

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

на правах рукописи

Самигуллин Руслан Ринатович

Термическая стабильность материалов для металл–ионных аккумуляторов

Специальность 1.4.15 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедрах электрохимии и неорганической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

**Научные
руководители:**

*Дрожжин Олег Андреевич,
кандидат химических наук;*

*Антипов Евгений Викторович,
доктор химических наук, член–корреспондент РАН.*

**Официальные
оппоненты:**

*Успенская Ирина Александрова,
доктор химических наук, доцент,
профессор кафедры физической химии химического
факультета МГУ имени М.В.Ломоносова;*

*Клямкин Семен Нисонович,
доктор химических наук, доцент,
профессор кафедры химической технологии и
новых материалов химического факультета МГУ
имени М.В.Ломоносова;*

*Иткис Даниил Михайлович,
кандидат химических наук,
заведующий лабораторией химических источников
тока ФИЦ ХФ имени Н.Н.Семенова РАН.*

Защита диссертации состоится «30» июня 2023 года в 13:00 часов на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991 г. Москва, Ленинские горы 1, стр. 3, Химический факультет, ауд. 446.

Email: dissovetinorg@gmail.com (Хасанова Н.Р., учёный секретарь диссертационного совета МГУ.014.8),

ruslan_samigullin@hotmail.com (Самигуллин Р.Р., соискатель)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В.Ломоносова, (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/014.8/2550>

Автореферат разослан «30» мая 2023 года.

Учёный секретарь
диссертационного совета МГУ.014.8,
кандидат химических наук,



Хасанова Н.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 исследователи и инженеры сосредотачивают усилия на увеличении термической стабильности электродных материалов и электролитов ЛИА. За последнее десятилетие был опубликован ряд 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. 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. 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.

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 (хронопотенциметрия 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 МИА различного состава, а также комбинаций «электрод–электролит»;

– Впервые получены данные о фазовых трансформациях заряженных электродных материалов МИА 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:

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 заряженных электродных материалов и 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.х.н. 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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе «**Введение**» обоснована актуальность выбранной темы работы, сформулированы цель и задачи, перечислены объекты исследования, отмечены научная новизна, практическая значимость работы, ключевые результаты, описана апробация полученных результатов, а также личный вклад автора.

В главе «**Литературный обзор**» изложены результаты систематического анализа литературных данных, посвящённых тематике термической стабильности электродных материалов для литий–ионных и натрий–ионных аккумуляторов. Описан принцип работы, устройство и основные характеристики металл–ионного аккумулятора. Подробно рассмотрены наиболее важные с научной и практической точек зрения оксидные и полианионные соединения (фосфаты щелочных и переходных металлов) в качестве катодных материалов для литий–ионных и натрий–ионных аккумуляторов; углеродные материалы и материалы на основе оксидов титана в качестве анодных материалов МИА; а также электролиты ЛИА и НИА, с точки зрения их термической стабильности. Рассмотрены особенности кристаллической структуры материалов, их термическая стабильность и фазовые превращения, протекающие при высоких температурах.

В главе «**Экспериментальная часть**» приведены объекты исследования, а также описаны методы исследования, используемое оборудование и особенности проведения экспериментов.

Объектами исследования выступали катодные, анодные материалы и электролиты для литий–ионных и натрий–ионных аккумуляторов, а также их смеси. Все материалы были заряжены до потенциалов, соответствующих полной степени заряда материалов (в случае слоистых оксидов – до извлечения $\sim 0,5 \text{ Li}^+$ или Na^+ на формульную единицу), при плотности тока $C/10$ в электрохимических

ячейках разборного типа, в качестве противоэлектрода служил соответствующий щелочной металл. Составы всех объектов исследования, а также их сокращенные названия, представлены далее: $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ – NMC111; LiFePO_4 – LFP; Графит – GR; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ – LTO; $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ – TNO; $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ – NFM111; $\text{NaNi}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{O}_2$ – NFM 211; $\text{NaNi}_{1/4}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/4}\text{O}_2$ – NFM121; $\text{NaNi}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ – NFM112; $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ – NVP; $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ – NVMP; $\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ – NVOPF; $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ – NVPO; Неграфитируемый углерод – «твердый» углерод – HC; 1M LiPF_6 в EC:DEC:DMC (Riol electrolyte); 3M LiPF_6 в EC:DEC:DMC; 1M NaPF_6 в EC:DEC (Kishida electrolyte); 1M NaPF_6 (Kishida) в EC:DEC; 1M NaPF_6 (Sigma) в EC:DEC; 2M NaPF_6 (Kishida) в EC:DEC; 3M NaPF_6 (Kishida) в EC:DEC; 1M NaPF_6 в PC (Kishida electrolyte); 3M NaPF_6 (Sigma) в PC; >3M (нас.) NaPF_6 (Sigma) в PC; 1M NaPF_6 (Sigma) в PC:FEC; 1M NaPF_6 (Kishida) в PC:EC; 1M NaClO_4 (Русхим) в PC.

В работе был использован комплекс инструментальных методов исследования, направленных на изучение:

1 Электрохимической активности материалов – получение исследуемых материалов в заряженном состоянии (гальваностатическое циклирование);

2 Термической стабильности электродных материалов в «заряженном» виде и электролитов, а также их смеси (дифференциальная сканирующая калориметрия – ДСК);

3 Фазового состава материалов (порошковая рентгеновская дифракция – ПРД), а также его трансформации после и во время термической обработки (*ex situ*, *in situ* ПРД).

Глава «**Результаты и обсуждение**» включает в себя три основных раздела.

В первом разделе, «**Термическая стабильность электродных материалов**», представлены результаты анализа термической стабильности материалов методами ДСК и ПРД (как *ex situ*, так и *in situ*). Основными объектами исследования являлись электродные материалы МИА в заряженном виде. Гальваностатические кривые заряда электродных материалов до соответствующих потенциалов относительно Li/Li^+ или Na/Na^+ при плотности тока $C/10$ приведены на Рисунке 1.

Как можно видеть из Рисунка 1, удельная емкость материалов и потенциалы окислительно–восстановительных процессов соответствуют литературным данным, что позволяет использовать заряженные материалы в качестве образцов в дальнейшей работе для получения воспроизводимых и достоверных результатов.

Отдельно можно отметить особенности электрохимического поведения электродов в двух семействах катодных материалов – слоистых оксидах $\text{NaNi}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NFM) и фосфатах со структурой NASICON $\text{Na}_{3+x}\text{Mn}_x\text{V}_2\text{-}$

$x(\text{PO}_4)_3$. Так, при увеличении доли одного из 3d-металлов вид зарядо-разрядных кривых слоистого оксида эквимольного состава (по d-элементам) $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NFM111) трансформируется. На Рисунке 1в видно, что в окне потенциалов 2,9–4,0 В электрохимические отклики для всех образцов очень близки (хотя средний рабочий потенциал увеличивается в ряду $\text{NFM121} < \text{NFM111} < \text{NFM211}$), в то время как для образца с увеличенным содержанием марганца форма зарядной кривой имеет другой вид. 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 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ [1].

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. 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 Рисунка 1г, 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, связано с деинтеркаляцией Na^+ из позиции Na1. В случае незамещённого 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.

Термическая стабильность катодных материалов ЛИА и НИА

Термическая стабильность всех материалов (масса образцов ≈ 6 мг) в заряженном виде была изучена с помощью метода ДСК (прибор Netzsch DSC 204 F1 Phoenix), в диапазоне температур от 50 °С до 450 °С со скоростью нагрева 5 К/мин в герметичных стальных тиглях высокого давления.

В ходе работы была исследована термическая стабильность двух основных типов катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов: на основе слоистого оксида и фосфата лития-железа. 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 невысокую термическую стабильность (Рисунок 2а). Интенсивное разложение начинается при 230 °С с пиком при 330 °С, тепловой эффект при этом составляет 187 Дж/г. Основным продуктом разложения литиевого слоистого оксида по данным *ex situ* ПРД является шпинель LiM_2O_4 (Таблица 1), что соответствует литературным данным [2].

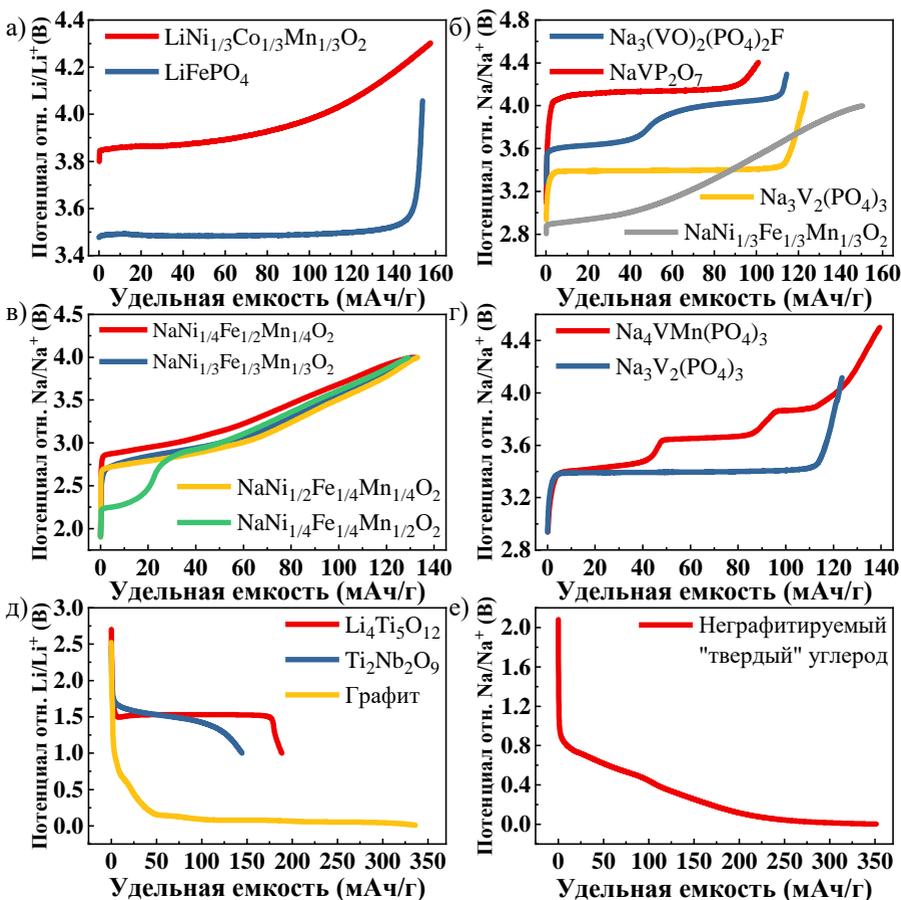


Рисунок 1 – Гальваностатические зарядные кривые: а) катодов ЛИА, б) катодов НИА, в) слоистых оксидов НИА в зависимости от состава, г) фосфатов со структурой NASICON в зависимости от состава, д) анодов ЛИА и е) анода НИА

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 2б): 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. При нагревании фосфата железа фаза FePO_4 не сохраняется и переходит в смесь пирофосфатов железа, что было подтверждено *ex situ* ПРД (Таблица 1). Образование пирофосфатов можно объяснить тем, что они являются более термически устойчивыми соединениями.

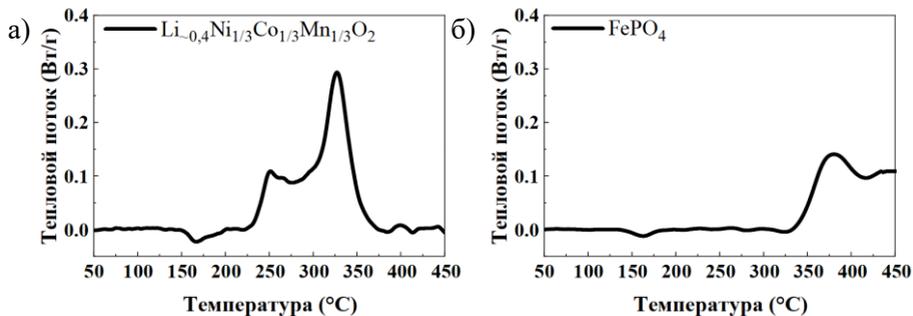


Рисунок 2 – ДСК кривые «сухих» заряженных катодных материалов ЛИА:
 а) $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC111) и б) FePO_4 (LFP)

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.

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 3а. Экзотермическая реакция разложения начинается при температуре 250 °С с максимумом при 320 °С и энергией 319 Дж/г (что в $\sim 1,5$ раза больше, чем для литиевого оксида – NMC). Увеличение выделившейся энергии для натриевого слоистого оксида по сравнению с литиевым можно объяснить тем, что этот материал разлагается полностью до простых оксидов, вследствие того, что натрий-содержащая шпинель не может быть образована из-за большого радиуса Na^+ .

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 1в), но также влияет и на термическую стабильность. Увеличение содержания железа и никеля приводит к уменьшению стабильности по сравнению с материалом с эквимольным количеством переходных металлов (NFM111), а увеличение доли марганца имеет обратный эффект (Таблица 1). 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. Наличие простых оксидов d-металлов в продуктах разложения всех материалов NFM с различным содержанием 3d-катионов было подтверждено *ex situ* ПРД.

Заряженный до 3,8 В материал $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON имеет состав, близкий к $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$, и проявляет хорошую термическую стабильность в температурном интервале 50–345 °С (Рисунок 3б). При дальнейшем нагревании образец демонстрирует экзотермический пик с максимумом при 415 °С и энергией 78 Дж/г. Таким образом, этот материал оказался стабильнее слоистых оксидов, но теплота его разложения выше, чем у FePO_4 . *Ex situ* ПРД этого материала после ДСК выявила присутствие единственной кристаллической фазы со структурой NASICON.

Замещение ванадия марганцем в материале со структурой NASICON приводит к изменению его электрохимических (Рисунок 1б, справа) и термических свойств (Таблица 1). 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 – $\text{Na}_{-2}\text{VMn}(\text{PO}_4)_3$ при 3,8 В и – $\text{Na}_{-1}\text{VMn}(\text{PO}_4)_3$ при 4,5 В) начинает экзотермически разлагаться на ~100 °С ниже по сравнению с материалом состава $\text{Na}_1\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (248,8 °С < 347,4 °С). Низкая термическая стабильность $\text{Na}_{4-x}\text{VMn}(\text{PO}_4)_3$ подтверждается и тем фактом, что, по данным высокотемпературной ПРД, марганец–содержащий материал в заряженном виде аморфизуется уже при ~200 °С, в то время как образец состава $\text{Na}_{3-x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ сохраняет кристаллическую структуру во всем исследуемом диапазоне температур (Рисунок 4). 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 (СЕI), а для $\text{Na}_{4-x}\text{VMn}(\text{PO}_4)_3$ – также о меньшей стабильности фазы с обедненной натрием позицией Na1.

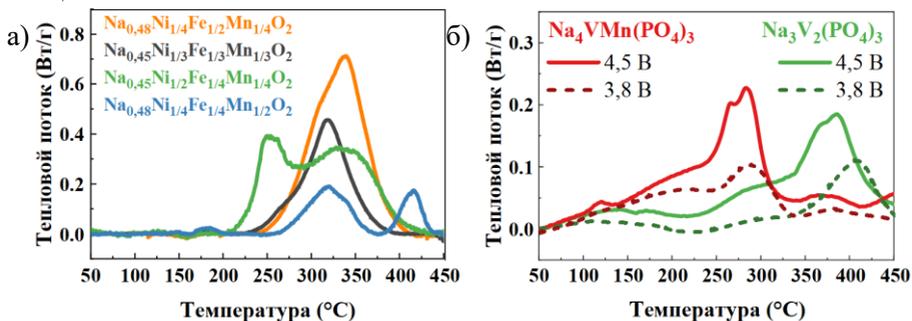


Рисунок 3 – ДСК кривые «сухих» заряженных катодных материалов НИА: а) слоистые оксиды НИА в зависимости от состава и б) фосфаты со структурой NASICON в зависимости от состава и степени заряда

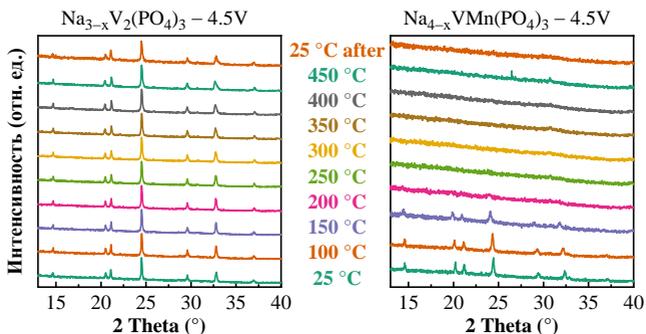


Рисунок 4 – Данные *in situ* ВТПРД заряженных, до 4,5 В, фосфатов со структурой NASICON в зависимости от состава

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 5а). Величина экзотермического эффекта разложения $\text{Na}_{-1}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ (111 Дж/г) близка к аналогичному показателю для $\text{Na}_{-1}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, однако температура пика разложения ниже – 220 °С, а сам процесс «растянут» до 390 °С. Как и в случае катодного материала со структурой NASICON, ПРД образца после эксперимента выявила наличие одной кристаллической фазы, параметры элементарной ячейки которой соответствуют исходному (натрированному) фторидофосфату. Кроме того, можно отметить значительную аморфизацию образца, которая выражается в уменьшении соотношения пик/фон и уширении рефлексов на дифрактограмме, и может быть связана с образованием аморфных фосфатов и/или фторидов ванадия/натрия.

Наиболее перспективным катодным материалом для натрий–ионных аккумуляторов с точки зрения безопасности является $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$, который демонстрирует отличные результаты термической стабильности (Рисунок 5б, Таблица 1): выделения тепла не происходит во всем измеряемом температурном диапазоне 50–450 °С.

Термическая стабильность анодных материалов ЛИА и НИА

В качестве анодов ЛИА были изучены графит и два оксидных материала. Графит в литированном состоянии (состав близок к LiC_6) показывает низкую термическую стабильность (Рисунок 6). При температуре около 300 °С наблюдается сильный экзотермический эффект, что соответствует литературным данным [3]. По данным *ex situ* ПРД после эксперимента ДСК было обнаружено, что основным продуктом разложения литированного анодного материала является нелитированный (исходный) графит, с небольшим содержанием фазы карбида лития (Li_2C_2).

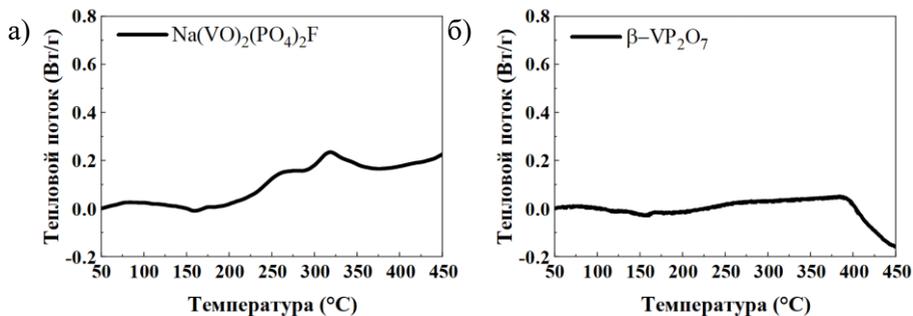


Рисунок 5 – ДСК кривые «сухих» заряженных катодных материалов НИА:
а) $\text{Na}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ (NVO PF) и б) $\beta\text{-VP}_2\text{O}_7$ (NVPO)

Таблица 1 – Данные ДСК и основные фазы, обнаруженные методом *ex situ* ПРД, для катодных материалов МИА

Катодный материал в исходном виде	Температура начала, °С	Температура пика, °С	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	NaF , NiO , Fe_3O_4 , MnO
$\text{NaNi}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{O}_2$	229	254	584	NaF , NiO , Fe_3O_4 , MnO
		353		
$\text{NaNi}_{1/4}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/4}\text{O}_2$	269	340	620	NaF , NiO , Fe_3O_4 , MnO
$\text{NaNi}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$	265	323	179	NaF , NiO , Fe_3O_4 , MnO
		417		
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 3,8 В	347	415	78	$\text{Na}_{3-x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 4,5 В	337	386	151	$\text{Na}_{3-x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$
$\text{Na}_4\text{VMn}(\text{PO}_4)_3$ 3,8 В	249	291	94	–
$\text{Na}_4\text{VMn}(\text{PO}_4)_3$ 4,5 В	249	267	197	–
		283		
$\text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$	219	317	111	$\text{Na}_{3-x}(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$
$\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$	–	–	–	$\beta\text{-VP}_2\text{O}_7$

Литий–титановая шпинель $\text{Li}_4\text{Tl}_5\text{O}_{12}$, которая используется в качестве замены графита для создания высокомоощных и безопасных ЛИА, в литированном состоянии имеет состав $\text{Li}_7\text{Tl}_5\text{O}_{12}$ и кубическую структуру каменной соли (NaCl). При нагревании заряженный материал проявляет хорошую термическую стабильность (Рисунок б) 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. *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 термоаналитического исследования показала, что основной фазой является исходный титанат лития с небольшим содержанием фазы фторида лития LiF.

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 6): значительного выделения тепла не происходит во всем измеряемом температурном диапазоне 50–450 °С. Как и в случае с пирофосфатом ванадия, отсутствие экзотермических процессов приводит к тому, что, по данным *ex situ* ПРД, данный материал не претерпевает фазовых превращений.

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 6). 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 [4]. 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 (Таблица 2). Главной кристаллической фазой разложения натрированного неграфитируемого углерода, по данным *ex situ* ПРД, является фторид натрия, который, очевидно, образуется за счет реакции взаимодействия материала связующего PVdF с внедренным натрием.

Таблица 2 – ДСК данные и основные фазы, обнаруженные методом *ex situ* ПРД для анодных материалов после ДСК

Анодный материал 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
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	350	381	53	$\text{Li}_{7-x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
$\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$	–	–	–	$\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$
Неграфитируемый «твердый» углерод	150	180, 290	610	NaF

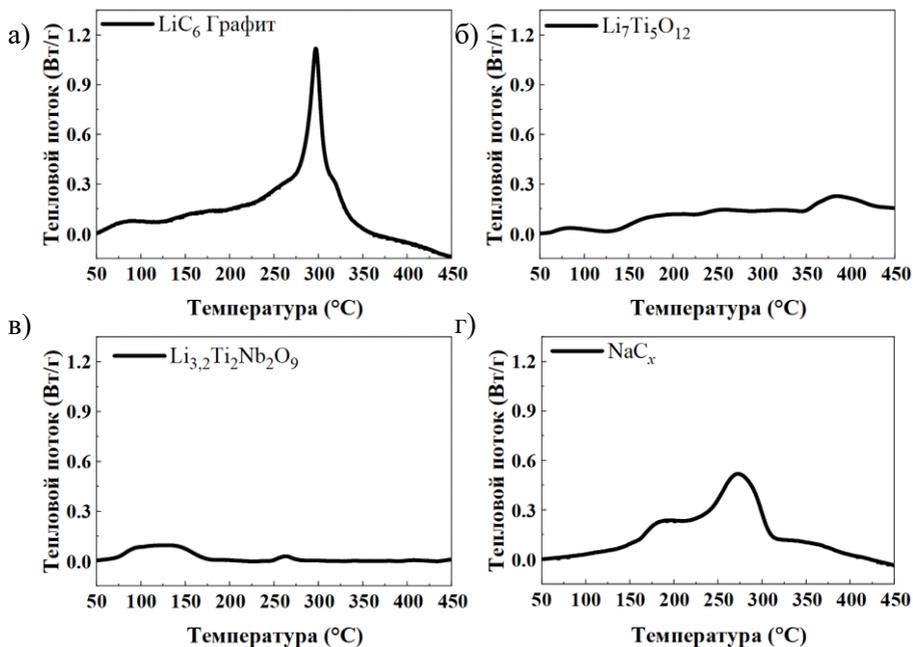


Рисунок 6 – ДСК кривые «сухих» заряженных анодных материалов МИА: а) LiC_6 , б) $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), в) $\text{Li}_{3,2}\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (TNO) и г) NaC_x

Термическая стабильность электролитов ЛИА и НИА

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 температурную устойчивость нескольких растворов, варьируя такие параметры, как а) тип соли, б) состав растворителя и в) концентрацию соли.

Как видно из кривых ДСК (Рисунок 7а), стандартный (коммерчески используемый) электролит ЛИА на основе 1М раствора LiPF_6 в смеси алкилкарбонатов имеет характерную S-образную форму с эндотермическим эффектом разложения сольвата LiPF_6 с последующей экзотермической реакцией взаимодействия PF_5 с компонентами растворителя [5].

Стоит отметить, что в плане термической устойчивости электролита натрий–ионная система обладает некоторым преимуществом перед литий–ионной. Из литературы известно, что чистая соль LiPF_6 разлагается после плавления ($T_{\text{пл.}}=195\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{нач. разл.}}\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$) с образованием фторида лития (LiF) и пентафторида фосфора (PF_5). Натриевый аналог (NaPF_6), в свою очередь, имеет более высокий температурный диапазон устойчивости: $T_{\text{пл.}}=280\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{нач. разл.}}\sim 290\text{ }^\circ\text{C}$.

Часто в литературе используют электролиты на основе безводного перхлората натрия (NaClO_4). Однако это снижает термическую устойчивость электролита из-за сильных окислительных свойств перхлорат-иона: температура начала разложения снижается до ~ 250 °С, тепловой эффект возрастает до 629,1 Дж/г (Рисунок 7в).

Из кривых ДСК (Рисунок 7б) 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 РС:FEC – температура разложения составляет $232,1$ °С, а энтальпия равна 714 Дж/г. Электролиты на основе смесей ЕС:DEC, ЕС:РС 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 ЕС:DEC, ЕС:РС соответственно). Термическая стабильность электролитов хорошо коррелирует с термической стабильностью чистых растворителей без добавления соли (Рисунок 7г).

Как и в случае LiPF_6 , повышение концентрации соли NaPF_6 , которая положительным образом сказывается на устойчивости растворов электролитов при высоких потенциалах, ухудшает термическую стабильность электролитов. При увеличении концентрации до 2 моль/л (2М) температура начала разложения снижается 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 иной «структурой» сольватных комплексов, которая наблюдается для высококонцентрированных растворов.

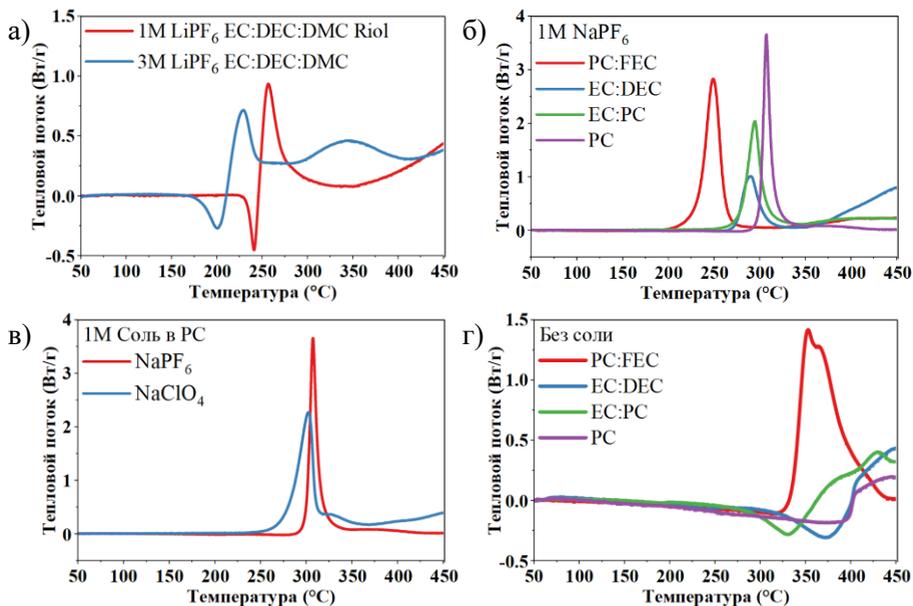


Рисунок 7 – Кривые ДСК: а) электролитов ЛИА в зависимости от концентрации, б) электролитов НИА в зависимости от состава растворителя, в) электролитов НИА на основе PC в зависимости от состава соли и г) чистых растворителей

Таблица 3 – Данные анализа ДСК процессов разложения электролитов МИА

Электролит	Температура начала, °С	Температура пика, °С	Тепловой эффект, Дж/г
1M LiPF ₆ в EC:DEC:DMC	245	257	227
3M LiPF ₆ в EC:DEC:DMC	210, 294	230, 344	272
1M NaPF ₆ в EC:DEC	274	290	268
2M NaPF ₆ в EC:DEC	258	270	280
3M NaPF ₆ в EC:DEC	257	267	246
1M NaPF ₆ в PC	300	307	476
3M NaPF ₆ в PC	283	287	400
>3M (нас.) NaPF ₆ в PC	280	285	334
1M NaPF ₆ в PC:FEC	232	249	714
1M NaPF ₆ в PC:EC	279	295	459
1M NaClO ₄ в PC	279	302	629

Термическая стабильность комбинаций «электрод–электролит»

Следующим шагом работы стало изучение термической стабильности комбинаций «электродный материал–электролит». Для этого использовали 1М LiPF₆ в EC:DEC:DMC в случае материалов для ЛИА и 1М NaPF₆ в EC:DEC – 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. Так, из кривых ДСК (Рисунок 8а) для делиитированного слоистого оксида Li_{1-0,4}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 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 энергии относительного «сухого» катодного материала при этом составило более 5 раз – с 187 Дж/г до 1055 Дж/г.

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 8б) видно, что разложение катодного материала происходит раньше (относительно «сухого» электрода) на 44 °С – при температуре около 340 °С. 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.

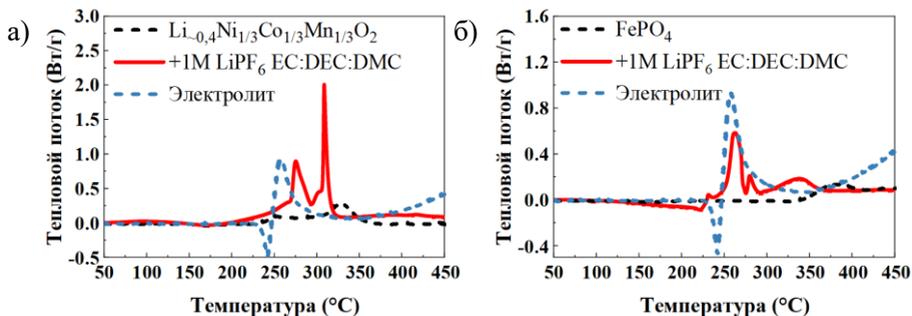


Рисунок 8 – Кривые ДСК комбинаций катодный материал ЛИА – электролит (1М LiPF₆ в EC:DEC:DMC): а) Li_{0,4}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (NMC111) и б) FePO₄ (LFP)

Термическая стабильность заряженных анодных материалов также значительно отличается при добавлении электролита. Из кривых ДСК (Рисунок 9а) литированного графита в присутствии электролита можно наблюдать три экзотермических процесса. Первый, с пиком в районе 130 °С, 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 °С, связанный, скорее всего, с разложением электролита и взаимодействием продуктов распада с различными компонентами электрода. Наконец, процесс при 293 °С хорошо соответствует сигналу от «сухого» электрода (см. Рисунок 6). Тепловой эффект при этом увеличился в ~5 раз до 2334 Дж/г относительно «сухого» литированного графита, в то время как относительно электролита энтальпия увеличилась в 10 раз.

Так же как и в случае с литированным графитом, на кривой ДСК для литий–титановой шпинели в присутствии электролита можно наблюдать несколько процессов (Рисунок 9б), хотя и с меньшей интенсивностью теплового потока. Сначала, вероятно, происходит разложение метастабильной пленки SEI (125 °С) затем – разложение электролита (240 °С), далее – взаимодействие продуктов разложения с литированной фазой литий–титановой шпинели (290 °С и 317 °С). 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 (TiO₂), фторида лития и титаната лития. Стоит отметить, что сильный рост энергии разложения был обнаружен и в случае анодного материала на основе титано–ниобата (Рисунок 9в). Суммарный тепловой эффект составил 744 Дж/г, что в ~1,5 раза больше, чем для заряженной литий–титановой шпинели в присутствии электролита.

В случае комбинации заряженного неграфитируемого углерода с электролитом основной экзотермический процесс начинается на ~50 ° раньше, чем для «сухого» электрода (Рисунок 9г). Энтальпия при этом увеличилась в ~2 раза с 610 Дж/г до 1205 Дж/г, однако эта величина почти вдвое меньше, чем тепловой эффект в системе LiC₆ + 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 NaPF₆, которая растворена в электролите. Стоит также отметить, что, как и в случае комбинации анодных материалов ЛИА с электролитом, на кривой ДСК неграфитируемого углерода присутствует пик разложения SEI при ~130 °С, однако его интенсивность гораздо ниже, чем для материалов в литий–ионной системе.

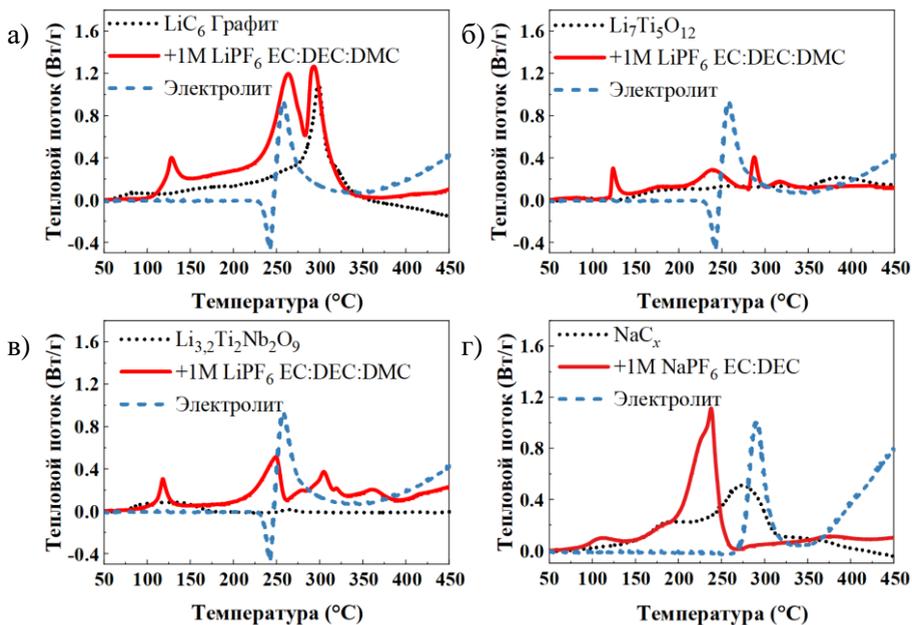


Рисунок 9 – Кривые ДСК комбинаций анодный материал – электролит: а) LiC_6 , б) $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), в) $\text{Li}_{3,2}\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (TNO) и г) NaC_x

Процессы разложения смеси «катодный материал – электролит» в случае материалов НИА значительно отличаются от процессов, происходящих в «сухих» электродах (Рисунок 10). Так же, как и в случае с литиевым слоистым оксидом, на кривой ДСК для натриевого слоистого оксида в присутствии электролита можно наблюдать интенсивный экзотермический процесс в температурном диапазоне 280–300 °С (Рисунок 10а), 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.

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. Поскольку ванадий не способен окислить кислород из фосфатной группировки, он реагирует с компонентами электролита/растворителя. Аналогичный эффект был отмечен и изучен группой С.Витингема [5] для литиевого катодного материала Li_2VOPO_4 . Авторы этой работы предположили, что реакция между заряженным материалом

(VOPO₄) и растворителем в электролите ускоряется из-за присутствия LiPF₆. Стоит отметить тот факт, что в случае Na₃(VO)₂(PO₄)₂F в заряженном виде (Na(VO)₂(PO₄)₂F) ванадий имеет более высокую степень окисления +5, по сравнению с NaV⁴⁺₂(PO₄)₃ и V⁴⁺P₂O₇, что, в свою очередь приводит к существенному снижению температуры начала процесса разложения на 50–70 °С. Величины наблюдаемых тепловых эффектов, а также фазовый состав образцов после ДСК экспериментов в присутствии электролита, приведены в Таблице 4.

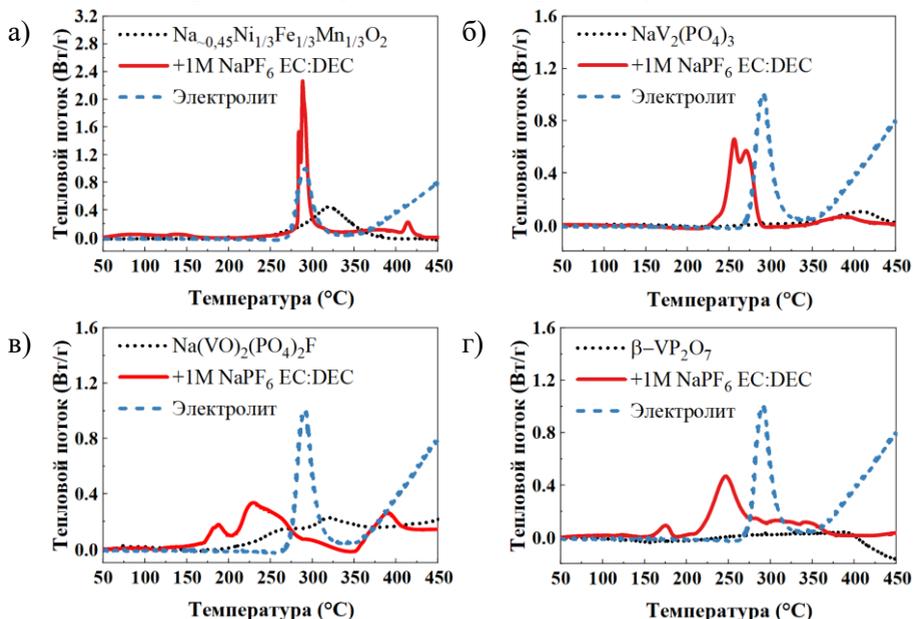


Рисунок 10 – Кривые ДСК комбинаций катодный материал НИА – электролит (1M NaPF₆ в EC:DEC): а) Na_{0.45}Ni_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ (NFM111), б) Na₃V₂(PO₄)₃ (NVP), в) Na(VO)₂(PO₄)₂F (NVOPF) и г) β-VP₂O₇ (NVPO)

Таблица 4 – ДСК данные и фазовый состав 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	Основные фазы (<i>ex situ</i> ПРД)
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	200	275, 309	(187) 1055	LiF, MnF ₂ , CoO, NiO
LiFePO ₄	225	263, 280, 340	(50) 276	LiFePO ₄ F, Fe ₂ P ₂ O ₇
Графит	120	128, 264, 293	(449) 2334	LiF, Графит
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	120	124, 238, 288, 318	(53) 482	LiF, TiO ₂ -анатаз, Li _{4+x} Ti ₅ O ₁₂
Ti ₂ Nb ₂ O ₉	110	118, 249, 305, 360	(–) 744	LiF, TiO ₂ -рутил, Li _x Ti ₂ Nb ₂ O ₉

Продолжение таблицы 4

Исходный материал	Температура начала, °С	Температура пика, °С	Тепловой эффект, Дж/г	Основные фазы (<i>ex situ</i> ПРД)
$\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	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	$\alpha\text{-NaVP}_2\text{O}_7$
Неграфитируемый «твердый» углерод	85	114, 238	(610) 1205	NaF

Следующая глава, «Обсуждение результатов», посвящена интерпретации полученных данных и объяснению основных закономерностей, установленных в работе. Полученные результаты позволяют сформировать ряд заключений, приведенных ниже.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

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 низкую термическую стабильность: невысокая температура разложения и выделение кислорода в процессе разложения обусловлены низкой стабильностью слоистой структуры. Стоит отметить, что в то время как литиевый слоистый оксид при разложении образует шпинели (LiM_2O_4) [2], натриевый слоистый оксид натрий-содержащие шпинели образовать не может 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 большей теплоты, чем в литиевой системе.

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, что приводит к окислению O^{2-} и выделению кислорода при относительно небольшом нагреве.

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 мы связываем в первую очередь с процессом разложения компонентов, находящихся на поверхности катодного материала – твердой пленки продуктов разложения катода и/или электролита (SEI, CEI). Подтверждение этому следует из экспериментов *in situ* высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции (Рисунок 4), поскольку данный материал в заряженном виде сохраняет свою структуру во всем измеряемом температурном диапазоне (25 – 450 °С).

Замещение V^{3+} на Mn^{2+} (с внедрением дополнительного Na^+ для компенсации заряда) негативно сказывается на термической стабильности катодного материала НИА со структурой NASICON. Аналогичную тенденцию наблюдали авторы, изучавшие замещение железа марганцем в материалах со структурой оливина $LiMPO_4$ ($M = Fe, Mn$). Делитированный катодный материал $Li_{1-y}FePO_4$ стабилен до 450–500 °С, но $Li_{1-y}MnPO_4$ начинает разлагаться уже при ~200 °С с образованием $Mn_2P_2O_7$ и выделением кислорода. Причиной схожего поведения материала со структурой NASICON с повышенным содержанием марганца может служить низкая стабильность Mn^{3+} в структуре из-за эффекта Яна–Теллера, как и в случае с литиевыми аналогами со структурой оливина.

Наиболее безопасным катодным материалом для натрий–ионных аккумуляторов с точки зрения термической устойчивости является материал на основе $\beta-NaVP_2O_7$, который не проявляет каких–либо экзотермических процессов в температурном интервале 50–450 °С. Поведение этого материала можно объяснить уже упоминавшейся высокой стабильностью пирофосфатов. По данным ПРД, $\beta-VP_2O_7$ сохраняет структуру после эксперимента.

Преимущества, которые дают материалы с каркасным типом структуры, можно видеть также на примере анодных материалов. Заряженный анодный материал на основе литий–титановой шпинели LTO с трехмерным структурным каркасом проявляет хорошую термическую стабильность вплоть до температуры 350 °С с более низким экзотермическим процессом (53 Дж/г), чем у литированного графита. Небольшой экзотермический процесс при 380 °С может быть связан с реакциями, происходящими на поверхности материала – например, взаимодействием со связующим PVdF. Наличие небольшой примеси фторида лития в продукте после ДСК эксперимента и сохранение фазы $Li_{4+x}Ti_5O_{12}$ подтверждает это предположение.

Наиболее безопасным анодным материалом с точки зрения термической устойчивости является материал на основе оксида титана–ниобия TNO, который также имеет каркасную структуру. Заряженный титано–ниобат ($Li_{3,2}Ti_2Nb_2O_9$) демонстрирует очень слабый экзотермический процесс 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 раньше, чем литированный графит, и выделяет на 161 Дж/г энергии больше. Разупорядоченная структура «твердого» углерода, а также более сложный механизм внедрения натрия, приводят к тому, что процесс разложения натрированной фазы, в отличие от LiC_6 , начинается раньше и сильно «растянут» вдоль температурной оси.

Результаты исследования термической стабильности электролитов для ЛИА соответствуют литературным данным – для тех объектов, по которым имеются опубликованные результаты. 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) 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.

Термическая стабильность заряженных электродных 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.

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 дельфитированного фосфата железа. Как было отмечено ранее, процесс восстановления ванадия органическим растворителем значительно ускоряется в присутствии электролитной соли, хотя однозначной причины такого ускорения на сегодняшний день не установлено. При этом стоит отметить, что выделение кислорода из данных материалов затруднено наличием фосфатных групп, поэтому вероятность теплового разгона при химическом горении электролита остается намного ниже, чем у слоистых оксидных материалов.

Достаточно высокий рост выделяемой энергии для смеси «материал-электролит», по отношению к «сухим» электродами, продемонстрировали и 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 нормировать теплоту разложения не на массу, а на удельную 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 . С другой стороны, если для литий-ионной системы существует анодные материалы на основе оксидов титана, обладающие повышенной стабильностью, то для натрий-ионных аккумуляторов необходимо проводить дальнейшие 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 в высоких степенях окисления (+4 и +5) по отношению к компонентам электролита. Тем не менее, с точки зрения количества выделяемой теплоты, ряд термической стабильности сохраняется: $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2 > \text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 \approx \text{Na}_3(\text{VO})_2(\text{PO}_4)_2\text{F} > \beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$;

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 этого 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 ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Kubota K. и др. Electrochemistry and Solid-State Chemistry of NaMeO₂ (Me = 3d Transition Metals) // *Adv. Energy Mater.* 2018. Т. 8, № 17. С. 1–30.
- 2 Bak S. и др. Structural Changes and Thermal Stability of Charged LiNi // *Appl. Mater. Interfaces.* 2014. Т. 6, № 24. С. 22594–22601.
- 3 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.
- 4 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.
- 5 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.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Научные статьи, опубликованные в журналах WoS, Scopus, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности:

- 1 Samigullin R.R., Drozhzhin O.A., Antipov E.V. Comparative Study of the Thermal Stability of Electrode Materials for Li-Ion and Na-Ion Batteries // *ACS Applied Energy Materials.* 2021. Т. 5. № 1. С. 14–19. Импакт-фактор – 6,959 (WoS), доля участия – 70%
- 2 Drozhzhin O.A., Grigoryev V.V., Alekseeva A.M., Samigullin R.R., Aksyonov A.D., Boytsova O.V., Chernyshov D.Y., Shapovalov V.V., Guda A.A., Soldatov A.V., Stevenson K.J., Abakumov A.M., Antipov E.V. Revisited Ti₂Nb₂O₉ as an Anode Material for Advanced Li-Ion Batteries // *ACS Applied Materials & Interfaces.* 2021. Т. 13. № 47. С. 56366–56374. Импакт-фактор– 10,383 (WoS), доля участия – 25%.
- 3 Samigullin R.R., Zakharkin M.V., Drozhzhin O.A., Antipov E.V. Thermal stability of NASICON-type Na₃V₂(PO₄)₃ and Na₄VMn(PO₄)₃ as cathode materials for sodium-ion battery // *Energies.* 2023. Т. 16. № 7. С. 3051. Импакт-фактор– 3,252 (WoS), доля участия – 60%.

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. А.М.Алексеевой, 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, Г.П.Лакиенко за предоставление материалов и за интересные вопросы.