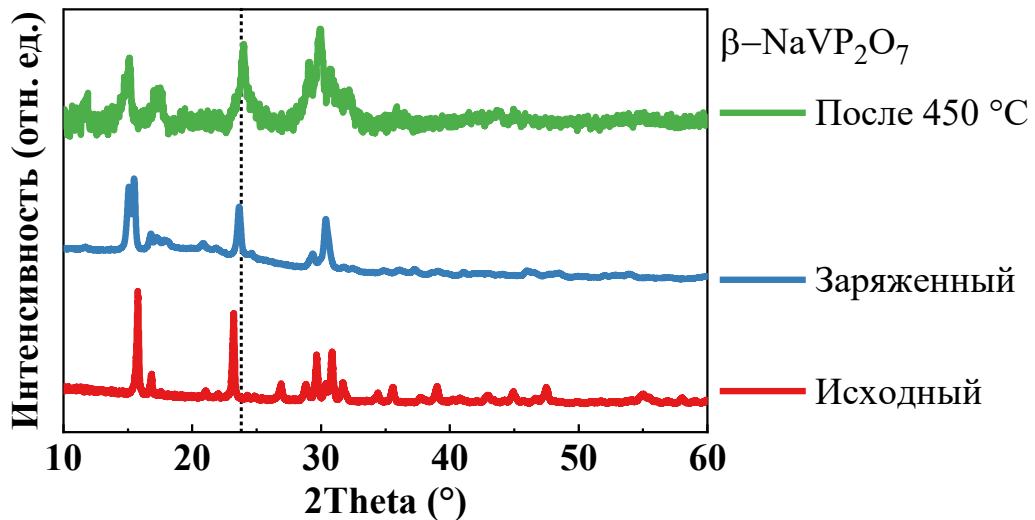


Рисунок 52 – Данные порошковой рентгеновской дифракции для катодного материала на основе $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$

Все величины температур начала экзотермических процессов катодных материалов и их максимумов, а также выделившаяся теплота, рассчитаны с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus и представлены ниже (Таблица 2). Последний столбец содержит результаты фазового анализа, полученные с помощью *ex situ* порошковой рентгеновской дифракции. Следует отметить, что в некоторых случаях наблюдалась значительная аморфизация электродной массы, что, в свою очередь, затрудняло фазовый анализ образцов. В некоторых случаях мы не наблюдали появление новых фаз, хотя наличие экзотермического процесса было обнаружено с помощью метода ДСК.

Таблица 2 – ДСК данные и основной состав фаз катодных материалов после ДСК

Катодный материал в исходном виде	Температура начала, °C	Температура пика, °C	Тепловой эффект, Дж/г	Основные фазы (<i>ex situ</i> ПРД)
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	230	252	187	Шпинель – LiM_2O_4
	310	329		
LiFePO_4	342	384	50	$\text{Fe}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$, $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$
$\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	238	319	319	NiO , Fe_3O_4 , MnO , NaF
$\text{NaNi}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{O}_2$	229	254	584	NiO , Fe_3O_4 , MnO , NaF
		353		

Продолжение таблицы 2

$\text{NaNi}_{1/4}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/4}\text{O}_2$	269	340	620	NiO, Fe ₃ O ₄ , MnO, NaF
$\text{NaNi}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$	265	323	179	NiO, Fe ₃ O ₄ , MnO, NaF
		417		
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 3,8B	347	415	78	$\text{Na}_{3-x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 4,5B	337	386	151	$\text{Na}_{3-x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$
$\text{Na}_4\text{VMn}(\text{PO}_4)_3$ 3,8B	249	291	94	–
$\text{Na}_4\text{VMn}(\text{PO}_4)_3$ 4,5B	249	267	197	–
		283		
$\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$	219	317	111	$\text{Na}_{3-x}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$
$\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$	–	–	–	$\beta\text{-VP}_2\text{O}_7$

5.2 Термическая стабильность анодных материалов МИА

Все анодные материалы для литий–ионных и натрий–ионных аккумуляторов были заряжены до соответствующих потенциалов в полуячейке со щелочным металлом на противоэлектрод. Кривые гальваностатического заряда анодных материалов для литий–ионных и натрий–ионных аккумуляторов представлены на Рисунке 53. Стоит отметить, что для $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ в течение первого цикла заряда–разряда наблюдается около 25 % необратимой емкости. Поскольку формирование границы раздела твердого электролита (SEI) при рабочем потенциале $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ протекает крайне незначительно, эту необратимую емкость можно отнести к необратимому фазовому переходу. Как было показано ранее [104], при первом литировании происходит необратимый двухфазный переход между исходной орторомбической фазой (O) и новой орторомбической фазой (O'). Изучение термической стабильности проводилось для электрода, извлеченного из ячейки после второго заряда.

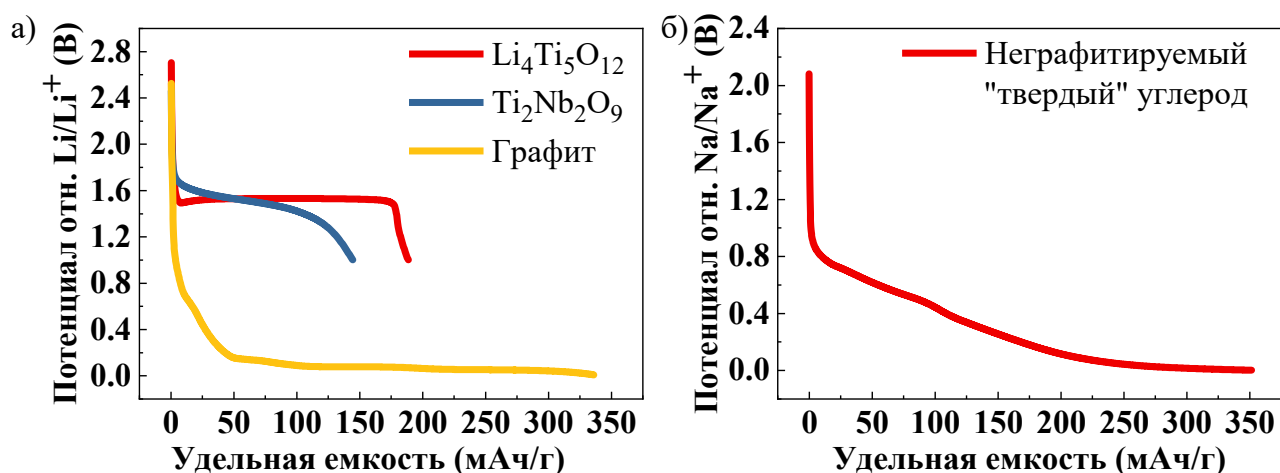


Рисунок 53 – Гальваностатические зарядные кривые для а) анодных материалов ЛИА и б) углеродного анодного материала НИА

Величины установленных предельных потенциалов и рассчитанные зарядные емкости приведены ниже (Таблица 3).

Таблица 3 – Предельные зарядные потенциалы и емкости анодных материалов ЛИА и НИА

Анодный материал	Графит	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Ti ₂ Nb ₂ O ₉	«Твердый» углерод
Потенциал (отн. Me/Me ⁺), В	0,01 (Li)	1,0 (Li)	1,0 (Li)	0,01 (Na)
Зарядная емкость, мАч/г	336	189	145	350

Графит – основной коммерческий анодный материал для литий–ионных аккумуляторов. Данный материал в литированном состоянии (состав близок к LiC₆) показывает низкую термическую стабильность (Рисунок 54). При температуре около 300 °С наблюдается сильный экзотермический эффект (энтальпия 449 Дж/г), что соответствует литературным данным [72]. Наблюдаемую картину можно объяснить разложением Li_xC₆, сопровождающимся реакцией взаимодействия с материалом наполнителя PVdF.

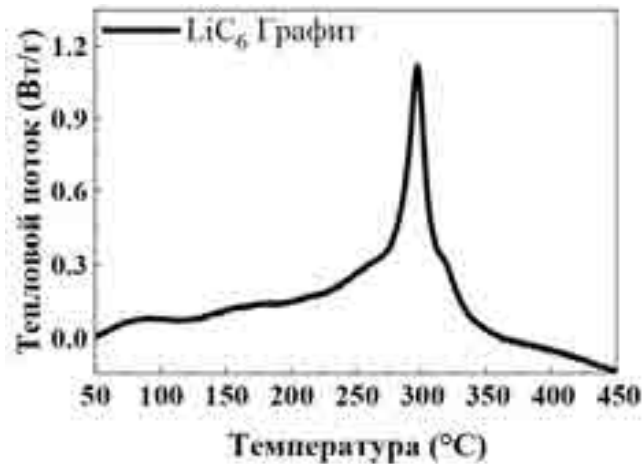


Рисунок 54 – Данные ДСК для заряженного до 0,01 В анодного материала графита

По данным *ex situ* ПРД после ДСК эксперимента было обнаружено, что основным продуктом разложения литированного анодного материала является нелитированный (исходный) графит (Рисунок 55 Таблица 4). Межплоскостное расстояние образца после нагрева и охлаждения $d = 3,384$ нм близко к исходному графиту ($d = 3,368$ нм), литированный графит имеет межплоскостное расстояние $d = 3,706$ нм. Небольшое увеличение межплоскостного расстояния образца после термоаналитических исследований может свидетельствовать о частичном присутствии остаточного лития в межслоевом пространстве графита.

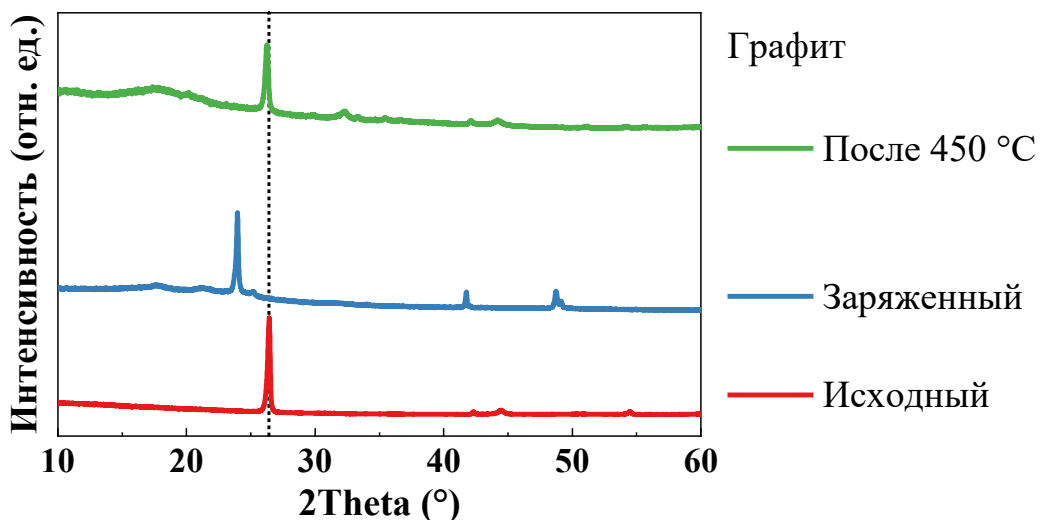


Рисунок 55 – Данные порошковой рентгеновской дифракции для анодного материала графит

Литий–титановая шпинель $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, которая используется в качестве замены графита для создания высокомоощных и безопасных ЛИА, в литированном состоянии имеет состав $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и структуру каменной соли. При нагревании заряженный материал проявляет отличную термическую стабильность (Рисунок 56) вплоть до температуры 350 °С. Дальнейшее нагревание приводит к появлению экзотермического сигнала на кривой ДСК при температуре 381 °С; удельная теплота этого процесса значительно ниже (53 Дж/г), чем у графита.

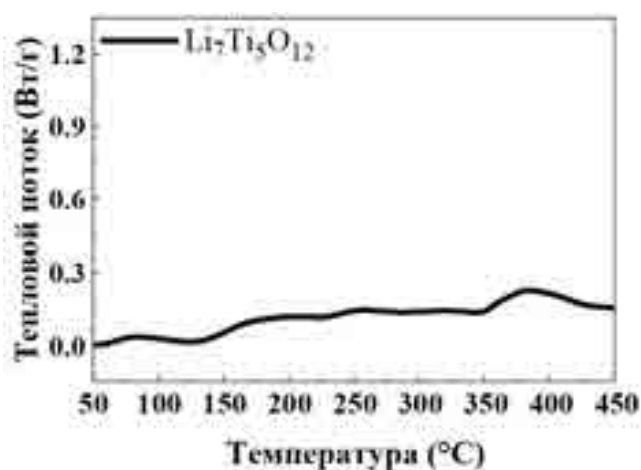


Рисунок 56 – Данные ДСК для заряженного до 1,0 В анодного материала LTO

Ex situ порошковая рентгеновская дифракция заряженного до 1,0 В материала литий титановой шпинели – $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) – после ДСК показала, что основной фазой является титанат лития состава $\text{Li}_{7-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Рисунок 57). Параметр кристаллической решетки образца после нагрева и охлаждения ($a = 8,352(2)$ Å) близок к параметру литированного LTO ($\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) $a = 8,352(1)$ Å, при этом исходный титанат имеет параметр $a = 8,3510(5)$ Å. Крайне малое изменение объема литий–титановой шпинели при (де)литировании является одним из ее преимуществ («zero-strain material»), но в то же время не дает возможности на основании данных ПРД определить какому именно составу соответствует образец после термоаналитического эксперимента.

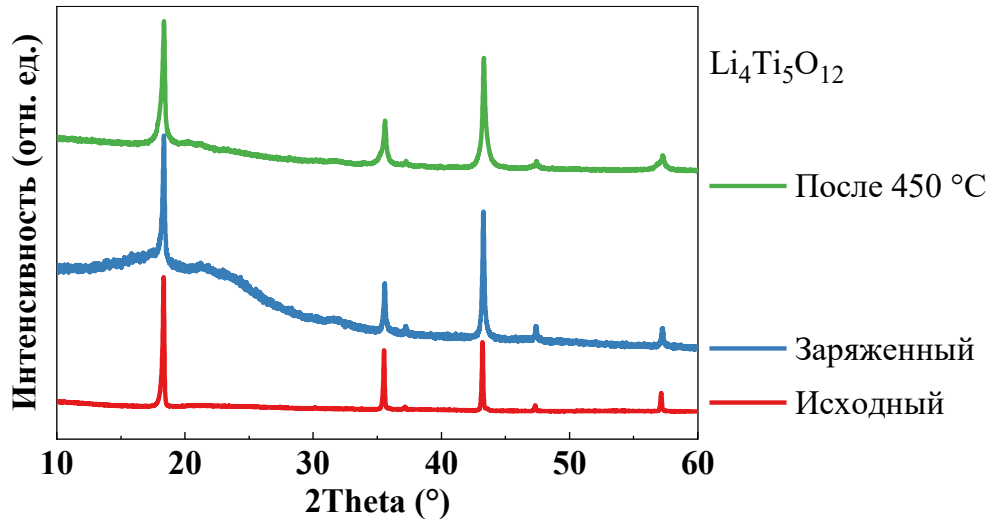


Рисунок 57 – Данные порошковой рентгеновской дифракции для анодного материала на основе литий–титановой шпинели

Поведение литированного титано–ниобата – $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ – дополнительно подтверждает тот факт, что анодные материалы на основе оксидов титана являются безопасной альтернативой углеродным анодным материалам. Перспективный анодный материал $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, который рассматривается в качестве альтернативы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, демонстрирует отличные результаты термической стабильности (Рисунок 58): значительного выделения тепла не происходит во всем измеряемом температурном диапазоне 50–450 °C.

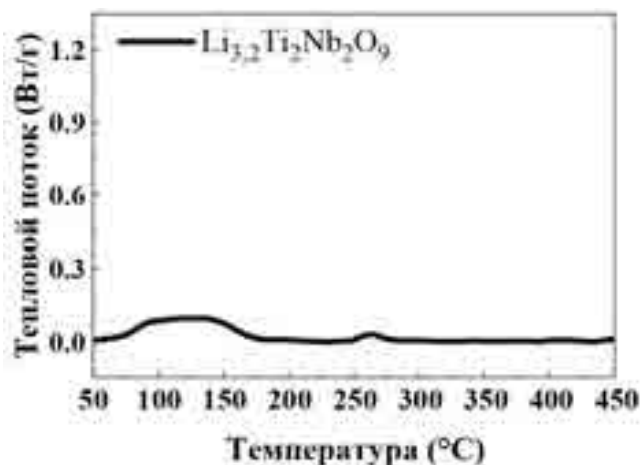


Рисунок 58 – Данные ДСК для заряженного до 1,0 В анодного материала TNO

Несмотря на отсутствие экзотермических процессов, по данным *ex situ* ПРД, данный материал после нагрева только частично сохраняет свою литированную фазу, образуя фазу близкую к исходной $Ti_2Nb_2O_9$ (Рисунок 59).

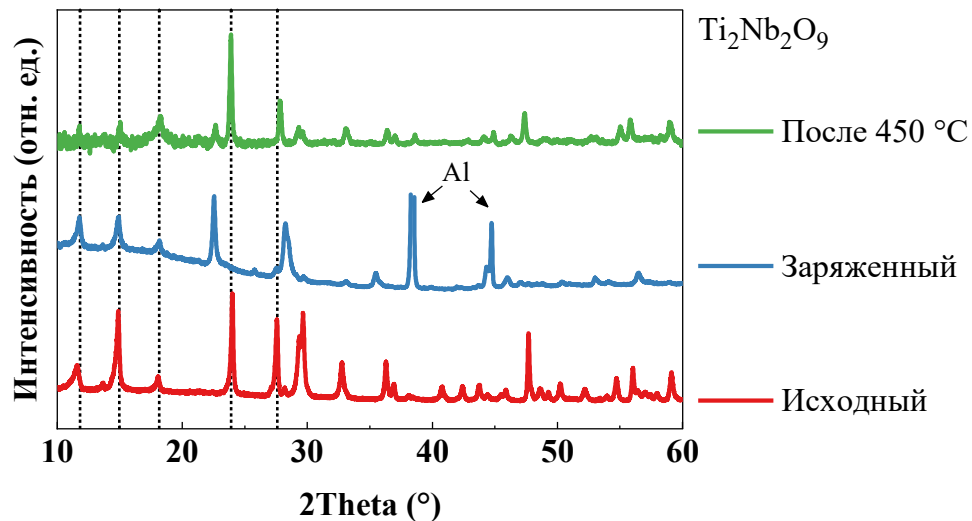


Рисунок 59 – Данные порошковой рентгеновской дифракции для анодного материала на основе оксида титана–ниобия

В случае НИА практически безальтернативным кандидатом на роль анодного материала является неграфитируемый, или «твердый», углерод. ДСК кривая электрода на основе этого материала в заряженном (натрированном) состоянии содержит два пика (Рисунок 60), первый при температуре 180 °С, второй при 290 °С, с общей энергией 610 Дж/г. Первый, вероятно, свидетельствует о реакции разложения/взаимодействия твердой пленки продуктов разложения электролита (SEI) с полимерным материалом наполнителя PVdF, тогда как второй пик может свидетельствовать о разложении самого анодного материала. Температура пика разложения натрированного «твердого» углерода ниже, чем для литированного графита, что соответствует литературным данным [105]. Суммарный экзотермический эффект (610 Дж/г), в свою очередь, больше, чем для LiC_6 (449 Дж/г), что свидетельствует о том, что в натрированном виде неграфитируемый углерод уступает графиту в плане термической стабильности и безопасности. Однако, следует отметить, то, что процесс разложения натрированного неграфитируемого углерода «растянут» вдоль оси температуры, что в свою

очередь, в случае теплового разгона может позволить аккумулятору рассеять выделяющееся тепло.

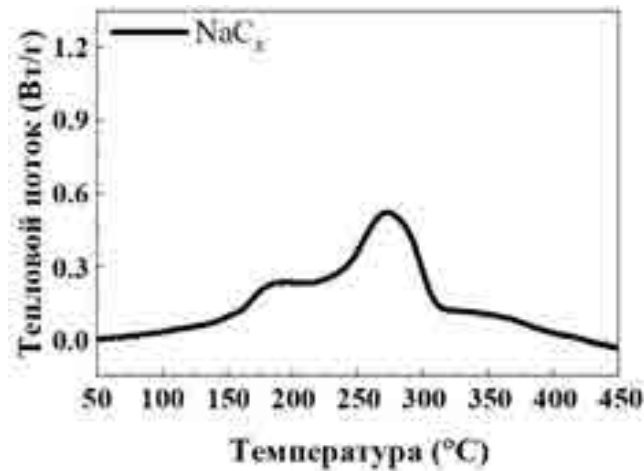


Рисунок 60 – Данные ДСК для заряженного до 0,01 В в натриевой полуячейке анодного материала неграфитируемого углерода (hard carbon)

Главным кристаллическим продуктом разложения натрированного неграфитируемого углерода, по данным *ex situ* порошковой рентгеновской дифракции, является фторид натрия (Рисунок 61), который, очевидно, образуется за счет реакции взаимодействия материала связующего PVdF с внедренным натрием.

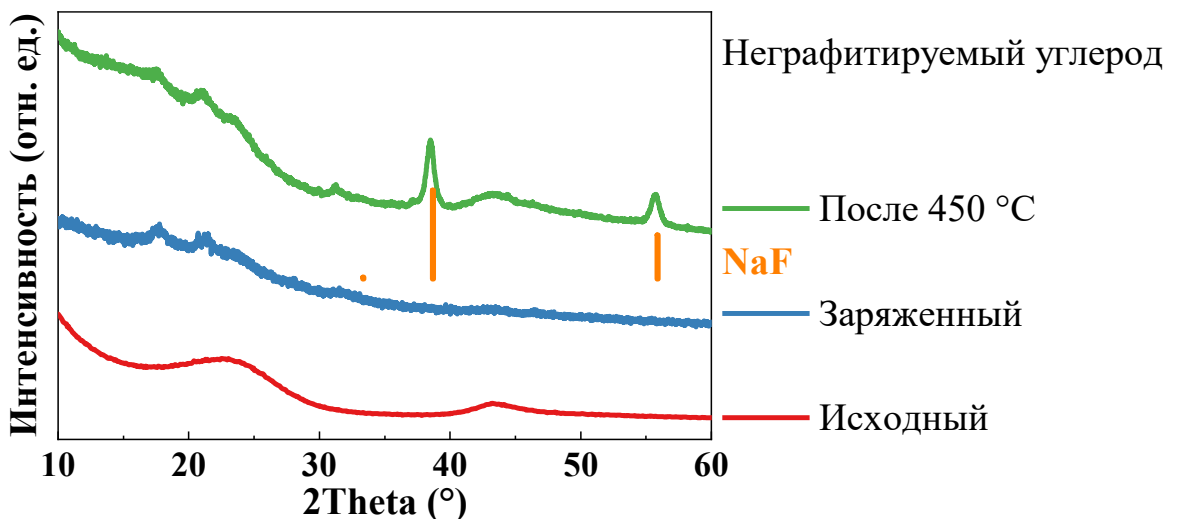


Рисунок 61 – Данные порошковой рентгеновской дифракции для анодного материала на основе неграфитируемого углерода

Все величины температур начала экзотермических процессов для анодных материалов и их максимумов, а также выделившаяся теплота представлены ниже (Таблица 4). Последний столбец содержит результаты фазового анализа, полученные с помощью *ex situ* порошковой рентгеновской дифракции.

Таблица 4 – ДСК данные и основной состав фаз анодных материалов после ДСК

Анодные материалы в исходном виде	Температура начала, °С	Температура пика, °С	Тепловой эффект, Дж/г	Основные фазы (<i>ex situ</i> ПРД)
Графит	220	297	449	Графит
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	345	380	53	Li _{7-x} Ti ₅ O ₁₂
Ti ₂ Nb ₂ O ₉	–	–	–	Li _x Ti ₂ Nb ₂ O ₉
Неграфитируемый «твердый» углерод	150	180, 290	610	NaF

5.3 Термическая стабильность электролитов МИА

В работе были исследованы температуры и величины тепловых эффектов разложения электролитов ЛИА и НИА, а также комбинаций «электрод–электролит», что позволяет получать более приближенную к реальной ситуации картину. Мы изучили термическую устойчивость нескольких растворов, варьируя такие параметры, как а) тип соли, б) состав растворителя и в) концентрацию соли.

Термическая стабильность электролитов на основе гексафторфосфата лития (LiPF₆) для литий–ионных достаточно хорошо изучена в предыдущих исследованиях, описанных в литературе. Как видно из кривых ДСК (Рисунок 62), стандартный (коммерческий) электролит ЛИА имеет характерную S–образную форму (Рисунок 23 и Рисунок 24) с эндотермическим эффектом разложения сольвата LiPF₆ с последующей экзотермической реакцией взаимодействия PF₅ с компонентами растворителя [81]. Увеличение концентрации соли до 3М ухудшает термическую стабильность электролита – температура разложения снижается с 258 °С до 230 °С.

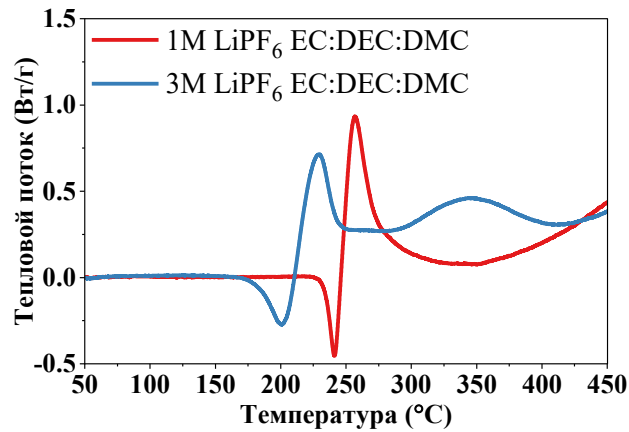


Рисунок 62 – ДСК кривые для электролитов на основе LiPF₆ в смеси растворителей EC:DEC:DMC (1:1:1 об.) в зависимости от концентрации соли

На кривых ДСК (Рисунок 63) для электролитов НИА на основе раствора гексафторфосфата натрия в смеси EC:DEC(1:1 об.) можно наблюдать влияние концентрации соли на их термическую стабильность. Было установлено, что при повышении концентрации соли NaPF₆ термическая стабильность электролита уменьшается. При увеличении концентрации до 2 моль/л (2М) температура начала разложения снижается с 274,3 °С до 257,6 °С, а экзотермический эффект увеличивается до 280,6 Дж/г. Дальнейшее увеличение концентрации до 3 моль/л (3М) не приводит к существенному изменению температуры начала процесса разложения, в то время как энтальпия уменьшается до 246,5 Дж/г. Данное снижение выделившейся энергии для 3М электролита может быть связано с изменением количества и структуры сольватных комплексов, которое наблюдается для высококонцентрированных растворов [106–108].

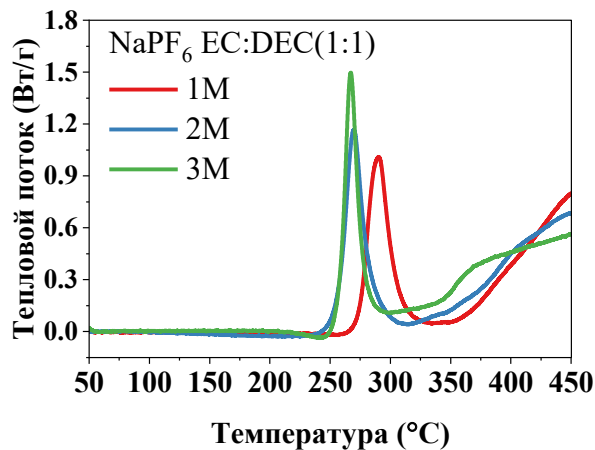


Рисунок 63 – ДСК кривые для электролитов на основе NaPF₆ в смеси EC:DEC(1:1 об.) в зависимости от концентрации

В аналогичном эксперименте (Рисунок 64), но с другим растворителем – РС, проведено исследование влияния концентрации соли на термическую стабильность электролита. Было установлено, что при повышении концентрации соли NaPF_6 термическая стабильность электролита также уменьшается. При увеличении концентрации до 3 моль/л (3М) температура начала разложения снижается с 300,6 °С до 282,9 °С, но в это же время уменьшается тепловой эффект – с 476,3 Дж/г до 400,8 Дж/г, что, вероятно, соответствует изложенному выше предположению о наличии разнонаправленных тенденций при повышении концентрации соли. Дальнейшее увеличение концентрации не привело к полному растворению соли, а полученный насыщенный раствор с концентрацией >3 моль/л (>3М), начинает разложение всего на 3 °С раньше, чем 3М, а энтальпия при этом уменьшается на ~67 Дж/г до 334 Дж/г.

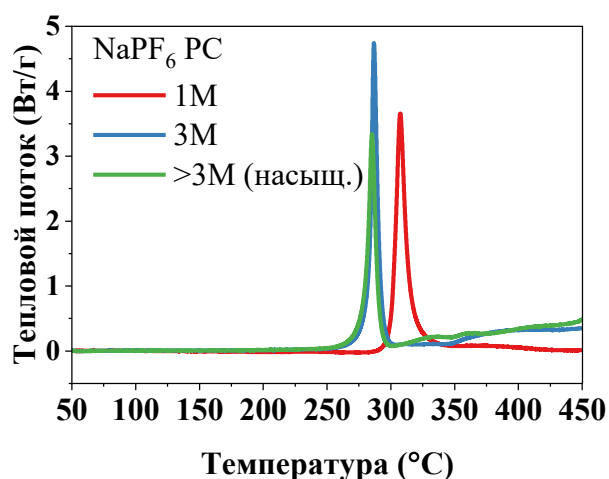


Рисунок 64 – ДСК кривые для электролитов на основе NaPF_6 в РС в зависимости от концентрации

Из кривых ДСК (Рисунок 65) можно увидеть влияние состава растворителя на термическую стабильность натриевого электролита (в качестве растворителей использовали смеси РС:FEC, ЕС:DEC, ЕС:РС в соотношении 1:1 об. %, а также чистый РС; в качестве соли выступал NaPF_6). Так, электролит на основе РС можно рассматривать как один из наиболее термически стабильных – он имеет наибольшую температуру разложения (300,6 °С), но выделяет при этом достаточно высокую теплоту (476,3 Дж/г). Наименее устойчивым является электролит на

основе смеси PC:FEC – температура разложения составляет 232,1 °С, а тепловой эффект равен 714 Дж/г. Низкая термическая стабильность электролитов на основе смеси PC:FEC может быть связана с тем, что избыток FEC склонен к дефторированию в присутствии PF_5 – эта реакция может генерировать различные сильные кислоты (H_3OPF_6 , HPO_2F_2 , $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$, H_3PO_4) [109]. Электролиты на основе смесей EC:DEC, EC:PC обладают средней стабильностью относительно других электролитов (температура начала процесса разложения – 274,3 °С и 278,7 °С, тепловой эффект – 268,1 Дж/г, 458,8 Дж/г для EC:DEC, EC:PC соответственно). Термическая стабильность электролитов хорошо коррелирует с термической стабильностью чистых растворителей без добавления соли (Рисунок 65б). Следует отметить, то что электролиты, имеющие в своем составе растворитель DEC, имеют два экзотермических процесса – разложение при 275–325 °С и после 350 °С, что видно также из предыдущих экспериментов (Рисунок 63).

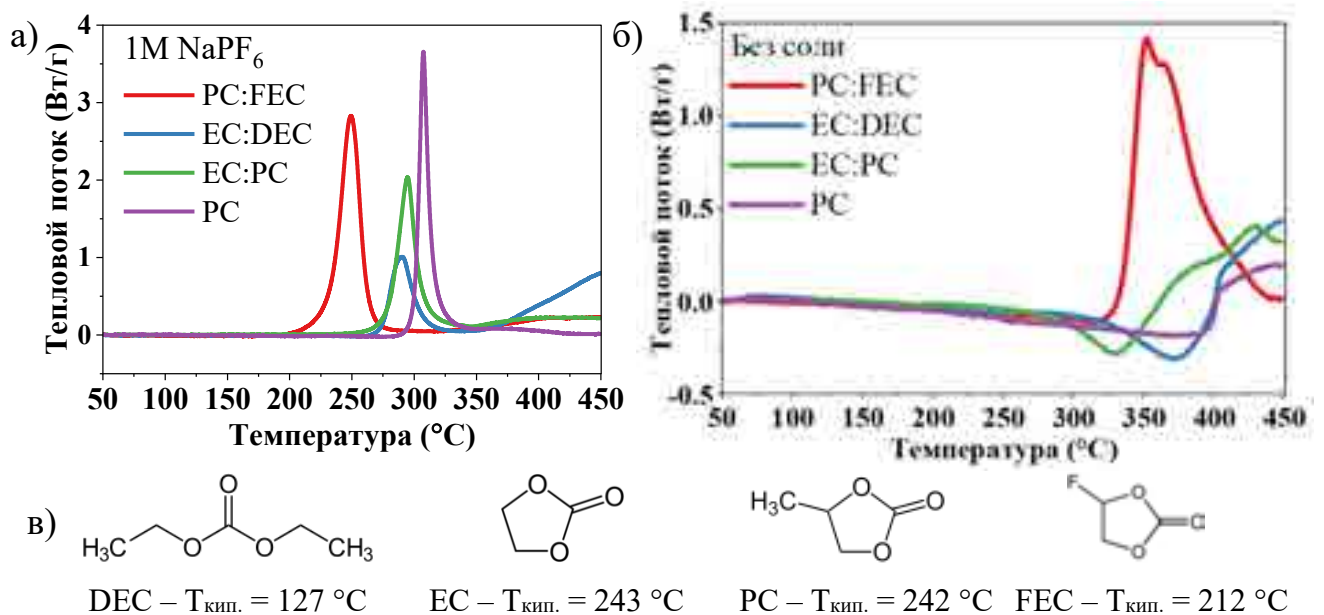


Рисунок 65 – ДСК кривые: а) для электролитов на основе 1M NaPF_6 в зависимости от состава растворителя, б) для чистых растворителей и в) структурные формулы растворителей и их температуры кипения

Результаты исследования влияния состава соли на термическую стабильность электролита представлены ниже (Рисунок 66). В качестве солей мы

использовали NaPF_6 и NaClO_4 , растворенные в PC. Как было показано ранее (Рисунок 65а), электролит 1М NaPF_6 в PC является наиболее термически стабильным – имеет наибольшую температуру разложения $300,6\text{ }^\circ\text{C}$. Использование в качестве соли перхлората натрия (NaClO_4) снижает термическую устойчивость электролита из-за сильных окислительных свойств этой соли: температура разложения снижается до $279,5\text{ }^\circ\text{C}$, а тепловой эффект возрастает до $629,1\text{ Дж/г}$.

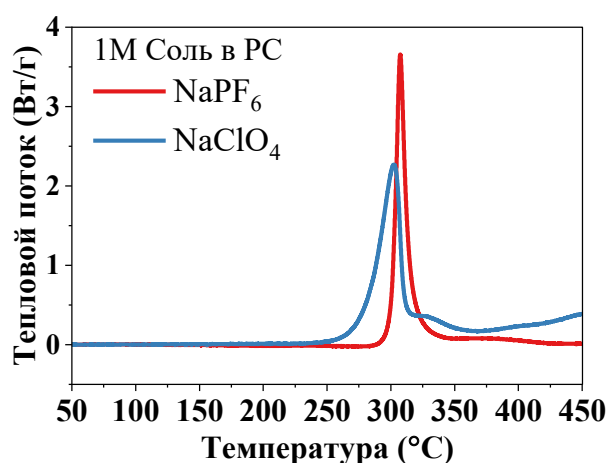


Рисунок 66 – ДСК кривые для электролитов на основе PC в зависимости от состава соли

Все величины температур начала экзотермических процессов разложения для электролитов и их максимумов, а также выделившаяся теплота представлены ниже (Таблица 5).

Таблица 5 – Данные анализа ДСК процессов разложения электролитов МИА

Электролит	Температура начала, $^\circ\text{C}$	Температура пика, $^\circ\text{C}$	Тепловой эффект, Дж/г
1М LiPF_6 в EC:DEC:DMC Riol electrolyte	245	257	227
3М LiPF_6 в EC:DEC:DMC	210, 294	230, 344	272
1М NaPF_6 в EC:DEC Kishida electrolyte	285	295	298
2М NaPF_6 (Kishida) в EC:DEC	258	270	280
3М NaPF_6 (Kishida) в EC:DEC	257	267	246

Продолжение таблицы 5

1M NaPF ₆ в PC Kishida electrolyte	300	307	476
3M NaPF ₆ (Sigma) в PC	283	287	400
>3M (нас.) NaPF ₆ (Sigma) в PC	280	285	334
1M NaPF ₆ (Sigma) в PC:FEC	232	249	714
1M NaPF ₆ (Kishida) в PC:EC	279	295	459
1M NaClO ₄ (Русхим) в PC	279	302	629

5.4 Термическая стабильность комбинаций «электрод–электролит»

Следующим шагом работы стало изучение термической стабильности комбинаций «материал–электролит». Для этого использовали 1M LiPF₆ в смеси растворителей EC:DEC:DMC, Riol Chemie, США в случае материалов для ЛИА и 1M NaPF₆ в EC:DEC, Kishida chemical, Япония – в случае НИА. Соотношение электродный материал – электролит составляло 1:1 по массе. При исследовании термической стабильности заряженных электродных материалов в присутствии соответствующего электролита было установлено, что, как правило, тепловой эффект увеличивается в несколько раз за счет совместного разложения/взаимодействия электролита с электродным материалом.

5.4.1 Катодные материалы ЛИА

На кривых ДСК (Рисунок 67, красная кривая) для делитированного слоистого оксида $\text{Li}_{\sim 0,4}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ в присутствии стандартного электролита можно видеть два экзотермических пика в температурном диапазоне 200–325 °С, которые, вероятно, связаны с разложением электролита – процесс при 275 °С – и разложением/окислением остатков электролита кислородом, выделившимся из катодного материала. Увеличение выделившейся энергии относительного «сухого» катодного материала при этом составило более 5 раз – с 187 Дж/г до 1055 Дж/г. Разложение компонентов в присутствии электролита происходит в основном до оксидов переходных металлов и фторида лития (Рисунок 68).

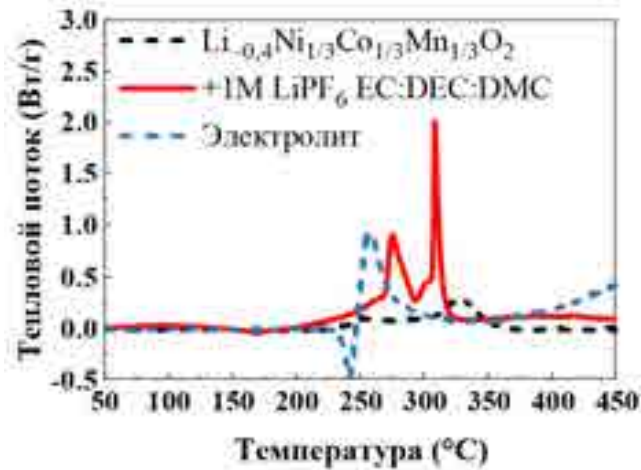


Рисунок 67 – Кривые ДСК смеси заряженного катодного материала NMC и электролита 1M LiPF₆ в EC:DEC:DMC

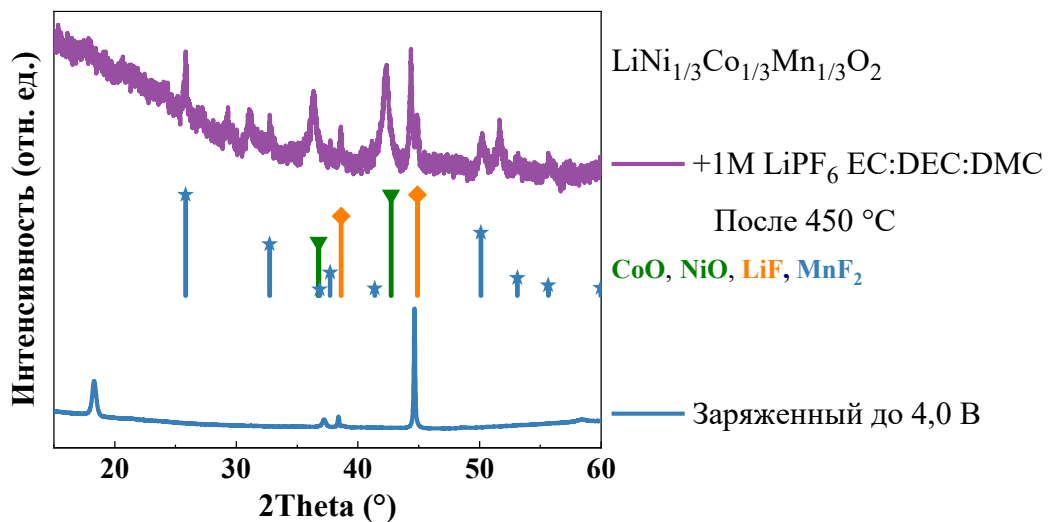


Рисунок 68 – Данные порошковой рентгеновской дифракции для катодного материала на основе слоистого оксида $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$

Хорошая устойчивость катодного материала на основе литий–железа фосфата оказывает положительное влияние и на термическую стабильность (по сравнению с оксидным материалом NMC) в присутствии электролита. На кривой ДСК (Рисунок 69) видно, что разложение катодного материала происходит раньше (относительно «сухого» электрода) на 44 °C – при температуре около 340 °C. Смещение пика разложения катодного материала в присутствии электролита можно объяснить высокой реакционной способностью продуктов разложения

последнего. При этом экзотермический эффект разложения электролита (узкие пики при 220~300 °С) остается на прежнем уровне ~227 Дж/г, а тепловой эффект при разложении катодного материала в присутствии электролита (широкий пик при ~340 °С) увеличивается в ~2,5 раза – с 50 до 124 Дж/г. Как и в случае «сухого» катодного материала, в присутствии электролита основными продуктами разложения являются пирофосфаты железа (Рисунок 70).

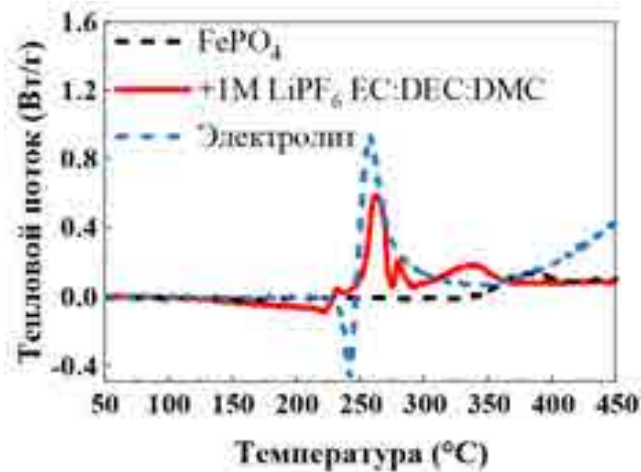


Рисунок 69 – Кривые ДСК смеси заряженного катодного материала LFP и электролита 1M LiPF₆ в EC:DEC:DMC

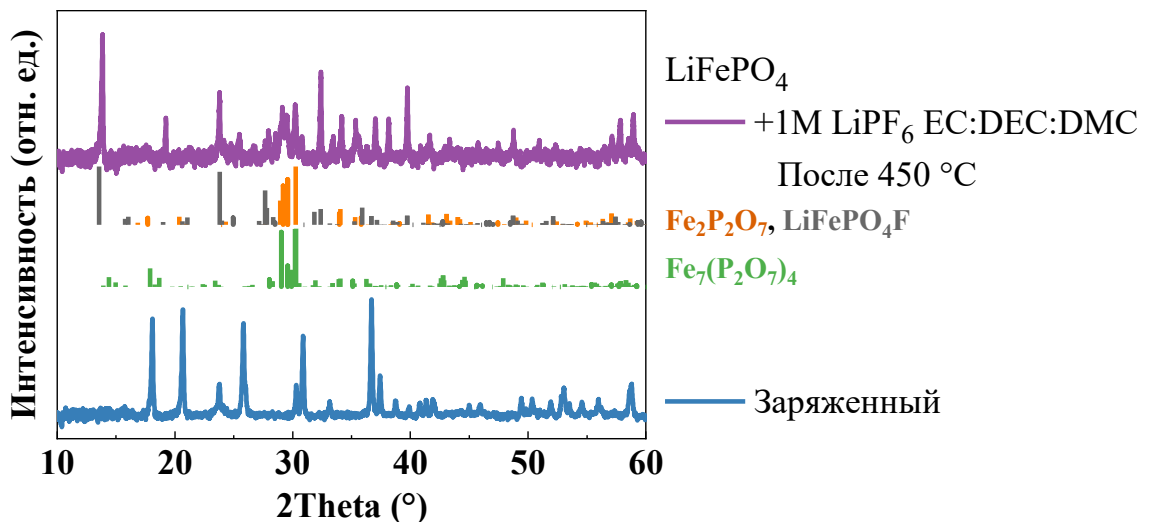


Рисунок 70 – Данные порошковой рентгеновской дифракции для катодного материала на основе LiFePO₄

5.4.2 Катодные материалы НИА

Процесс разложения смеси «катодный материал – электролит» в случае материалов НИА значительно отличаются от процессов, происходящих в «сухих» электродах.

Как и в случае с литиевым слоистым оксидом, на кривой ДСК (Рисунок 71) для натриевого слоистого оксида в присутствии электролита можно наблюдать интенсивный экзотермический процесс в температурном диапазоне 280–300 °С, который связан с одновременным разложением электролита и катодного материала. Кислород, который выделяется в процессе разложения оксида, реагирует с компонентами растворителя, что приводит к увеличению энтальпии реакции разложения. Увеличение выделившейся энергии относительно «сухого» катодного материала при этом составило около 1,8 раз – с 319 Дж/г до 568 Дж/г. Как и в случае с «сухим» материалом, в присутствии электролита основными продуктами разложения натриевого слоистого оксида также являются простые оксиды переходных металлов (Рисунок 72).

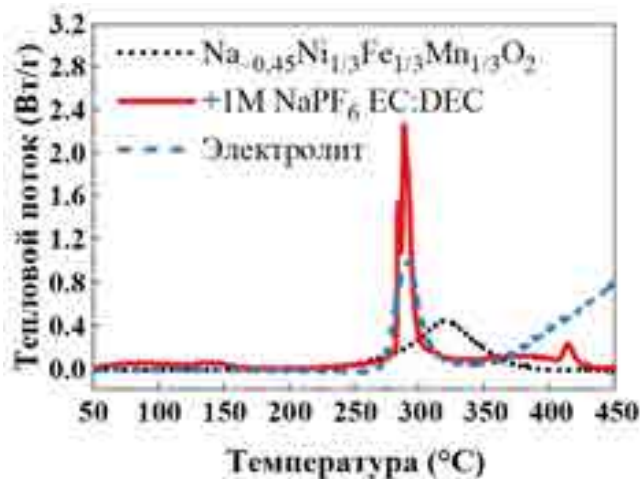


Рисунок 71 – Кривые ДСК смеси заряженного катодного материала $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ и электролита 1М NaPF_6 в EC:DEC (1:1 об.)

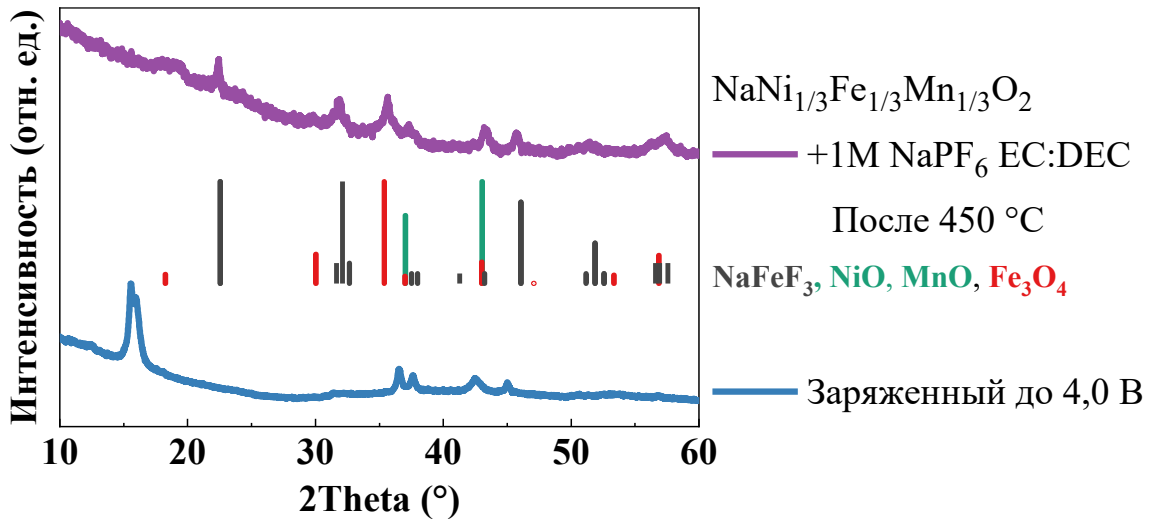


Рисунок 72 – Данные порошковой рентгеновской дифракции для катодного материала на основе слоистого оксида $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

Значительное изменение термической стабильности в присутствии электролита можно наблюдать для заряженных катодных материалов, содержащих в своем составе ванадий. Очевидно, это связано с высокой реакционной способностью ванадия в высоких степенях окисления по отношению к компонентам электролита. Этот эффект был отмечен и изучен группой С.Витингема [3] для литиевого катодного материала Li_2VOPO_4 . Авторы этой работы предположили, что реакция между заряженным материалом (VOPO_4) и растворителем в электролите ускоряется из-за присутствия LiPF_6 . В настоящей работе аналогичные результаты – сильное понижение температуры начала экзотермических процессов по сравнению с «сухими» материалами и растворами электролитов – были получены для всех трех изученных соединений ванадия в присутствии электролита.

На кривых ДСК (Рисунок 73) представлены результаты изучения термической стабильности заряженного до 3,8 В катодного материала со структурой NASICON в присутствии электролита. В данном случае наблюдаются два экзотермических процесса при 256 °С и 289 °С, с суммарной выделившейся энергией 503 Дж/г. Увеличение энергии относительного «сухого» катодного материала при этом составило около 6,5 раз – с 78 Дж/г до 503 Дж/г. Данные ПРД

образца после экспериментов ДСК в присутствии электролита показывают, что заряженный $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ при нагреве в присутствии электролита трансформируется в $\alpha\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ (Рисунок 74).

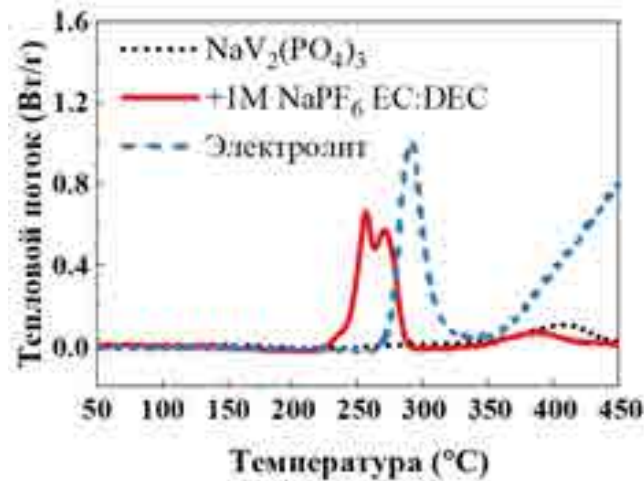


Рисунок 73 – Кривые ДСК смеси заряженного катодного материала $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ и электролита 1М NaPF_6 в EC:DEC(1:1 об.)

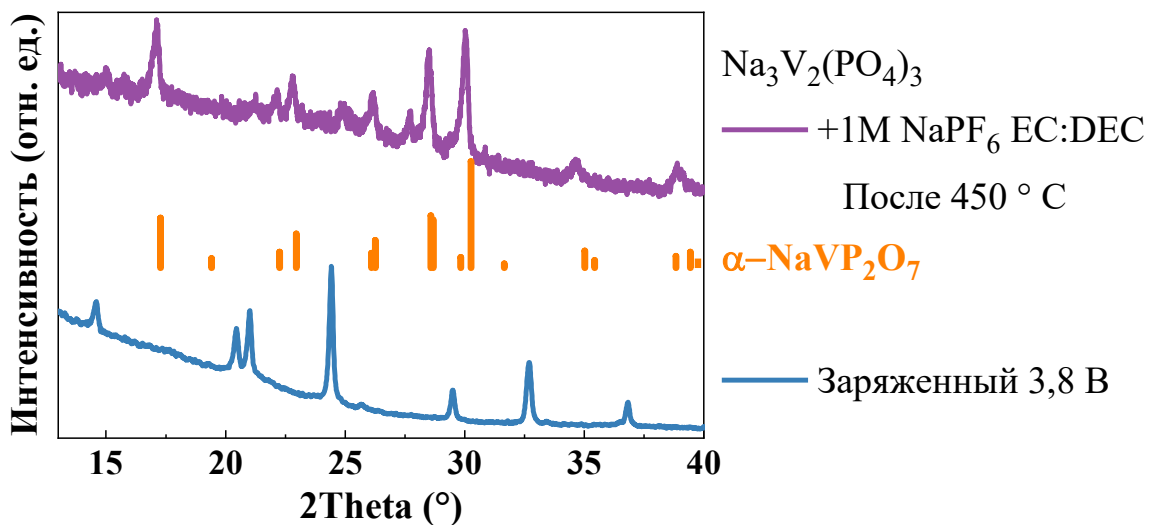


Рисунок 74 – Данные порошковой рентгеновской дифракции для катодного материала на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

Результаты ДСК для заряженных фторидфосфата ванадила–натрия и бета–пирофосфата ванадия–натрия в присутствии электролита отличаются наличием небольшого экзотермического пика при еще более низкой температуре ~ 180 °С. Нельзя исключать, что этот пик может соответствовать разложению катодной

пленки продуктов разложения электролита (SEI), который образуется при высоком напряжении (как можно убедиться из Рисунка 40, оба этих материала имеют значительно более высокий средний рабочий потенциал, чем $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ или $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) Кривые ДСК для $\text{Na}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ в присутствии электролита приведены на Рисунке 75. Можно видеть наличие трех экзотермических процессов: при 188 °С, 230 °С и 390 °С. Увеличение энергии относительного «сухого» катодного материала при этом составило около 4,1 раз. В $\text{Na}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ ванадий имеет более высокую формальную степень окисления +5, по сравнению с $\text{NaV}^{4+}_2(\text{PO}_4)_3$ и $\text{V}^{4+}\text{P}_2\text{O}_7$, что, в свою очередь, может обуславливать наименьшую из всех объектов температуру основного пика разложения – 230 °С. По данным *ex situ* ПРД (Рисунок 76), при разложении $\text{Na}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ в присутствии электролита происходит образование оксофторида ванадия–натрия ($\text{Na}_5\text{V}_3\text{O}_3\text{F}_{11}$).

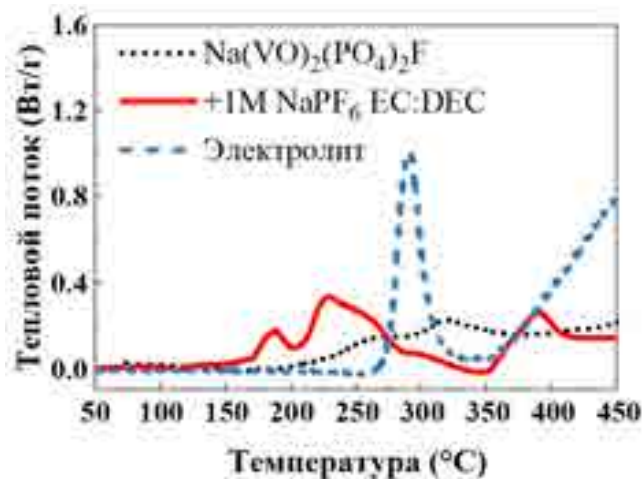


Рисунок 75 – Кривые ДСК смеси заряженного катодного материала $\text{Na}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ и электролита 1M NaPF₆ в EC:DEC(1:1 об.)

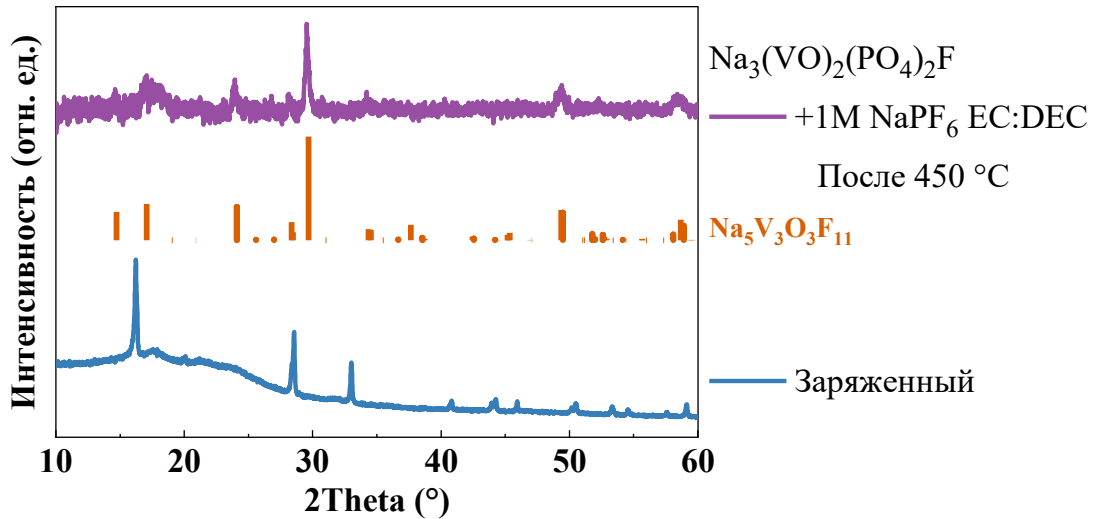


Рисунок 76 – Данные порошковой рентгеновской дифракции для катодного материала на основе $\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$

Из кривой ДСК (красная кривая, Рисунок 77) для заряженного катодного материала $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ в присутствии электролита можно видеть, что основной экзотермический процесс протекает при 247°C , энтальпия при этом составила 364 Дж/г , что является достаточно низкой величиной по сравнению с другими материалами. По сравнению чистым электролитом увеличение энергии составило всего 96 Дж/г . По данным *ex situ* ПРД, во время нагрева в присутствии электролита происходит восстановление ванадия с образованием более термически устойчивой фазы $\alpha\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ (Рисунок 78).

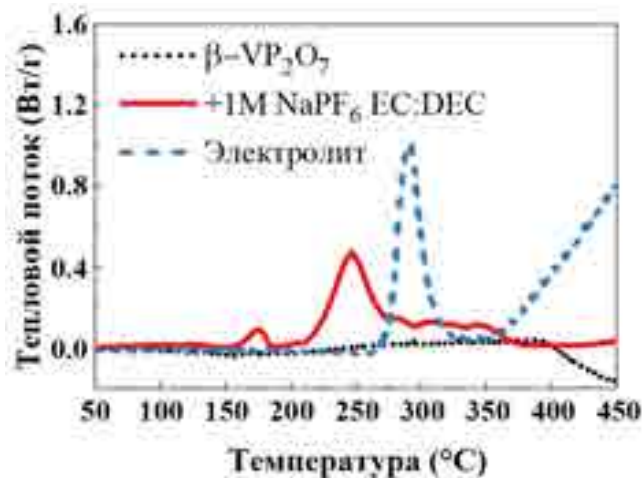


Рисунок 77 – Кривые ДСК смеси заряженного катодного материала $\beta\text{-VP}_2\text{O}_7$ и электролита 1M NaPF_6 в $\text{EC}:\text{DEC}(1:1\text{ об.})$

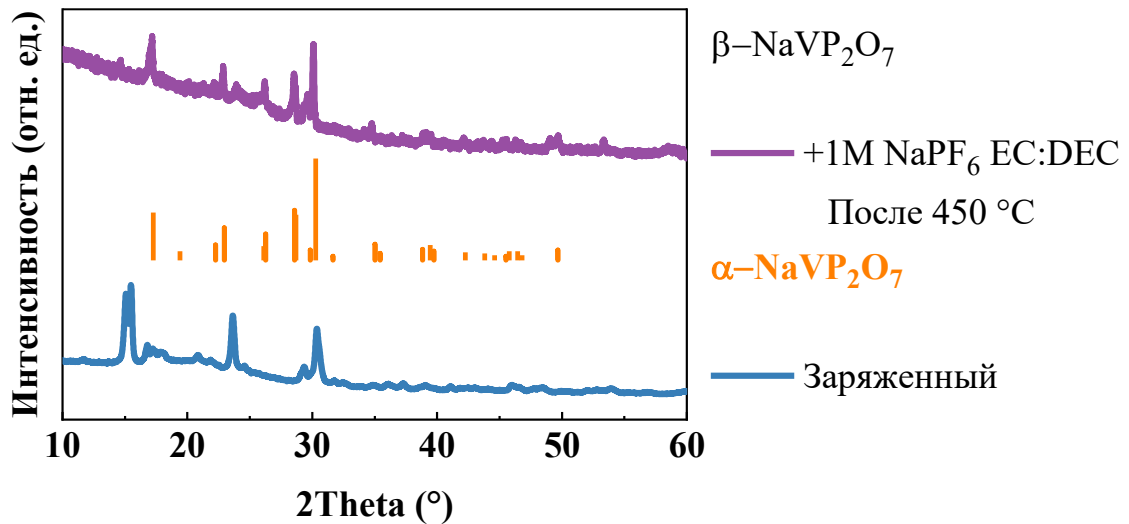


Рисунок 78 – Данные порошковой рентгеновской дифракции для катодного материала на основе β - NaVP_2O_7

5.4.3 Анодные материалы

Термическая стабильность заряженных анодных материалов также значительно изменяется при добавлении электролита. Из кривых ДСК (Рисунок 79) литированного графита в присутствии электролита можно наблюдать три экзотермических процесса. Первый, с пиком в районе $130\text{ }^\circ\text{C}$, вероятно, связан с разложением метастабильной пленки SEI, образующейся в ходе восстановления электролита при пониженном потенциале. Этот пик присутствует на ДСК кривых всех изученных анодных материалов и отсутствует у катодных. Далее следует процесс при $280\text{ }^\circ\text{C}$, связанный, скорее всего, с разложением электролита и взаимодействием продуктов распада с различными компонентами электрода. Наконец, процесс при $293\text{ }^\circ\text{C}$ хорошо соответствует сигналу от «сухого» электрода. Общий тепловой эффект при этом увеличился в ~ 5 раз до 2334 Дж/г относительно «сухого» литированного графита (относительно электролита в 10 раз). В присутствии электролита основным продуктом разложения является фторид лития, который образуется в процессе разложения электролита и/или в ходе взаимодействия интеркалированного лития с материалом связующего (Рисунок 80). Межплоскостное расстояние образца после нагрева и охлаждения в

присутствии электролита ($d = 3,363$ нм) соответствует исходному графиту $d = 3,368$ нм.

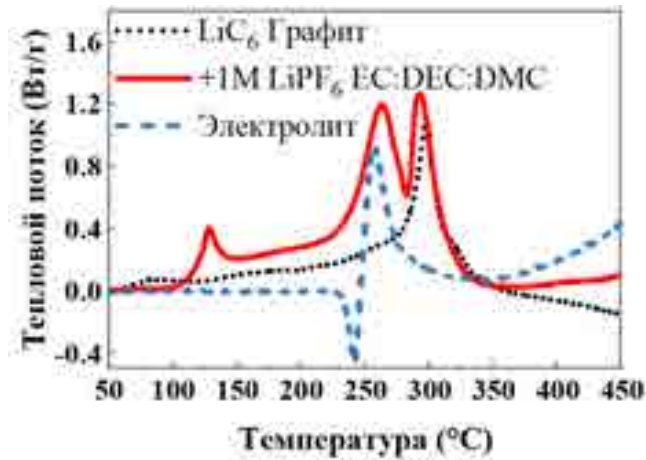


Рисунок 79 – Кривые ДСК смеси заряженного анодного материала графита и электролита 1M LiPF₆ в EC:DEC:DMC

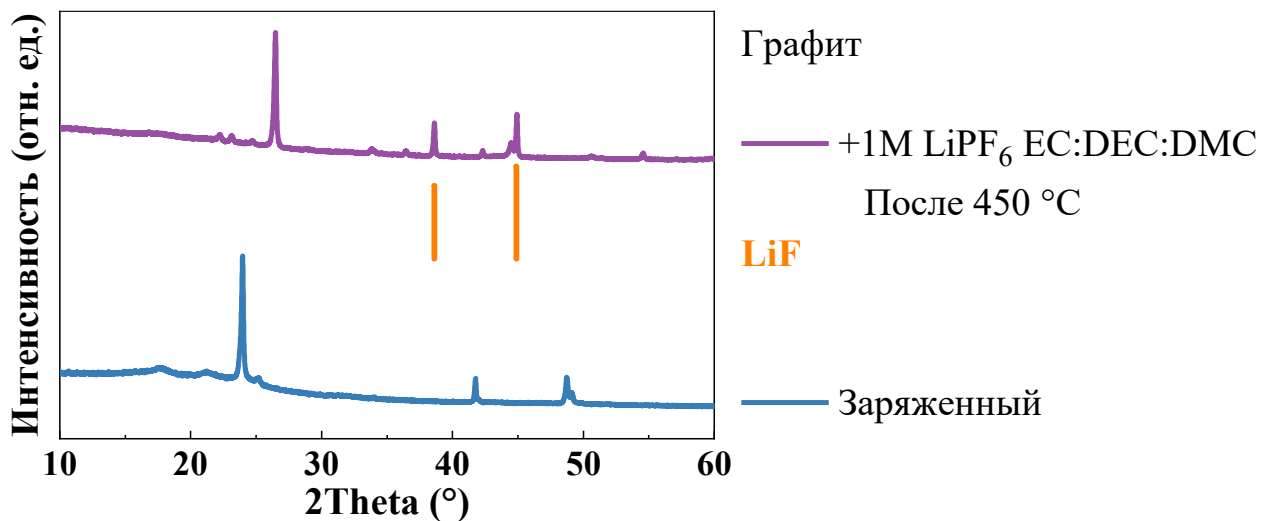


Рисунок 80 – Данные порошковой рентгеновской дифракции для анодного материала графит

Так же как и в случае с литированным графитом, на кривой ДСК для литий–титановой шпинели в присутствии электролита можно наблюдать несколько процессов (Рисунок 81), хотя и с меньшей интенсивностью теплового потока. Сначала, вероятно, происходит разложение метастабильной пленки SEI (125 °C) затем – разложение электролита (240 °C), далее – взаимодействие продуктов разложения с литированной фазой литий–титановой шпинели (290 °C и 317 °C).

Увеличение энергии по сравнению с «сухим» электродом составило около 9 раз с 53 Дж/г до 482 Дж/г. В присутствии электролита заряженный анодный материал разлагается с образованием анатаза (TiO_2), фторида лития и титаната лития (Рисунок 82). Как обсуждалось ранее, методом порошковой рентгеновской дифракции практически невозможно определить какому именно составу соответствует образец после ДСК эксперимента.

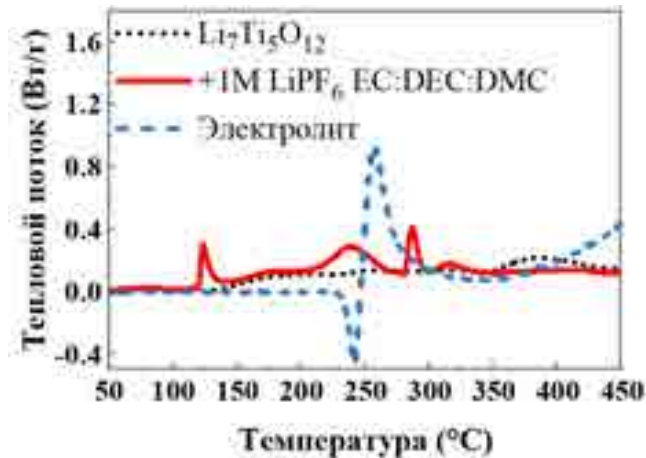


Рисунок 81 – Кривые ДСК смеси заряженного анодного материала литий–титановой шпинели и электролита 1M LiPF_6 в EC:DEC:DMC

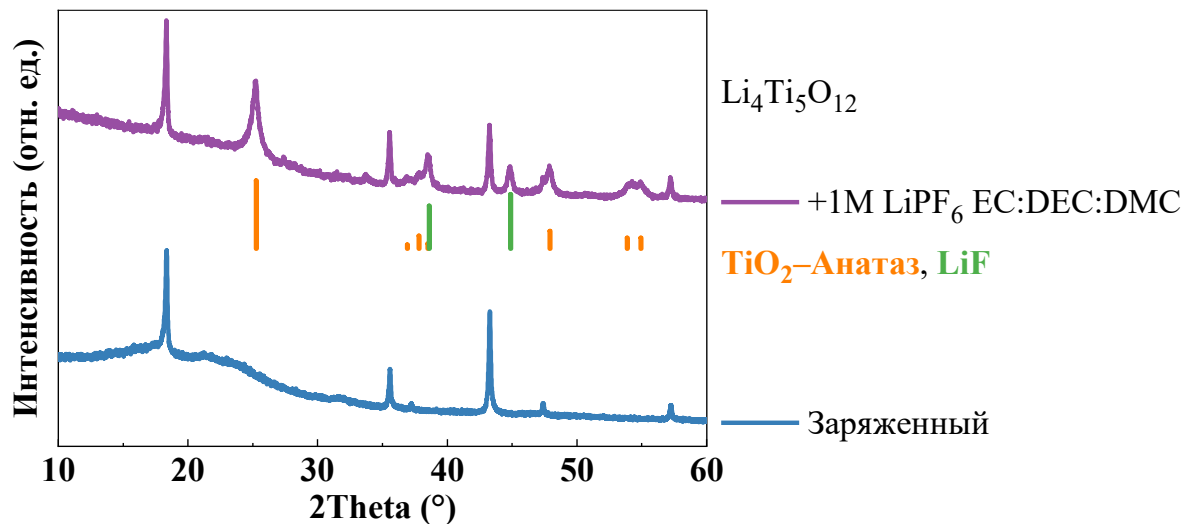


Рисунок 82 – Данные порошковой рентгеновской дифракции для анодного материала на основе литий–титановой шпинели

Хотя в «сухом» виде заряженный анодный материал на основе титан–ниобата (состав соответствует $\text{Li}_{3,2}\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$) демонстрирует отличную термическую

стабильность, в присутствии электролита ситуация меняется (Рисунок 83). На кривой ДСК наблюдаются четыре экзотермических процесса, которые можно описать следующим образом: разложение метастабильной пленки SEI (120 °С), разложение электролита (240 °С), взаимодействие литированной фазы ($\text{Li}_{3,2}\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$) с материалом связующего PVdF (305 °С) и разложение литированной фазы титан–ниобата (360 °С). Суммарный тепловой эффект составил 744 Дж/г, что в $\sim 1,5$ раза больше, чем для заряженной литий–титановой шпинели в присутствии электролита. По данным *ex situ* ПРД, главными продуктами термического разложения $\text{Li}_{3,2}\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ в присутствии электролита являются TiO_2 –рутил и LiF , при этом сохраняется значительная часть литированной фазы титан–ниобата (Рисунок 84).

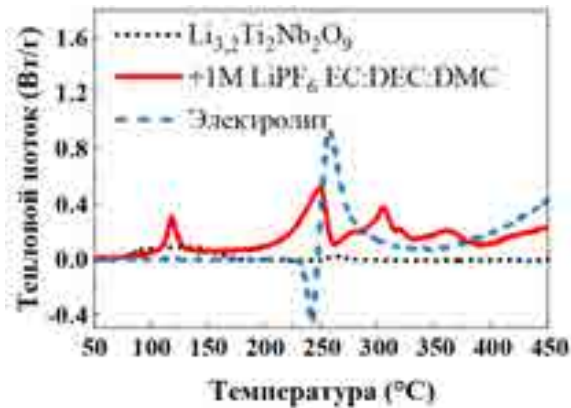


Рисунок 83 – Кривые ДСК смеси заряженного анодного материала титан–ниобата и электролита 1M LiPF_6 в EC:DEC:DMC

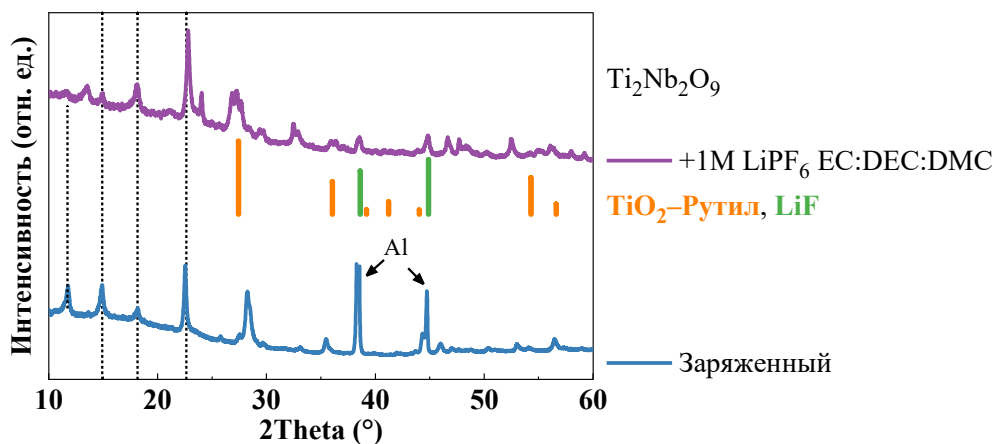


Рисунок 84 – Данные порошковой рентгеновской дифракции для анодного материала на основе оксида титана–ниобия

Что касается натриевой системы, то в случае комбинации заряженного неграфитируемого углерода с электролитом основной экзотермический процесс начинается на $\sim 50^\circ$ раньше, чем для «сухого» электрода (Рисунок 85). Тепловой эффект при этом увеличился в ~ 2 раза с 610 Дж/г до 1205 Дж/г, однако эта величина почти вдвое меньше, чем тепловой эффект в системе LiC_6 + электролит (2334 Дж/г). По данным *ex situ* ПРД, при разложении заряженного (натрированного) анодного материала в присутствии электролита количество фторида натрия, по сравнению с «сухим» материалом увеличивается, очевидно, за счет разложения соли NaPF_6 , которая растворена в электролите (Рисунок 86). Стоит также отметить, что, как и в случае комбинации анодных материалов ЛИА с электролитом, на кривой ДСК неграфитируемого углерода присутствует пик разложения SEI при $\sim 130^\circ\text{C}$, однако его интенсивность гораздо ниже, чем для материалов в литий-ионной системе.

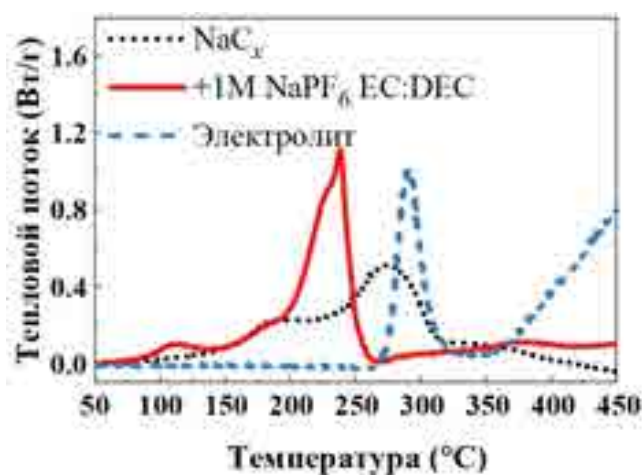


Рисунок 85 – Кривые ДСК смеси заряженного анодного материала неграфитируемого углерода и электролита 1M NaPF_6 в EC:DEC(1:1 об.)

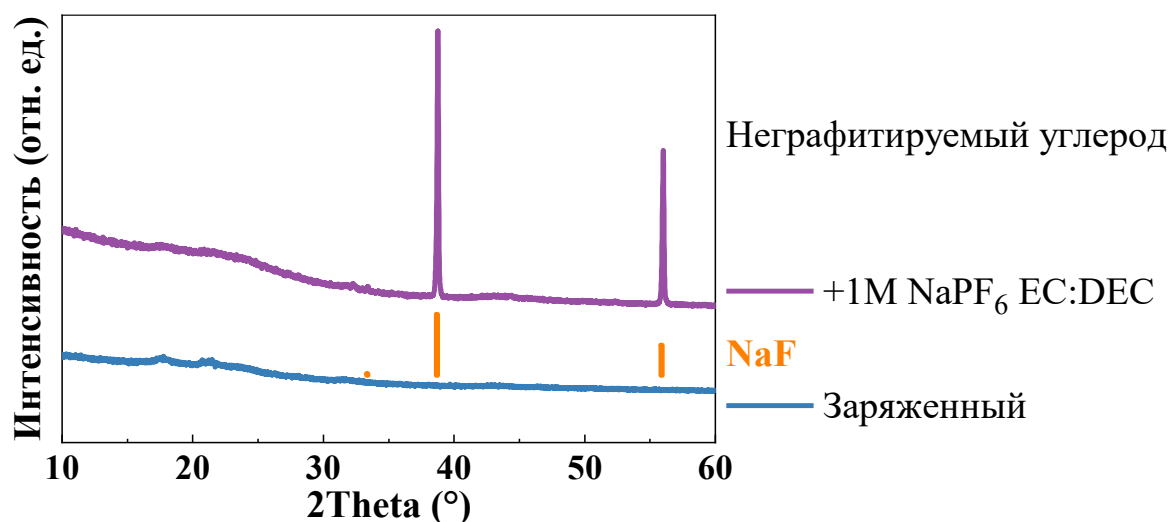


Рисунок 86 – Данные порошковой рентгеновской дифракции для анодного материала на основе неграфитируемого углерода

Таблица 6 – Данные ДСК и основной фазовый состав образцов заряженных электродных материалов после ДСК в присутствии электролитов. В скобках указаны величины для «сухих» заряженных электродов

Исходный материал	Температура начала, °С	Температура пика, °С	Тепловой эффект, Дж/г (эл. м.)	Основные фазы (<i>ex situ</i> ПРД)
$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	200	275, 309	(187) 1055	LiF , MnF_2 , CoO , NiO
LiFePO_4	225	263, 280, 340	(50) 276	LiFePO_4F , $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Fe}_7(\text{P}_2\text{O}_7)_4$
$\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	283	284, 289	(319) 568	NaFeF_3 , NiO , Fe_3O_4 , MnO
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	243	256, 270	(78) 503	$\alpha\text{-NaVP}_2\text{O}_7$
$\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$	170	188, 229, 391	(111) 460	$\text{Na}_5\text{V}_3\text{O}_3\text{F}_{11}$
$\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$	220	247	(–) 364	$\alpha\text{-NaVP}_2\text{O}_7$
Графит	120	128, 264, 293	(449) 2334	LiF , Графит
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	120	124, 238, 288, 318	(53) 482	LiF , TiO_2 –анатаз, $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
$\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	110	118, 249, 305, 360	(–) 744	LiF , TiO_2 –рутил, $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$
Неграфитируемый «твердый» углерод	85	114, 238	(610) 1205	NaF

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Комплексный подход по исследованию термической стабильности основных компонентов МИА, предложенный в диссертационной работе, позволил определить термические свойства заряженных электродных материалов МИА в «сухом» виде и в присутствии электролита, установить закономерности фазовых превращений, протекающих во время разложения материалов, и установить взаимосвязь состава и структуры материалов с их термическими свойствами. Структуры всех исследуемых материалов представлены ниже: катодные материалы МИА – Рисунок 87 и анодные материалы МИА – Рисунок 88.

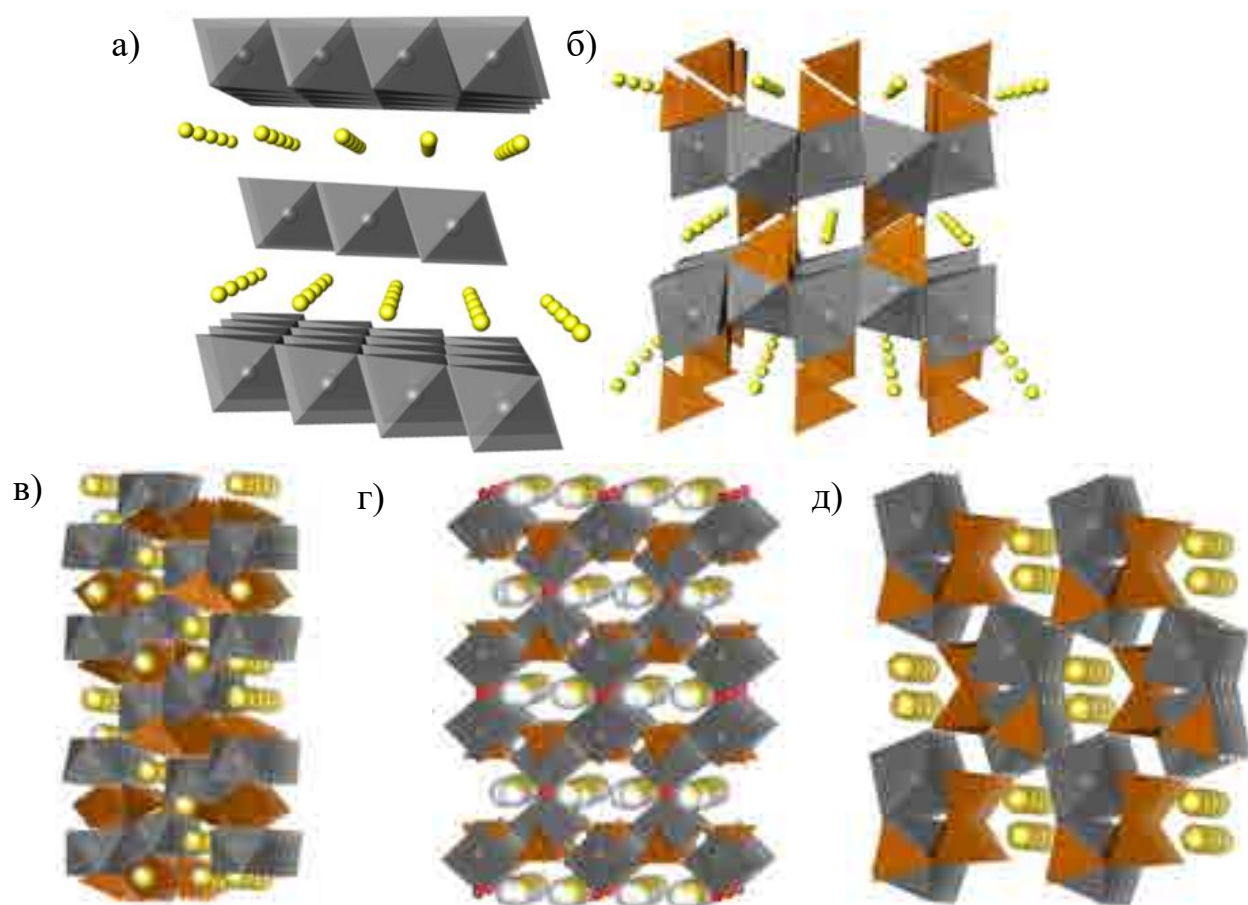


Рисунок 87 – Структуры катодных материалов МИА: а) слоистые оксиды ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$), б) фосфат железа–лития (LiFePO_4), в) фосфат ванадия–натрия ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$), г) фторидфосфат ванадила–натрия ($\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$) и д) β -пирофосфат ванадия натрия ($\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$)

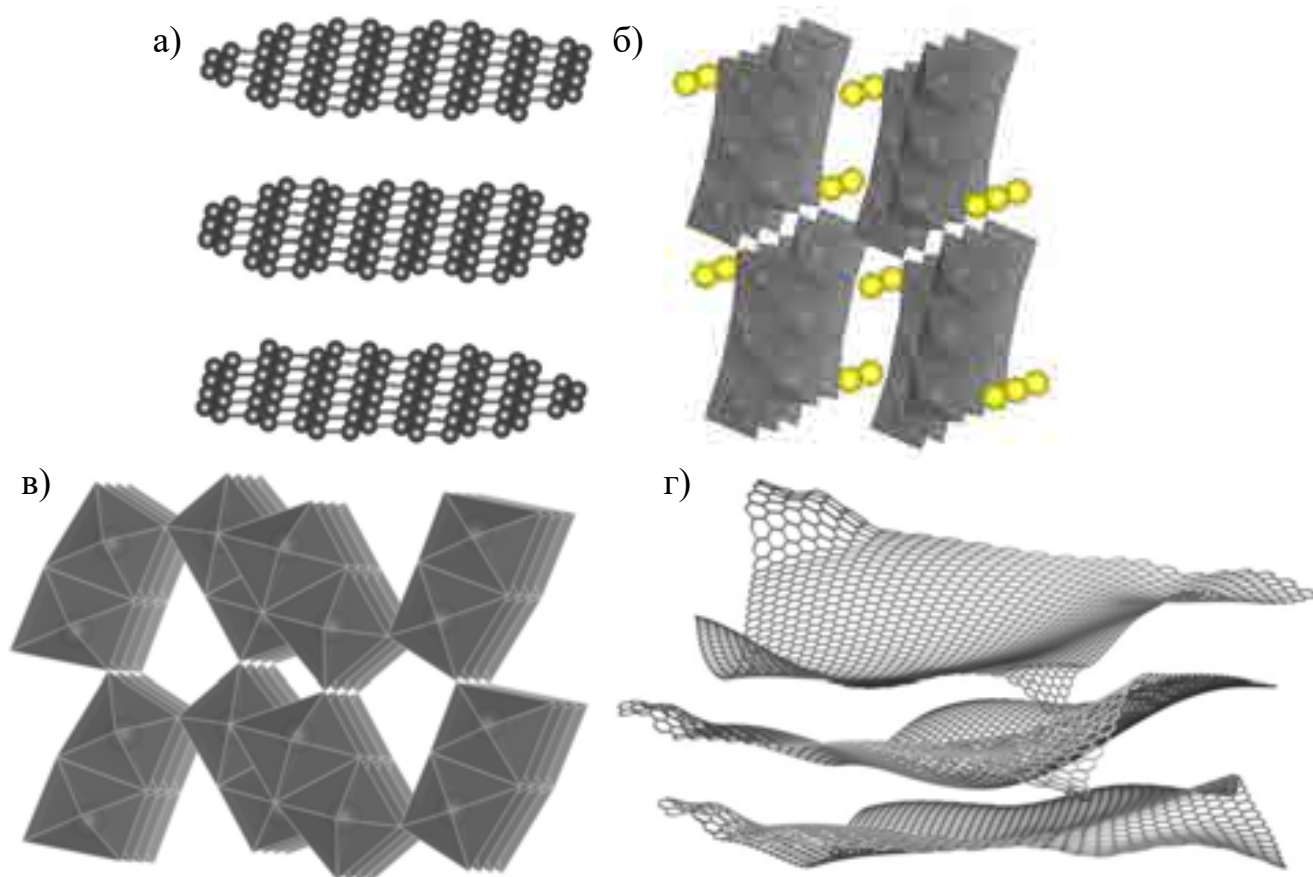


Рисунок 88 – Структуры анодных материалов МИА: а) графит, б) литий–титановая шпинель ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), в) оксид титана–ниобия ($\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$) и г) неграфитируемый углерод

Для ряда катодных и анодных материалов ЛИА и НИА показано преимущество каркасной структуры перед слоистой в плане термической стабильности. Заряженные катодные материалы МИА на основе слоистых оксидов демонстрируют относительно невысокую термическую стабильность, выражающуюся и в низких температурах разложения, и в высоких величинах тепловых эффектов. Стоит отметить, что в то время как литиевые слоистые оксиды в заряженном виде при разложении образуют шпинели (LiM_2O_4) в качестве основного продукта [8], натриевые слоистые оксиды образовать натрий–содержащие шпинели не могут из–за большого радиуса натрия. В связи с этим при нагреве заряженного натрий–содержащего оксидного катода происходит полное разложение материала до простых оксидов, что сопровождается выделением

большой теплоты, чем в литиевой системе (в случае заряженных $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ и $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ разница составляет $\sim 100\%$).

Кроме того, обнаружено, что увеличение содержания Fe и Ni в слоистом оксиде $\text{Na}(\text{Ni},\text{Fe},\text{Mn})\text{O}_2$ ухудшает его термическую стабильность в заряженном виде, в то время как наличие Mn повышает ее. Очевидно, это связано с различной стабильностью этих катионов в степени окисления +4: в то время как для Mn реализуется устойчивая конфигурация $3d^3$, катионы Fe^{4+} и Ni^{4+} имеют энергию e_g орбиталей, близкую по энергии к 2p-орбиталям кислорода в структуре (Рисунок 89), что приводит к окислению O^{2-} и выделению кислорода при относительно небольшом нагреве [110].

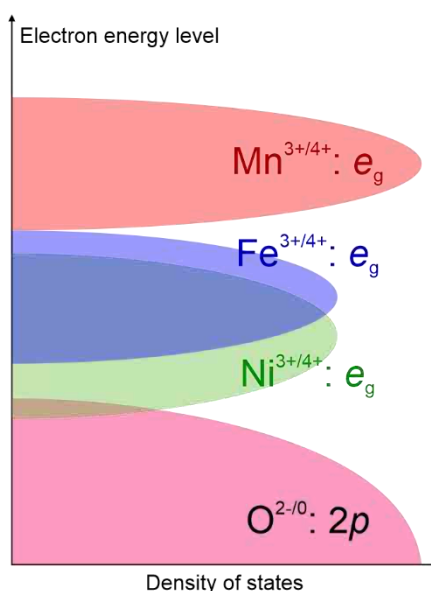


Рисунок 89 – Диаграмма энергетических уровней катионов переходных 3d-металлов в структуре натриевого слоистого оксида

Полианионные катодные материалы и в литиевой, и в натриевой системе достаточно стабильны. Так, заряженный фосфат LiFePO_4 в отсутствие электролита устойчив в температурном диапазоне $50\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$. Этот материал, в отличие от слоистого оксида обладает стабильной каркасной структурой, в которой кислород связан с фосфором прочными ковалентными связями P–O. Выделение кислорода начинает происходить только при повышенных температурах ($>350\text{ }^\circ\text{C}$) с образованием более стабильной фазы пирофосфата железа.

Как и в случае фосфата железа, материал со структурой NASICON в заряженном виде ($\text{Na}_1\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$) демонстрирует отличную термическую стабильность в температурном интервале 50 – 345 °С благодаря наличию анионной фосфатной группировки и прочных ковалентных связей фосфора с кислородом. Дальнейшее выделение энергии, вероятно, в первую очередь связано с процессом разложения компонентов, находящихся на поверхности катодного материала – твердой пленки продуктов разложения катода и/или электролита (SEI, CEI), а также с процессом восстановления V^{4+} до V^{3+} компонентами электродной смеси – сажей и материалом наполнителя (PVdF). Подтверждение этому следует из экспериментов методом *in situ* высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции (Рисунок 48), поскольку данный материал в заряженном виде сохраняет свою структуру во всем измеряемом температурном диапазоне (25 – 450 °С).

Интересно, что, в отличие от оксидной системы, присутствие марганца в фосфате не улучшает, а ухудшает термическую стабильность материала. Замещение V^{3+} на Mn^{2+} (с внедрением дополнительного Na^+ для компенсации заряда) приводит к тому, что теплота разложения заряженного материала возрастает почти вдвое, а сам фосфат, по данным ВТПРД, начинает аморфизоваться уже при 150 °С. Аналогичную тенденцию наблюдали авторы, изучавшие замещение железа марганцем в материалах со структурой трифилина LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}$) [3,5,111,112]. Было показано, что делитированный катодный материал $\text{Li}_{1-y}\text{FePO}_4$ стабилен до 450–500 °С, но $\text{Li}_{1-y}\text{MnPO}_4$ начинает разлагаться уже при ~200 °С с образованием $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и выделением кислорода. Причиной такого поведения считается низкая стабильность структуры с большой концентрацией Mn^{3+} ($3d^4$) из-за эффекта Яна–Теллера [113]. В отличие от фосфатов, в заряженных оксидных материалах марганец находится в гораздо более стабильном зарядовом состоянии Mn^{4+} ($3d^3$), что и приводит к повышению термической устойчивости.

Наиболее безопасным катодным материалом для натрий-ионных аккумуляторов с точки зрения термической устойчивости является материал на основе $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$, который не проявляет каких-либо экзотермических процессов

в температурном интервале 50–450 °С. Поведение этого материала можно объяснить уже упоминавшейся высокой стабильностью пирофосфатов [102]. По данным ПРД, в отсутствие электролита β - VP_2O_7 сохраняет структуру после термоаналитического эксперимента.

Что касается анодных материалов, то полученные нами результаты термической стабильности литированного графита хорошо согласуются с множеством исследований данного материала, выполненных научным сообществом, за всю историю развития литий–ионных аккумуляторов. Графит в литированном виде имеет относительно невысокую термическую стабильность, выделяя в 2,4 раза больше энергии на единицу массы, чем заряженный литиевый слоистый оксид. С другой стороны, емкость графита более чем вдвое выше, чем у NMC111, поэтому с точки зрения количества извлеченных/внедренных катионов тепловые эффекты разложения этих материалов сопоставимы, при этом температура начала разложения у литированного графита выше.

Преимущества, которые дают материалы с каркасным типом структуры, можно видеть также на примере анодных материалов. Стоит отметить, что аноды на основе оксидов титана имеют более высокий окислительно–восстановительный потенциал ($\sim 1,5$ В отн. Li/Li^+), что также определяет их высокую термическую стабильность по отношению к графиту, у которого окислительно–восстановительный потенциал близок к металлическому литию (~ 10 – 200 мВ отн. Li/Li^+). Заряженный анодный материал на основе литий–титановой шпинели LTO с трехмерным структурным каркасом проявляет хорошую термическую стабильность вплоть до температуры 350 °С с значительно более низким экзотермическим процессом (53 Дж/г), чем у литированного графита. Небольшой экзотермический процесс при 380 °С может быть связан с процессом разложения поверхностной твердой пленки продуктов разложения электролита (SEI), что отчасти подтверждается наличием небольшой примеси фторида лития в образце после ДСК эксперимента и сохранением фазы литий–титановой шпинели.

Наиболее безопасным анодным материалом с точки зрения термической устойчивости в отсутствие электролита является материал на основе оксида титана–ниобия TNO, который также имеет каркасную структуру. Заряженный титано–ниобат ($\text{Li}_{3,2}\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$) демонстрирует очень слабый экзотермический эффект в температурном интервале 75 – 175 °С, который вероятно связан с процессом разложения SEI.

Анодный материал для натрий–ионных аккумуляторов на основе неграфитируемого («твердого») углерода демонстрирует невысокую термическую стабильность, сравнимую с литированным графитом. Натрированный «твердый» углерод начинает разлагаться на 70 °С ниже, чем литированный графит и выделяет на 161 Дж/г энергии больше. С другой стороны, процесс разложения натрированной фазы, в отличие от LiC_6 , сильно «растянут» вдоль температурной оси. Такое отличие от графита можно объяснить более сложным механизмом взаимодействия неграфитируемого углерода с натрием. Если в графите все катионы Li^+ находятся в определенных позициях структуры, формируя упорядоченную фазу LiC_6 , то взаимодействие Na^+ с неграфитируемым углеродом, судя по имеющимся в литературе результатам [114], происходит как минимум по трем сценариям (Рисунок 90): адсорбция катионов на внешней поверхности материала, внедрение Na^+ в пространство между искривленными графеноподобными слоями и, наконец, осаждение кластеров металлического натрия во внутренних микропорах. Таким образом, заряженный неграфитируемый углерод является комбинацией по меньшей мере трех типов реакционных центров, каждый из которых характеризуется своей энергией взаимодействия с Na^+ и, как следствие, разной степенью термической устойчивости – поэтому общий процесс термического разложения, наблюдаемый на кривых ДСК, также является суперпозицией целого ряда накладывающихся друг на друга процессов.

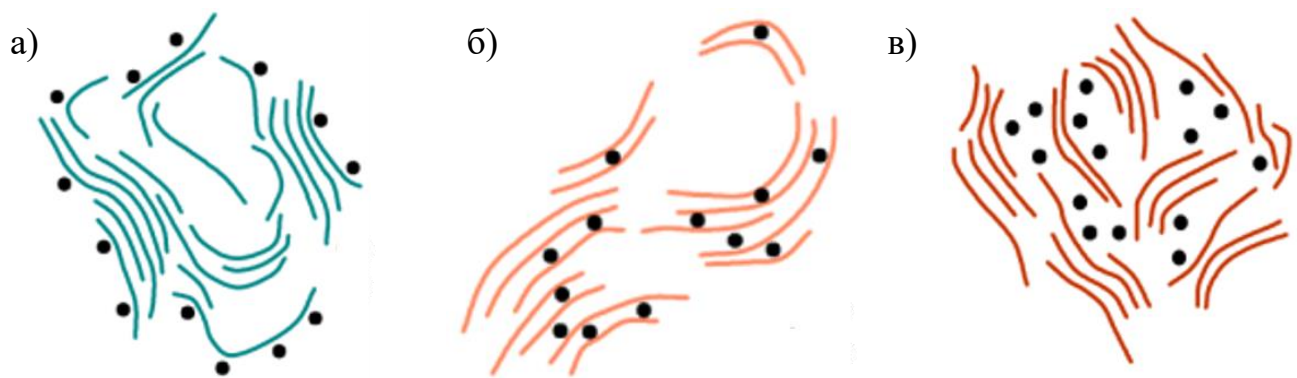


Рисунок 90 – Модель электрохимического внедрения натрия в структуру неграфитируемого углерода: а) адсорбция, б) интеркаляция в межслоевое пространство и в) заполнение микропор

Результаты исследования термической стабильности электролитов для ЛИА соответствуют литературным данным (для тех систем, которые были ранее изучены). Главным отличием в результатах ДСК для электролитов НИА по сравнению с электролитами ЛИА является отсутствие эндотермического процесса (который в литературе связывают с разложением соли LiPF_6 на LiF и PF_5 и реакцией последнего с компонентами электролита – в частности – этиленкарбонатом (ЕС)) [3] непосредственно перед экзотермическим процессом. Это отличие, по-видимому, связано с более высокой термической стабильностью соли гексафторфосфата натрия. Благодаря этому натриевые электролиты имеют более высокую температуру начала процесса разложения и лучшую термическую устойчивость. Наиболее стабильными являются растворы в пропиленкарбонате (РС); фторэтиленкарбонат, наоборот, значительно ухудшает устойчивость электролитов, за счет того, что его избыток склонен к дефторированию в присутствии PF_5 , генерируя различные сильные кислоты (H_3OPF_6 , HPO_2F_2 , $\text{H}_2\text{PO}_3\text{F}$, H_3PO_4).

Термическая стабильность заряженных материалов существенно изменяется в присутствии электролитов. За счет химических реакций между материалом заряженного электрода и компонентами электролита может наблюдаться синергетический эффект, который приводит к кратному увеличению

выделяющейся энергии (зачастую превосходящему сумму теплот разложения материалов и электролитов). При этом стоит отметить, что используемое в работе соотношение электрод – электролит (1:1 масс.) отличается от реально применяемого соотношения. Оно варьируется в зависимости от типа используемых материалов, пористости электродов, назначения аккумулятора и т.д., и может быть оценено как 3:1~7:1 масс. В связи с этим в промышленно изготавливаемых аккумуляторах удельные тепловые эффекты реакций разложения, вероятно, будут снижены.

Как было установлено в настоящей работе, оксидные материалы со слоистой структурой разлагаются в таком же температурном диапазоне (230 – 350 °С), как и электролиты (250 – 350 °С). Разложение оксидных катодных материалов с выделением кислорода приводит к тому, что этот кислород окисляет органический растворитель с выделением большого количества энергии [115].

Высокая термическая стабильность фосфата железа приводит к тому, что при добавлении электролита термическая стабильность смеси заряженного катодного материала и электролита в основном определяется термической стабильностью соответствующего электролита.

В случае катодных материалов НИА, которые имеют в своем составе ванадий, высокая устойчивость в «сухом» виде не приводит к схожей термической стабильности в присутствии электролита, в отличие от дегидрированного фосфата железа. Стоит отметить, что выделение кислорода из данных материалов затруднено наличием фосфатных групп, поэтому вероятность теплового разгона при химическом горении электролита намного ниже, чем у слоистых оксидных материалов.

Достаточно высокий рост выделяемой энергии для смеси «материал-электролит», по отношению к «сухим» электродам, продемонстрировали заряженные анодные материалы ЛИА – графит, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$. Этот результат говорит о том, что реакции восстановления электролита с точки зрения количества выделяемой энергии не менее опасны для аккумулятора, чем его окисления. Смесь «графит-электролит» демонстрирует рекордные величины

удельной теплоты при разложении – 2334 Дж/г, что более чем вдвое больше, чем смесь «NMC–электролит» (1055 Дж/г). С другой стороны, если снова нормировать теплоту разложения не на массу, а на емкость материалов, то эти величины становятся сравнимыми.

Единственный коммерчески привлекательный анодный материал для натрий–ионных аккумуляторов обладает схожей с графитом термической стабильностью. Стоит отметить, что тепловой эффект натрированного неграфитируемого «твердого» углерода в присутствии натриевого электролита почти в 2 раза меньше, чем у литированного графита в присутствии литиевого электролита. Это может быть обусловлено, как говорилось ранее, более высокой термической стабильностью соли NaPF_6 . Тем не менее, если для литий–ионной системы существует анодные материалы на основе оксидов титана, обладающие повышенной стабильностью, то для натрий–ионных аккумуляторов необходимо проводить исследования по поиску новых анодных материалов, пригодных для использования в крупномасштабных системах накопления электроэнергии.

В целом стоит отметить, что крайне высокое увеличение теплот разложения смесей «заряженный материал–электролит» по отношению к «сухим» электродам – как в литиевой, так и в натриевой системе – указывает на то, что жидкий электролит является главным источником проблем с безопасностью в современных металл–ионных аккумуляторах (даже несмотря на то, что в индустрии используются другие соотношения масс электродов и электролита). Для устранения этих недостатков необходимо развивать твердотельные вторичные источники тока, с использованием полимерных или керамических материалов электролита.

ВЫВОДЫ

1 Разработана методика проведения экспериментов по определению термической устойчивости заряженных электродных материалов, которая позволяет сравнивать термическую устойчивость различных по химическому составу и структуре материалов;

2 Впервые установлено влияние марганца на термическую устойчивость заряженных катодных материалов НИА: в случае слоистых оксидов – увеличение содержания Mn повышает термическую стабильность заряженных материалов, в случае фосфата со структурой NASICON – увеличение содержания Mn снижает термическую устойчивость материала;

3 Впервые проведена комплексная оценка термической устойчивости электродных материалов для натрий–ионных аккумуляторов. Термическая стабильность «сухих» (без электролита) катодных материалов для натрий–ионных аккумуляторов в заряженном виде увеличивается в ряду: $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2 < \text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F} \approx \text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 < \beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$;

4 В присутствии электролита ряд термической устойчивости катодных материалов НИА, с точки зрения температуры начала процесса разложения, выглядит иначе: $\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F} < \beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7 < \text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 < \text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. Причиной такого явления, вероятно, является высокая реакционная способность катионов ванадия по отношению к компонентам электролита. Тем не менее, с точки зрения количества выделяемой теплоты, ряд термической стабильности сохраняется: $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2 > \text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \approx \text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F} > \beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$. Выделение кислорода из заряженных материалов затруднено наличием фосфатных и тем более пиррофосфатных групп, поэтому вероятность теплового разгона аккумулятора с фосфатами в качестве катода значительно ниже, чем с оксидами;

5 Анодные материалы для металл–ионных аккумуляторов на основе углерода демонстрируют низкую термическую устойчивость по сравнению с катодными (более низкие температуры начала разложения и большая удельная теплота процесса). Анодные материалы с каркасной структурой на основе оксидов титана ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$) в «сухом» виде более стабильны, чем на основе углерода, однако присутствие электролита и в этом случае приводит к значительному росту величин теплот разложения.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ЛИА – литий–ионный аккумулятор;

СНЭ – система накопления электроэнергии;

НИА – натрий–ионный аккумулятор;

МИА – металл–ионный аккумулятор;

ХИТ – химический источник тока;

ЛСО – LiCoO_2 ;

НМС111 – $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$;

ЕС – этиленкарбонат;

РС – пропиленкарбонат;

DMC – диметилкарбонат;

DEC – диэтилкарбонат;

PVdF – (polyvinylidene fluoride) поливинилиденфторид;

BMS – (battery management system) система управления аккумулятора;

ТГА – термогравиметрический анализ;

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;

ВТПРД – высокотемпературная порошковая рентгеновская дифракция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Wang Q. и др. A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies // Prog. Energy Combust. Sci. Elsevier Ltd, 2019. Т. 73. С. 95–131.
- 2 Liu B. и др. Safety issues and mechanisms of lithium-ion battery cell upon mechanical abusive loading: A review // Energy Storage Mater. Elsevier Ltd, 2020. Т. 24, № July 2019. С. 85–112.
- 3 Huang Y. и др. Thermal Stability and Reactivity of Cathode Materials for Li-Ion Batteries // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. Т. 8, № 11. С. 7013–7021.
- 4 Martha S.K. и др. On the Thermal Stability of Olivine Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries // J. Electrochem. Soc. 2011. Т. 158, № 10. С. A1115.
- 5 Yoshida J. и др. Thermal behavior of delithiated $\text{Li}_{1-x}\text{MnPO}_4$ ($0 \leq x < 1$) structure for lithium-ion batteries // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2013. Т. 10, № 5. С. 764–772.
- 6 Bang H. и др. Effects of Metal Ions on the Structural and Thermal Stabilities of $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]\text{O}_2$ ($x+y \leq 0.5$) Studied by In Situ High Temperature XRD // J. Electrochem. Soc. 2008. Т. 155, № 12. С. A952.
- 7 Dahn J.R. и др. Thermal stability of Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 and $\lambda\text{-MnO}_2$ and consequences for the safety of Li-ion cells // Solid State Ionics. 1994. Т. 69, № 3–4. С. 265–270.
- 8 Bak S. и др. Structural Changes and Thermal Stability of Charged LiNi // Appl. Mater. Interfaces. 2014. Т. 6, № 24. С. 22594–22601.
- 9 Gong J., Wang Q., Sun J. Thermal analysis of nickel cobalt lithium manganese with varying nickel content used for lithium ion batteries // Thermochem. Acta. Elsevier, 2017. Т. 655, № March. С. 176–180.
- 10 Xu G.L. и др. Building ultraconformal protective layers on both secondary and primary particles of layered lithium transition metal oxide cathodes // Nat. Energy. Springer US, 2019. Т. 4, № 6. С. 484–494.
- 11 Sun Y.K. и др. High-energy cathode material for long-life and safe lithium batteries // Nat. Mater. Nature Publishing Group, 2009. Т. 8, № 4. С. 320–324.

- 12 Tamaru M. и др. Pyrophosphate chemistry toward safe rechargeable batteries // *Chem. Mater.* 2013. Т. 25, № 12. С. 2538–2543.
- 13 Belharouak I. и др. On the Safety of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Lithium-Ion Battery System // *J. Electrochem. Soc.* 2007. Т. 154, № 12. С. A1083.
- 14 Hasa I. и др. Challenges of today for Na-based batteries of the future: From materials to cell metrics // *J. Power Sources.* Elsevier B.V., 2021. Т. 482, № August 2020. С. 228872.
- 15 Rudola A. и др. Commercialisation of high energy density sodium-ion batteries: Faradion's journey and outlook // *J. Mater. Chem. A.* Royal Society of Chemistry, 2021. Т. 9, № 13. С. 8279–8302.
- 16 Tarascon J.M. Na-ion versus Li-ion Batteries: Complementarity Rather than Competitiveness // *Joule.* Elsevier Inc., 2020. Т. 4, № 8. С. 1616–1620.
- 17 Zhao J. и др. 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.* Elsevier B.V, 2014. Т. 264. С. 235–239.
- 18 Zuo W. и др. Sodium storage behavior of $\text{Na}_{0.66}\text{Ni}_{0.33-x}\text{Zn}_x\text{Mn}_{0.67}\text{O}_2$ ($x = 0, 0.07$ and 0.14) positive materials in diglyme-based electrolytes // *J. Power Sources.* Elsevier, 2018. Т. 400, № May. С. 317–324.
- 19 Zhao J. и др. Electrochemical and thermal properties of hard carbon-type anodes for Na-ion batteries // *J. Power Sources.* Elsevier B.V, 2013. Т. 244. С. 752–757.
- 20 Xia X., Dahn J.R. Study of the Reactivity of Na/Hard Carbon with Different Solvents and Electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 2012. Т. 159, № 5. С. A515–A519.
- 21 Schultz C. и др. Investigation of the decomposition of organic solvent-based lithium ion battery electrolytes with liquid chromatography-mass spectrometry // *Spectrosc. Eur.* 2016. Т. 28, № 5. С. 21–24.
- 22 Wingren L., Johnsson J. Battery Energy Storage Systems as an alternative to gas turbines for the fast active disturbance reserve. 2018.
- 23 Larcher D., Tarascon J.M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage // *Nat. Chem.* 2015. Т. 7, № 1. С. 19–29.

- 24 Carmichael R.S. CRC practical handbook of physical properties of rocks and minerals // *Choice Rev. Online*. 1989. T. 27, № 03. C. 27–1288–27–1288.
- 25 Lithium carbonate.
- 26 Basumallick S.R., Basumallick I.N. Standard Electrode Potentials of Li/Li⁺, Na/Na⁺, and K/K⁺ in Propylene Carbonate and Its Mixture with Dimethyl Sulfoxide from Free Energies of Ionic Solvation // *J. Electrochem. Soc. The Electrochemical Society*, 1990. T. 137, № 12. C. 3876–3878.
- 27 Kubota K. и др. Electrochemistry and Solid-State Chemistry of NaMeO₂ (Me = 3d Transition Metals) // *Adv. Energy Mater.* 2018. T. 8, № 17. C. 1–30.
- 28 Lithium Battery Failures.
- 29 Yu Y. и др. A detailed thermal study of usual LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂, LiMn₂O₄ and LiFePO₄ cathode materials for lithium ion batteries // *J. Energy Storage*. 2017. T. 12. C. 37–44.
- 30 Belov D., Yang M.H. Failure mechanism of Li-ion battery at overcharge conditions // *J. Solid State Electrochem.* 2008. T. 12, № 7–8. C. 885–894.
- 31 Lamb J. и др. Thermal and overcharge abuse analysis of a redox shuttle for overcharge protection of LiFePO₄ // *J. Power Sources*. Elsevier, 2014. T. 247. C. 1011–1017.
- 32 Yang R. и др. Characterization of external short circuit faults in electric vehicle Li-ion battery packs and prediction using artificial neural networks // *Appl. Energy*. Elsevier, 2020. T. 260, № July 2019. C. 114253.
- 33 International Standard // IEC 62485-5:2020.
- 34 Mizushima K. и др. Li_xCoO₂ (0 < x ≤ 1): A new cathode material for batteries of high energy density // *Solid State Ionics*. 1981. T. 3–4. C. 171–174.
- 35 MacNeil D.D., Dahn J.R. The Reaction of Charged Cathodes with Nonaqueous Solvents and Electrolytes: I. Li_{0.5}CoO₂ // *J. Electrochem. Soc.* 2001. T. 148, № 11. C. A1205.
- 36 Choi S.S., Lim H.S. Factors that affect cycle-life and possible degradation mechanisms of a Li-ion cell based on LiCoO₂ // *J. Power Sources*. Elsevier, 2002. T. 111, № 1. C. 130–136.

- 37 MacNeil D.D. и др. A comparison of the electrode/electrolyte reaction at elevated temperatures for various Li-ion battery cathodes // *J. Power Sources*. 2002. Т. 108, № 1–2. С. 8–14.
- 38 Thackeray M.M. и др. Lithium insertion into manganese spinels // *Mater. Res. Bull.* 1983. Т. 18, № 4. С. 461–472.
- 39 M.M.Thackeray P.J.Johnson L.A. d. P.P.G.B.J.B.G. Electrochemical extraction of lithium from LiMn_2O_4 // *Mat. Res. Bull.* 1984. Т. 19, № 2. С. 179–187.
- 40 MacNeil D.D., Dahn J.R. The Reaction of Charged Cathodes with Nonaqueous Solvents and Electrolytes: II. LiMn_2O_4 charged to 4.2 V // *J. Electrochem. Soc.* 2001. Т. 148, № 11. С. A1211.
- 41 Whittingham M.S. Lithium batteries and cathode materials // *Chem. Rev.* 2004. Т. 104, № 10. С. 4271–4301.
- 42 Myung S.T. и др. Effect of AlF_3 coating on thermal behavior of chemically delithiated $\text{Li}_{0.35}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ // *J. Phys. Chem. C*. 2010. Т. 114, № 10. С. 4710–4718.
- 43 Kim M.H. и др. Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ and $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ via co-precipitation // *J. Power Sources*. 2006. Т. 159, № 2. С. 1328–1333.
- 44 Chen Z. и др. Study of thermal decomposition of $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})_{0.9}\text{O}_2$ using in-situ high-energy X-ray diffraction // *Adv. Energy Mater.* 2013. Т. 3, № 6. С. 729–736.
- 45 Yoshida H. и др. P2-type $\text{Na}_{2/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{2/3-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ as a new positive electrode for higher energy Na-ion batteries // *Chem. Commun.* 2014. Т. 50, № 28. С. 3677–3680.
- 46 Kubota K., Komaba S. Review—Practical Issues and Future Perspective for Na-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2015. Т. 162, № 14. С. A2538–A2550.
- 47 Zhao J. и др. Electrochemical and Thermal Properties of $\alpha\text{-NaFeO}_2$ Cathode for Na-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2013. Т. 160, № 5. С. A3077–A3081.
- 48 Hwang J.Y. и др. A comprehensive study of the role of transition metals in O3-type layered $\text{Na}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, \text{ and } 0.8$) cathodes for sodium-ion

- batteries // *J. Mater. Chem. A*. 2016. Т. 4, № 46. С. 17952–17959.
- 49 Kim D. и др. Layered $\text{Na}[\text{Ni} \frac{1}{3}\text{Fe} \frac{1}{3}\text{Mn} \frac{1}{3}]\text{O}_2$ cathodes for Na-ion battery application // *Electrochem. commun. Elsevier B.V.*, 2012. Т. 18, № 1. С. 66–69.
- 50 Society T.E. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. 1997.
- 51 Wang Y. и др. The design of a LiFePO_4 /carbon nanocomposite with a core-shell structure and its synthesis by an in situ polymerization restriction method // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2008. Т. 47, № 39. С. 7461–7465.
- 52 Drozhzhin O.A. и др. Exploring the Origin of the Superior Electrochemical Performance of Hydrothermally Prepared Li-Rich Lithium Iron Phosphate $\text{Li}_{1+\delta}\text{Fe}_{1-\delta}\text{PO}_4$ // *J. Phys. Chem. C. American Chemical Society*, 2020. Т. 124, № 1. С. 126–134.
- 53 Barkholtz H.M. и др. Multi-scale thermal stability study of commercial lithium-ion batteries as a function of cathode chemistry and state-of-charge // *J. Power Sources. Elsevier B.V.*, 2019. Т. 435, № July. С. 226777.
- 54 Zhu Y. и др. Comparison of electrochemical performances of olivine NaFePO_4 in sodium-ion batteries and olivine LiFePO_4 in lithium-ion batteries // *Nanoscale*. 2013. Т. 5, № 2. С. 780–787.
- 55 Hagman L.O., Kierkegaard P. The Crystal Structure of $\text{NaM}_2\text{IV}(\text{PO}_4)_3$; $\text{MeIV} = \text{Ge, Ti, Zr}$ // *Acta Chem. Scand.* 1968. Т. 22. С. 1822–1832.
- 56 Goodenough J.B., Hong H.-P., Kafalas J.A. Fast Na^+ -ion transport in skeleton structures // *Mater. Res. Bull.* 1976. Т. 11, № 2. С. 203–220.
- 57 Collin G. и др. Disorder of tetrahedra in Nasicon-type structure—I.: $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$: Structures and ion-ion correlations // *J. Phys. Chem. Solids*. 1986. Т. 47, № 9. С. 843–854.
- 58 de la Rochère M. и др. NASICON type materials - $\text{Na}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M} = \text{Sc, Cr, Fe}$): Na^+ - Na^+ correlations and phase transitions // *Solid State Ionics*. 1983. Т. 9–10. С. 825–828.
- 59 Delmas C., Cherkaoui F., Hagemuller P. Ionic conductivity in a new NASICON related solid solution: $\text{Na}_{3+y}\text{Cr}_{2-y}\text{Mgy}(\text{PO}_4)_3$. An optical characterization of the

- skeleton covalency // Mater. Res. Bull. 1986. T. 21, № 4. C. 469–477.
- 60 D'Yvoire F. и др. Phase transitions and ionic conduction in 3D skeleton phosphates $A_3M_2(PO_4)_3$: $A = Li, Na, Ag, K$; $M = Cr, Fe$ // Solid State Ionics. 1983. T. 9–10. C. 851–857.
- 61 Fanjat N., Soubeyroux J.L. Powder neutron diffraction study of $Fe_2Na_3(PO_4)_3$ in the low temperature phase // J. Magn. Mater. 1992. T. 104–107. C. 933–934.
- 62 Delmas C. и др. A nasicon-type phase as intercalation electrode: $NaTi_2(PO_4)_3$ // Mater. Res. Bull. 1987. T. 22, № 5. C. 631–639.
- 63 DELMAS C. и др. A NEW FAMILY OF PHOSPHATES WITH THE FORMULA $NA_3M_2(PO_4)_3$ ($M = TI, V, CR, FE$) // Chem. Informationsd. 1979. T. 10, № 2.
- 64 Zatorovsky I. V. NASICON-type $Na_3V_2(PO_4)_3$. // Acta Crystallogr. Sect. E. Struct. Rep. Online. 2010. T. 66, № Pt 2. C. i12.
- 65 Chotard J.N. и др. Discovery of a Sodium-Ordered Form of $Na_3V_2(PO_4)_3$ below Ambient Temperature // Chem. Mater. 2015. T. 27, № 17. C. 5982–5987.
- 66 Lim S.Y. и др. Electrochemical and Thermal Properties of NASICON Structured $Na_3V_2(PO_4)_3$ as a Sodium Rechargeable Battery Cathode: A Combined Experimental and Theoretical Study // J. Electrochem. Soc. 2012. T. 159, № 9. C. A1393–A1397.
- 67 Nguyen L.H.B. и др. Stability in water and electrochemical properties of the $Na_3V_2(PO_4)_2F_3 - Na_3(VO)_2(PO_4)_2F$ solid solution // Energy Storage Mater. Elsevier, 2019. T. 20. C. 324–334.
- 68 Bianchini M. и др. $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ Revisited: A High-Resolution Diffraction Study // Chem. Mater. 2014. T. 26, № 14. C. 4238–4247.
- 69 Broux T. и др. Temperature Dependence of Structural and Transport Properties for $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ and $Na_3V_2(PO_4)_2F_{2.5}O_{0.5}$ // Chem. Mater. 2018. T. 30, № 2. C. 358–365.
- 70 Wu X. и др. Safety issues in lithium ion batteries: Materials and cell design // Front. Energy Res. 2019. T. 7, № JUL. C. 1–17.
- 71 Heiskanen S.K., Kim J., Lucht B.L. Generation and Evolution of the Solid Electrolyte Interphase of Lithium-Ion Batteries // Joule. Cell Press, 2019. T. 3, №

10. С. 2322–2333.
- 72 Roth E.P., Doughty D.H., Franklin J. DSC investigation of exothermic reactions occurring at elevated temperatures in lithium-ion anodes containing PVDF-based binders // *J. Power Sources*. 2004. Т. 134, № 2. С. 222–234.
- 73 Maleki H. и др. Thermal Stability Studies of Binder Materials in Anodes for Lithium-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2000. Т. 147, № 12. С. 4470.
- 74 Ge P., Foulletier M. Electrochemical intercalation of sodium in graphite // *Solid State Ionics*. 1988. Т. 28–30. С. 1172–1175.
- 75 Moriwake H. и др. Why is sodium-intercalated graphite unstable? // *RSC Adv. The Royal Society of Chemistry*, 2017. Т. 7, № 58. С. 36550–36554.
- 76 Lenchuk O., Adelhelm P., Mollenhauer D. New insights into the origin of unstable sodium graphite intercalation compounds // *Phys. Chem. Chem. Phys. The Royal Society of Chemistry*, 2019. Т. 21, № 35. С. 19378–19390.
- 77 Jung H.G. и др. Microscale spherical carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as ultra high power anode material for lithium batteries // *Energy Environ. Sci.* 2011. Т. 4, № 4. С. 1345–1351.
- 78 Zhang R., Fu Y., Yang X. Electrochemical and thermal characterization of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}||\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ lithium ion battery // *Solid State Ionics*. Elsevier, 2019. Т. 331, № October 2018. С. 43–48.
- 79 Yi T.F. и др. Structural and thermodynamic stability of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion battery // *J. Power Sources*. Elsevier B.V, 2013. Т. 222, № 59. С. 448–454.
- 80 Yu H.Y. и др. Thermal reactivity study of spinel lithium titanium oxide material for lithium ion battery by thermal and spectral analysis // *J. Power Sources*. 2014. Т. 257. С. 96–101.
- 81 Lee Y. и др. Influence of salt, solvents, and additives on the thermal stability of delithiated cathodes in lithium-ion batteries // *J. Electroanal. Chem.* Elsevier, 2017. Т. 807, № August. С. 174–180.
- 82 Gnanaraj J.S. и др. A Detailed Investigation of the Thermal Reactions of LiPF_6 Solution in Organic Carbonates Using ARC and DSC // *J. Electrochem. Soc.*

2003. Т. 150, № 11. С. A1533.
- 83 Tsukasaki H. и др. Thermal behavior and microstructures of cathodes for liquid electrolyte-based lithium batteries // *Sci. Rep. Springer US*, 2018. Т. 8, № 1. С. 1–9.
- 84 Li Y. и др. Ester- and Ether-Based Electrolytes for Na-Ion Batteries // *Sodium-Ion Batteries*. John Wiley & Sons, Ltd, 2022. С. 333–356.
- 85 Ponrouch A. и др. In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries // *Energy Environ. Sci.* 2012. Т. 5, № 9. С. 8572–8583.
- 86 Li Y. и др. Failure analysis with a focus on thermal aspect towards developing safer Na-ion batteries // *Chinese Phys. B.* 2020. Т. 29, № 4.
- 87 Jónsson E., Johansson P. Electrochemical oxidation stability of anions for modern battery electrolytes: A CBS and DFT study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Т. 17, № 5. С. 3697–3703.
- 88 Jiang X. и др. A Bifunctional Fluorophosphate Electrolyte for Safer Sodium-Ion Batteries // *iScience*. Elsevier Inc., 2018. Т. 10. С. 114–122.
- 89 Liu H. и др. Thermal issues about Li-ion batteries and recent progress in battery thermal management systems: A review // *Energy Convers. Manag.* Elsevier, 2017. Т. 150, № August. С. 304–330.
- 90 Feng X. и др. Mitigating Thermal Runaway of Lithium-Ion Batteries // *Joule*. Elsevier Inc., 2020. Т. 4, № 4. С. 743–770.
- 91 Haik O. и др. On the Thermal Behavior of Lithium Intercalated Graphites // *J. Electrochem. Soc.* 2011. Т. 158, № 8. С. A913.
- 92 Zheng Y. и др. In-depth investigation of the exothermic reactions between lithiated graphite and electrolyte in lithium-ion battery // *J. Energy Chem.* Elsevier, 2022. Т. 69. С. 593–600.
- 93 Savina A.A. и др. Sulfate-Containing Composite Based on Ni-Rich Layered Oxide $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ as High-Performance Cathode Material for Li-ion Batteries // *Nanomaterials*. 2020. Т. 10, № 12.
- 94 Zakharkin M. V и др. Electrochemical properties and evolution of the phase transformation behavior in the NASICON-type $\text{Na}_{3+x}\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$)

- cathodes for Na-ion batteries // *J. Power Sources*. Elsevier B.V., 2020. Т. 470, № February. С. 228231.
- 95 Bobyleva Z. V и др. Unveiling pseudocapacitive behavior of hard carbon anode materials for sodium-ion batteries // *Electrochim. Acta*. Elsevier Ltd, 2020. Т. 354. С. 136647.
- 96 Drozhzhin O.A. и др. β -NaVP2O7 as a Superior Electrode Material for Na-Ion Batteries: research-article // *Chem. Mater.* American Chemical Society, 2019. Т. 31, № 18. С. 7463–7469.
- 97 Burova D. и др. The rapid microwave-assisted hydrothermal synthesis of NASICON-structured Na₃V₂O₇: X(PO₄)₂F_{3-2x} (0 < x ≤ 1) cathode materials for Na-ion batteries // *RSC Adv.* Royal Society of Chemistry, 2019. Т. 9, № 34. С. 19429–19440.
- 98 Yi T.F., Yang S.Y., Xie Y. Recent advances of Li₄Ti₅O₁₂ as a promising next generation anode material for high power lithium-ion batteries // *J. Mater. Chem. A*. Royal Society of Chemistry, 2015. Т. 3, № 11. С. 5750–5777.
- 99 Colin J.-F. и др. Lithium Insertion in an Oriented Nanoporous Oxide with a Tunnel Structure: Ti₂Nb₂O₉ // *Chem. Mater.* 2008. Т. 20, № 4. С. 1534–1540.
- 100 Takahashi M. и др. Reaction behavior of LiFePO₄ as a cathode material for rechargeable lithium batteries // *Solid State Ionics*. 2002. Т. 148, № 3–4. С. 283–289.
- 101 Joachin H. и др. Electrochemical and Thermal Studies of Carbon-Coated LiFePO₄ Cathode // *J. Electrochem. Soc.* 2009. Т. 156, № 6. С. A401.
- 102 Park J.S. и др. Thermal properties of fully delithiated olivines // *J. Power Sources*. Elsevier B.V, 2014. Т. 256. С. 479–484.
- 103 Zhou W. и др. Na_xMV(PO₄)₃ (M = Mn, Fe, Ni) Structure and Properties for Sodium Extraction // *Nano Lett.* 2016. Т. 16, № 12. С. 7836–7841.
- 104 Drozhzhin O.A. и др. Phase Transformations and Charge Ordering during Li⁺ Intercalation into Hollandite-Type TiO₂ Studied by Operando Synchrotron X-ray Powder Diffraction // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. Т. 2020, № 9. С. 743–748.
- 105 Mukai K., Inoue T. Distinguishing the thermal behavior of Na- and Li-intercalated

- hard carbons via differential scanning calorimetry // *Electrochem. commun.* Elsevier, 2018. Т. 88, № February. С. 101–104.
- 106 Zhao L., Inoishi A., Okada S. Thermal risk evaluation of concentrated electrolytes for Li-ion batteries // *J. Power Sources Adv.* Elsevier Ltd, 2021. Т. 12. С. 100079.
- 107 Wang J. и др. Fire-extinguishing organic electrolytes for safe batteries // *Nat. Energy.* Springer US, 2018. Т. 3, № 1. С. 22–29.
- 108 Wu F. и др. Unveil the mechanism of solid electrolyte interphase on $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ formed by a novel $\text{NaPF}_6/\text{BMITFSI}$ ionic liquid electrolyte // *Nano Energy.* 2018. Т. 51. С. 524–532.
- 109 Kim K. и др. Understanding the thermal instability of fluoroethylene carbonate in LiPF_6 -based electrolytes for lithium ion batteries // *Electrochim. Acta.* Pergamon, 2017. Т. 225. С. 358–368.
- 110 Zhu Z. и др. Gradient Li-rich oxide cathode particles immunized against oxygen release by a molten salt treatment // *Nat. Energy.* 2019. Т. 4, № 12. С. 1049–1058.
- 111 Kim J. и др. Thermal stability of Fe-Mn binary olivine cathodes for Li rechargeable batteries // *J. Mater. Chem.* 2012. Т. 22, № 24. С. 11964–11970.
- 112 Chen G., Richardson T.J. Thermal instability of Olivine-type LiMnPO_4 cathodes // *J. Power Sources.* 2010. Т. 195, № 4. С. 1221–1224.
- 113 Ghosh S. и др. Structural and Electrochemical Sodium (De)intercalation Properties of Carbon-Coated $\text{NASICON-Na}_{3+y}\text{V}_{2-y}\text{Mn}_y(\text{PO}_4)_3$ Cathodes for Na-Ion Batteries // *Adv. Energy Sustain. Res.* 2022. Т. n/a, № n/a. С. 2200081.
- 114 Бобылева З.В. НЕГРАФИТИЗИРУЕМЫЙ УГЛЕРОД КАК АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ. МГУ, 2022. 113 с.
- 115 Sloop S.E. и др. Chemical reactivity of PF_5 and LiPF_6 in ethylene carbonate/dimethyl carbonate solutions // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2001. Т. 4, № 4. С. 42–44.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность своим научным руководителям профессору, член–корреспонденту Российской Академии Наук, доктору химических наук Антипову Евгению Викторовичу и ведущему научному сотруднику, кандидату химических наук Дрожжину Олегу Андреевичу, за предоставленные возможности, за всестороннюю поддержку, за полученный опыт и навыки, а также за слаженную работу и глубокую вовлеченность.

Автор благодарен сотрудникам Лаборатории неорганической кристаллохимии и Лаборатории материалов для электрохимических процессов за обстоятельное обсуждение работы: к.х.н. С.Я.Истомину, к.х.н. А.В.Миронову, к.х.н. Ю.А.Великодному, к.х.н. С.М.Казакову, к.х.н. Э.В.Жариковой, к.х.н. М.Г.Розовой, к.х.н. Н.Р.Хасановой, к.х.н. Р.В.Панину, а также сотруднику Лаборатории направленного неорганического синтеза к.х.н. В.Ю.Верченко за помощь в проведении экспериментов по высокотемпературной рентгеновской дифракции.

Автор выражает благодарность лично аспирантам и студентам Лаборатории неорганической кристаллохимии и Лаборатории материалов для электрохимических процессов: к.х.н. М.В.Захаркину, к.х.н. З.В.Бобылевой, В.А.Шевченко, Т.И.Перфильевой, М.Абдуллаеву, PhD. К.А.Досаеву, Д.С.Луценко, А.А.Курашкиной, Н.С.Буряку, М.О.Неструеву, А.П.Маренко, А.К.Дьяконову, Н.Ябланович за предоставление материалов и за интересные вопросы.