

**Аннотация, публикуемая на сайте РФФИ на русском языке (кратко - описать содержание проведенного исследования и полученные результаты за отчетный период)**

Термическая стабильность материалов катодов (положительных электродов), анодов (отрицательных электродов) и электролитов для металл-ионных аккумуляторов (МИА) является важной характеристикой с точки зрения их безопасности. Термическая стабильность электродных материалов ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ , графит,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ ,  $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ,  $\text{NaNi}_{1/2}\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{O}_2$ ,  $\text{NaNi}_{1/4}\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/4}\text{O}_2$ ,  $\text{NaNi}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ ,  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_{3,5}\text{V}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_4\text{VMn}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ,  $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ , и неграфитируемый углерод (hard carbon)) определена с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) электродов в заряженном виде. Исследования проведены в широком интервале температур (50–450 °С), который недостаточно освещен в литературе, особенно для фосфатных материалов. Кроме того, проведено изучение фазового состава образцов после ДСК методом порошковой рентгеновской дифракции (ПРД). Показано, что термическую стабильность материалов литий- и натрий-ионных аккумуляторов в первую очередь определяют структурные параметры, которые в свою очередь определяются химическим составом.

Полученные результаты позволили охарактеризовать материалы с точки зрения термической стабильности. Так, анодные материалы на основе оксида титана термически стабильнее, чем углеродные материалы, за счет своей каркасной структуры. Полученные результаты демонстрируют, что термическая стабильность литий-ионных анодных материалов в заряженном состоянии увеличивается в ряду графит  $\approx$  неграфитируемый углерод  $< \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} < \text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ . Наиболее стабильным анодным материалом для литий-ионных аккумуляторов является оксид титана ниобия  $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ , который не разлагается и не выделяет энергию в широком интервале температур вплоть до 450 °С. В свою очередь, катодные материалы с анионной фосфатной группой термически стабильнее, чем оксиды, поскольку кислород связан с фосфором более ковалентными связями, чем d-катионы. Полученные результаты демонстрируют, что термическая стабильность натрий-ионных катодных материалов в заряженном состоянии увеличивается в ряду  $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (NFM)  $< \text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  (NVPF)  $< \text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (NVP)  $< \beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$  (NVPO). Наиболее стабильным катодным материалом для натрий-ионных аккумуляторов является  $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ , который не разлагается и не выделяет энергию в широком интервале температур вплоть до 450 °С. Наиболее термически стабильным электролитом для натрий-ионных аккумуляторов является электролит на основе 1М  $\text{NaPF}_6$ , растворенный в РС. Независимо от состава растворителя, увеличение концентрации соли в электролите снижает его термическую стабильность.

**Аннотация, публикуемая на сайте РФФИ на английском языке (кратко - описать содержание проведенного исследования и полученные результаты за отчетный период)**

Thermal stability parameters of cathode (positive electrode), anode (negative electrode) and electrolytes for Li-ion and Na-ion batteries were investigated in a broad temperature range (50-450 °C). It is shown that the thermal stability of materials is primarily determined by structural parameters (presence / absence of anionic groups, two / three-dimensional framework, ordering / disordering, etc.).

The samples were studied by galvanostatic cycling and PXRD. Thermal stability of the cathode, anode and electrolytes for Li-ion and Na-ion batteries was investigated by means of differential scanning calorimetry (DSC) of the electrodes in the charged state.

The obtained results allow to characterize the materials from the point of view of safety. Anode materials based on titanium oxide demonstrate the best thermal stability in terms of both temperatures and values of exothermic effect than carbon-based ones. No any detectable signs of thermal decomposition within temperature range 50- 450°C were observed for the charged  $Ti_2Nb_2O_9$ . Polyanion cathode materials demonstrate the best thermal stability in terms of both temperatures and values of exothermic effect than oxides ones. No any detectable signs of thermal decomposition within temperature range 50- 450°C were observed for the charged  $\beta-NaVP_2O_7$ .

**Важнейшие результаты, полученные за два (первый и второй) этапа реализации проекта**

**Электрохимические измерения**

На Рис. 1 показаны гальваностатические кривые электродных материалов литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов. Все электродные материалы для литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов были заряжены до соответствующих потенциалов в полужелатинной ячейке со щелочным металлом на противоэлектроде.

При изменении соотношения 3d-катионов электрохимические свойства слоистых оксидов  $NaNi_xFe_yMn_{1-x-y}O_2$  (NFM) изменяются. Слева на Рис. 1, б видно, что в окне потенциалов 2,9–4,0 В электрохимические отклики для всех образцов очень близки, в то время как для образца с увеличенным содержанием марганца форма зарядной кривой изменяется. В начале заряда она образует плато при 2,25 В и при достижении 2,9 В переходит в наклонный участок. Ступень при 2,25 В  $NaNi_{1/4}Fe_{1/4}Mn_{1/2}O_2$  (NFM 112) соответствует редокс-переходу  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  [1].

При увеличении доли замещения ванадия марганцем электрохимические свойства материалов со структурой NASICON  $Na_{3+x}Mn_xV_{2-x}(PO_4)_3$  также изменяются. Справа на Рис. 1, б видно, что в окне потенциалов 3–3,8 В электрохимические отклики для образцов с  $x = 0$  и  $x$

= 0,5 очень близки, в то время как для образца с  $x = 1$  форма зарядной кривой трансформируется. Плато напряжения на  $\sim 3,4$  В перестаёт быть плоским и разделяется на две ступени. Нижняя ступень остаётся наклонной, а верхняя становится снова плоской. Жоу и др. предположили, что нижняя ступень ( $\sim 3,4$  В)  $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$  соответствует редокс-переходу  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ , а верхняя ( $\sim 3,65$  В) – переходу  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  [2]. При повышении потенциала выше 3,8 В дополнительная ступень напряжения появляется на заряде при 3,9 В для всех Mn-замещённых образцов.

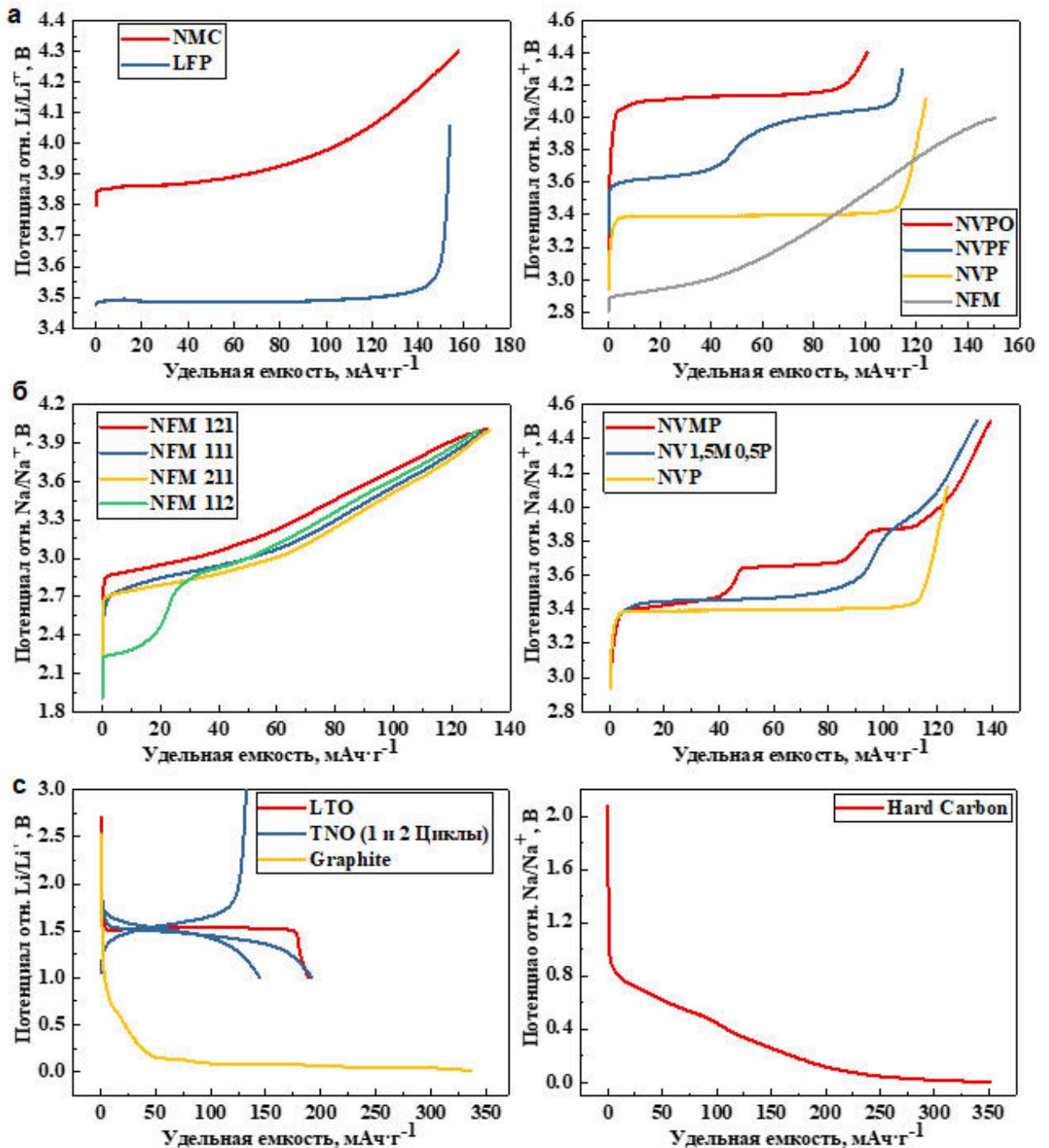


Рис. 1 – Гальваностатические зарядные кривые всех исследуемых материалов

## Термическая стабильность катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА)

Все материалы были изучены в заряженном виде в диапазоне температур от 50 °С до 450 °С.

Заряженный до 4,3 В катодный материал на основе слоистого оксида состава  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ,  $x \sim 0,6$  (NMC) демонстрирует относительно невысокую термическую стабильность (Рис. 2, а). Интенсивное разложение и выделение кислорода (что следует из литературных данных) начинается уже при 230 °С с пиком при 330 °С, выделившаяся энергия при этом составляет 187 Дж/г, что хорошо соотносится с литературными данными [3,4].

Другой катодный материал для литий-ионных аккумуляторов – на основе  $\text{LiFePO}_4$  (LFP), – заряженный до 4,0 В имеет состав  $\text{FePO}_4$ , демонстрирует более высокую термическую стабильность, чем материал на основе слоистого оксида (Рис. 2, б), выделение тепла не происходит вплоть до температуры 340 °С. Экзотермическая реакция начинает протекать при 342 °С с пиком при 380 °С, выделившаяся энергия составила всего 50 Дж/г. Поведение этого материала объясняется высокой стабильностью структуры в заряженном виде ( $\text{FePO}_4$ ) обусловленной наличием стабильных фосфатных группировок [5,6].

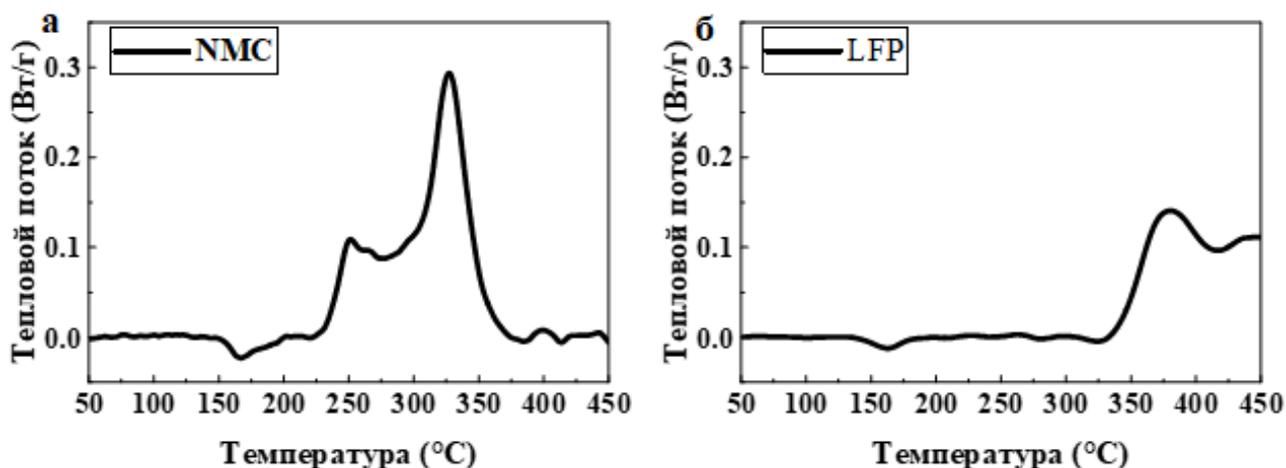


Рис. 2 – ДСК данные для заряженных катодных материалов ЛИА

## Термическая стабильность катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов (НИА)

Заряженный до 4,0 В катодный материал на основе слоистого оксида состава  $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ,  $x \sim 0,5$  (NFM111) демонстрирует неудовлетворительную, по сравнению с другими катодными материалами, термическую стабильность (Рис. 3, а). Экзотермическая реакция разложения для NFM111 начинается при температуре 250 °С с максимумом при 320 °С и энергией 319 Дж/г (что почти в 1,5 раза больше, чем для литийсодержащего оксида с аналогичной структурой – NMC). Увеличение выделившейся энергии для NFM111 по

отношению к NMC можно объяснить разницей в фазовых трансформациях, происходящих при нагреве этих материалов, которые будут рассмотрены ниже.

Варьирование доли замещения 3d-металла в слоистом оксиде  $\text{NaNi}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  приводит к изменению его электрохимических свойств (Рис. 1 центр лев.), а также влияет на его термическую стабильность. Увеличение содержания железа и никеля в слоистом оксиде (NFM211, NFM121) приводит к уменьшению термической стабильности по сравнению с материалом, у которого 3d-металлы имеют стехиометрический состав (NFM111), в то время как увеличение доли марганца (NFM112) приводит к увеличению термической стабильности (Рис. 4). Материал с составом  $\text{Na}_{1-x}\text{Ni}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  (NFM112) в заряженном виде начинает экзотермически разлагаться при температуре 265 °С с двумя пиками при 322 °С и 417,3 °С, что на ~30 °С больше, чем для материалов с повышенным содержанием никеля и железа. Выделившаяся энергия при этом составила всего 179 Дж/г, что в 2–3,5 раза меньше, чем для материалов с другими составами. Причинами такого поведения материала с повышенным содержанием марганца могут служить несколько факторов, таких как высокая стабильность  $\text{Mn}^{4+}$  в структуре и более низкий потенциал окисления  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  по сравнению с  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  и  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ .

Заряженный до 4,1 В материал со структурой NASICON, который можно рассматривать как натриевый аналог литий-ионного катода LFP с фосфатной группировкой, имеет состав  $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$  и демонстрирует хорошую термическую стабильность в температурном интервале 50–345 °С (Рис. 3, б). При дальнейшем нагревании на кривой ДСК проявляется экзотермический пик с максимумом при 380 °С и энергией 102 Дж/г. Таким образом, данный материал достаточно стабильный, но выделяет при разложении больше энергии, чем литиевый «аналог»  $\text{FePO}_4$ .

Замещение ванадия марганцем в материале со структурой NASICON  $\text{Na}_{3+x}\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  приводит к изменению его электрохимических (Рис. 1 центр прав.) и термических (Рис. 5) свойств. В отличие от приведенных выше данных для слоистых оксидов, увеличение содержания марганца приводит к уменьшению термической стабильности фосфата. Материал с составом  $\text{Na}_4\text{VMn}(\text{PO}_4)_3$  (NVMP) в заряженном виде (3,8 В –  $\text{Na}_2\text{VMn}(\text{PO}_4)_3$  и 4,5 В –  $\text{NaVMn}(\text{PO}_4)_3$ ) начинает экзотермически разлагаться примерно на 100 °С раньше по сравнению с ванадиевым материалом  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (NVP) (248,8 °С < 347,4 °С). Причинами такого поведения материала с повышенным содержанием марганца могут служить несколько факторов, таких как низкая стабильность  $\text{Mn}^{3+}$  в структуре за счет эффекта Яна–Теллера и более высокого потенциала окисления  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  по сравнению с  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ . Кроме того, стоит отметить что заряд до 4,5 В приводит к увеличению экзотермического эффекта для всех материалов независимо от состава, что может свидетельствовать об образовании менее

стабильных соединений при деинтеркаляции большего количества катионов  $\text{Na}^+$ , а также роста относительного содержания твердой фазы продукта разложения электролита (SEI) на поверхности из-за нестабильности электролита при повышенном потенциале.

Другим хорошо изученным представителем полианионных катодных материалов для натрий-ионной системы является  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  (NVPF). Данный материал проявляет хорошую термическую стабильность в заряженном виде (Рис. 3, в). Наличие фторид-ионов в структуре  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  приводит к снижению температуры разложения до  $220\text{ }^\circ\text{C}$ , уменьшению экзотермического эффекта и «растягиванию» процесса до температуры  $390\text{ }^\circ\text{C}$ .

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 (Рис. 3, г, Табл. 1): выделение тепла не происходит во всем измеряемом температурном диапазоне  $50\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ . Поведение этого материала можно объяснить высокой стабильностью структуры  $\beta\text{-VP}_2\text{O}_7$  в заряженном виде. В целом, пиррофосфаты обладают большей термической устойчивостью, чем фосфаты, зачастую являясь продуктами термического разложения последних (как, например, в случае LFP). Таким образом,  $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$  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.

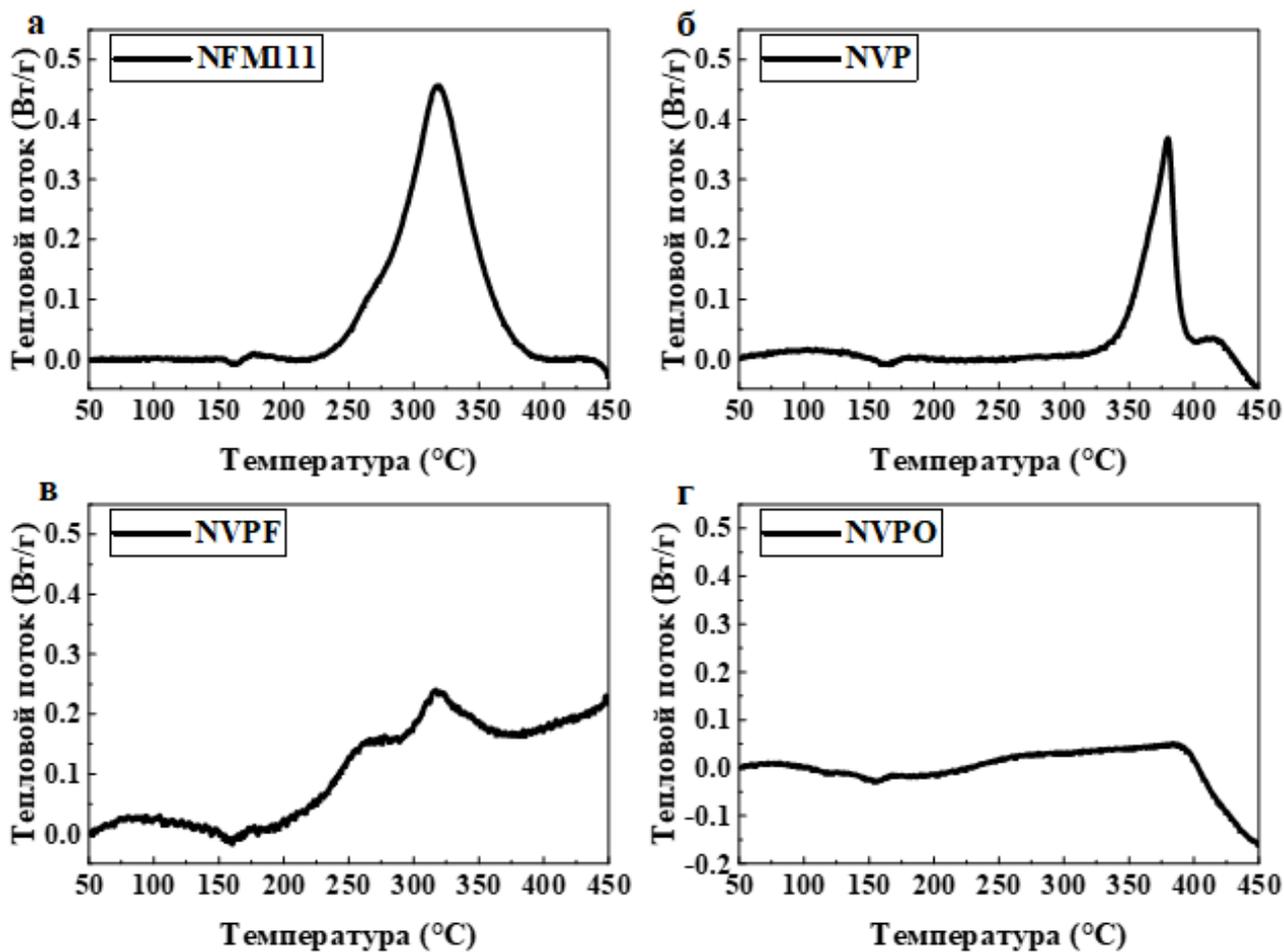


Рис. 3 – ДСК данные для заряженных катодных материалов НИА

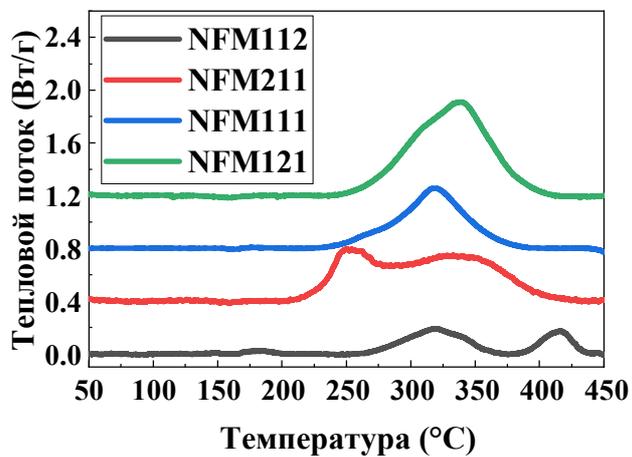


Рис. 4 – Данные ДСК для заряженных до 4,0 В катодных материалов NFM с различным содержанием 3d-металлов

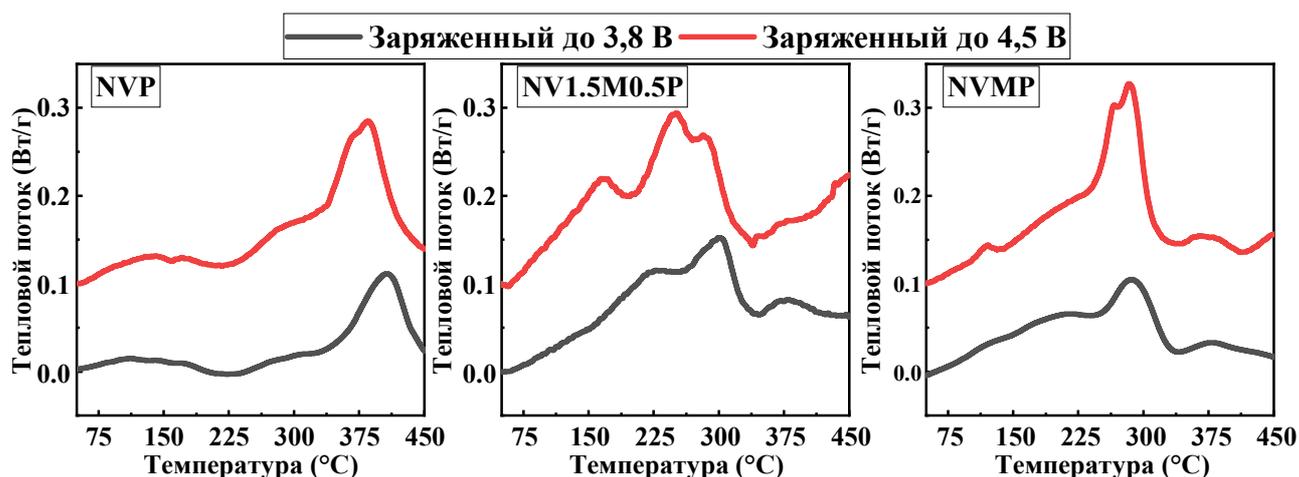


Рис. 5 – Данные ДСК для заряженных до 3,8 В и 4,5 В катодных материалов со структурой NASICON с различным содержанием марганца и ванадия

Табл. 1 – ДСК данные и основной состав фаз катодных материалов после ДСК

Название	Температура начала, °С	Температура пика, °С	Энергия, Дж/г	Основные фазы ( <i>ex situ</i> ПРД)
LiNi <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub> (NMC)	230	252	187	Шпинель типа LiM <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (M = Mn, Ni, Co)
	310	329		
LiFePO <sub>4</sub> (LFP)	342	384	50	Fe <sub>7</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
NaNi <sub>1/3</sub> Fe <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub> (NFM111)	238	319	319	NiO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , MnO <sub>2</sub>
NaNi <sub>1/2</sub> Fe <sub>1/4</sub> Mn <sub>1/4</sub> O <sub>2</sub> (NFM211)	229	254	584	NiO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , MnO <sub>2</sub>
		353		
NaNi <sub>1/4</sub> Fe <sub>1/2</sub> Mn <sub>1/4</sub> O <sub>2</sub> (NFM121)	269	340	620	NiO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , MnO <sub>2</sub>
NaNi <sub>1/4</sub> Fe <sub>1/4</sub> Mn <sub>1/2</sub> O <sub>2</sub> (NFM112)	265	323	179	NiO, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , MnO <sub>2</sub>
		417		
Na <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (NVP) 4,1 В	345	380	102	Na <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Na <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (NVP) 3,8 В	347	415	78	Na <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Na <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (NVP) 4,5 В	337	386	151	Na <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
Na <sub>3,5</sub> V <sub>1,5</sub> Mn <sub>0,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (NV1,5M0,5P) 3,8 В	259	222	150	Na <sub>3,5</sub> V <sub>1,5</sub> Mn <sub>0,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
		301		
Na <sub>3,5</sub> V <sub>1,5</sub> Mn <sub>0,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (NV1,5M0,5P) 4,5 В	210	165	250	Na <sub>3,5</sub> V <sub>1,5</sub> Mn <sub>0,5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>
		250		
		282		
Na <sub>4</sub> VMn(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (NVMP) 3,8В	249	291	94	Высокая степень аморфизации
Na <sub>4</sub> VMn(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (NVMP) 4,5 В	249	267	197	Высокая степень аморфизации
		283		
Na <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> F <sub>3</sub> (NVPF)	219	317	111	NaV <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> F <sub>3</sub>
β-NaVP <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (NVPO)	–	–	–	β-VP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

## Термическая стабильность анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА)

Графит – основной коммерческий анодный материал ЛИА, – показывает низкую термическую стабильность в литированном состоянии (Рис. 6, а). При температуре около 300 °С наблюдается сильный экзотермический эффект, что хорошо соотносится с литературными данными [7]. Твердый/неграфитируемый углерод (hard carbon) – другой углеродный материал ЛИА, в литированном состоянии ведет себя схожим образом (Рис. 6, б), однако пик разложения широко «растянут» по температурной оси, а максимум находится при более высокой температуре. С одной стороны, разложение этого материала в заряженном виде сопровождается большим, чем у графита, выделением энергии. С другой стороны – сдвиг максимума тепловыделения в сторону увеличения температуры свидетельствует о лучшей термической стабильности неграфитируемого углерода по сравнению с графитом. Можно сделать вывод о том, что с термодинамической точки зрения литированный графит  $\text{LiC}_6$  более термически стабилен, однако процесс разложения «твердого» углерода заторможен кинетически. Причиной такого поведения может быть аморфная структура неграфитируемого углерода.

Литий-титановая шпинель состава  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) в литированном состоянии имеет состав  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  и кубическую структуру каменной соли (NaCl). При нагревании заряженный LTO проявляет хорошую термическую стабильность (Рис. 6, в) вплоть до температуры 350 °С. Удельный экзотермический выход энергии LTO ниже, чем у углеродных материалов, однако он выше, чем у катодных. Все наблюдаемые экзотермические эффекты можно объяснить разложением литированной фазы анодного материала, сопровождающимся реакцией взаимодействия с материалом наполнителя PVdF.

$\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  (TNO) демонстрирует отличные результаты термической стабильности (Рис. 6, г): значительного выделения тепла не происходит во всем измеряемом температурном диапазоне 50–450 °С. Высокая термическая стабильность литированного  $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ , вероятно, достигается благодаря комбинации нескольких факторов: низкая площадь поверхности материала, минимальное взаимодействие со связующим (PVdF), и особенности кристаллической структуры, а именно наличие каркаса, построенного путем соединения октаэдров  $(\text{Ti},\text{Nb})\text{O}_6$  общими ребрами и вершинами. Таким образом, оксид титана-ниобия можно считать хорошим кандидатом на роль анода для крупномасштабных систем накопителей энергии на основе литий-ионных аккумуляторов, где безопасность является ключевым параметром.

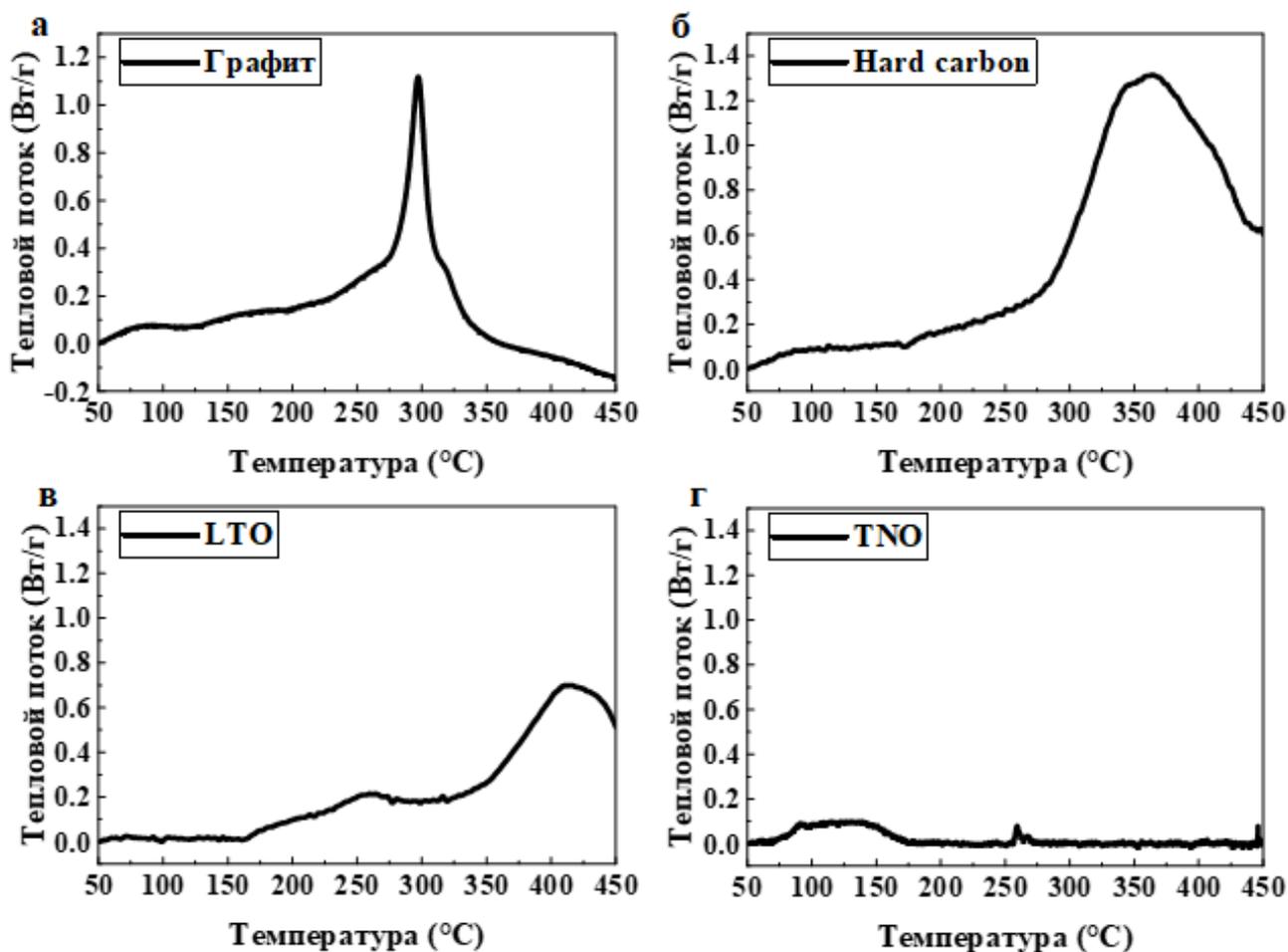


Рис. 6 – ДСК данные для заряженных анодных материалов ЛИА

### Термическая стабильность анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов (НИА)

ДСК кривая для единственного перспективного анодного материала НИА (неграфитируемый углерод) в заряженном (натрированном) состоянии содержит два пика (Рис. 7). Первый, вероятно, свидетельствует о реакции взаимодействия твердой пленки продуктов разложения электролита (SEI) с полимерным материалом наполнителя PVdF, тогда как второй пик может свидетельствовать о разложении самого анодного материала. Температура разложения натрированного неграфитируемого углерода меньше, чем для литированного графита, что подтверждается литературными данными [8]. Также суммарный экзотермический эффект (610 Дж/г) больше, чем для литированного графита (449 Дж/г), что свидетельствует о том, что в натрированном виде «твердый» углерод нельзя считать безопасным материалом (см. Табл. ).

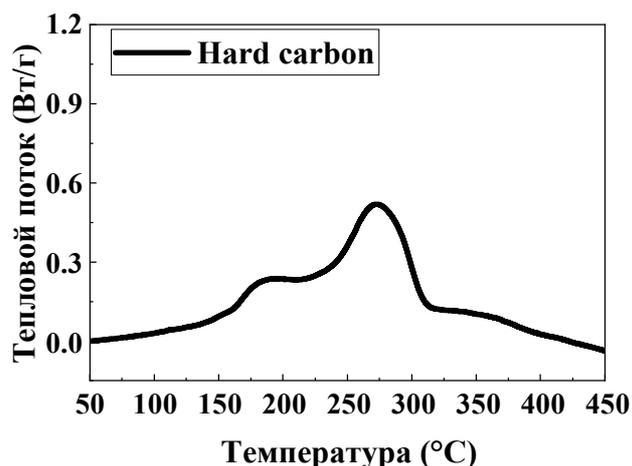


Рис. 7 – Данные ДСК для заряженного до 0,01 В в натриевой полуячейке анодного материала неграфитируемого углерода (hard carbon)

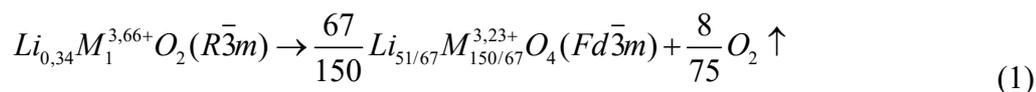
Табл. 2 – ДСК данные и основной состав фаз анодных материалов после ДСК

Название	Температура начала, °С	Температура пика, °С	Энергия, Дж/г	Основные фазы ( <i>ex situ</i> ПРД)
Графит (Graphite)	220	297	449	LiC, C
Литированный неграфитируемый углерод (hard carbon)	288	364	990	LiF, C
Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (LTO)	164	259	256	Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>
	344	415		
Ti <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (TNO)	–	–	–	Li <sub>x</sub> Ti <sub>2</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>
Натрированный неграфитируемый углерод (hard carbon)	150	180	610	NaF, C
		290		

### Фазовые превращения катодных материалов ЛИА после ДСК

Все материалы были изучены с помощью *ex situ* порошковой рентгеновской дифракции после проведения экспериментов ДСК.

При нагревании заряженного литиевого слоистого оксида происходит выделение кислорода и образование кубической фазы типа шпинели состава LiM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> по реакции (1) [9]. Наличие этого процесса подтверждается и нашими экспериментальными данными (Рис. 8, а).



При нагревании фосфата железа выше 340 °С фаза оливина не сохраняется и переходит в смесь пирофосфатов железа (II, III), что было подтверждено *ex situ* порошковой рентгеновской дифракцией (Рис. 8, б). Данное поведение материала можно объяснить тем, что пирофосфат железа является более устойчивым соединением [10].

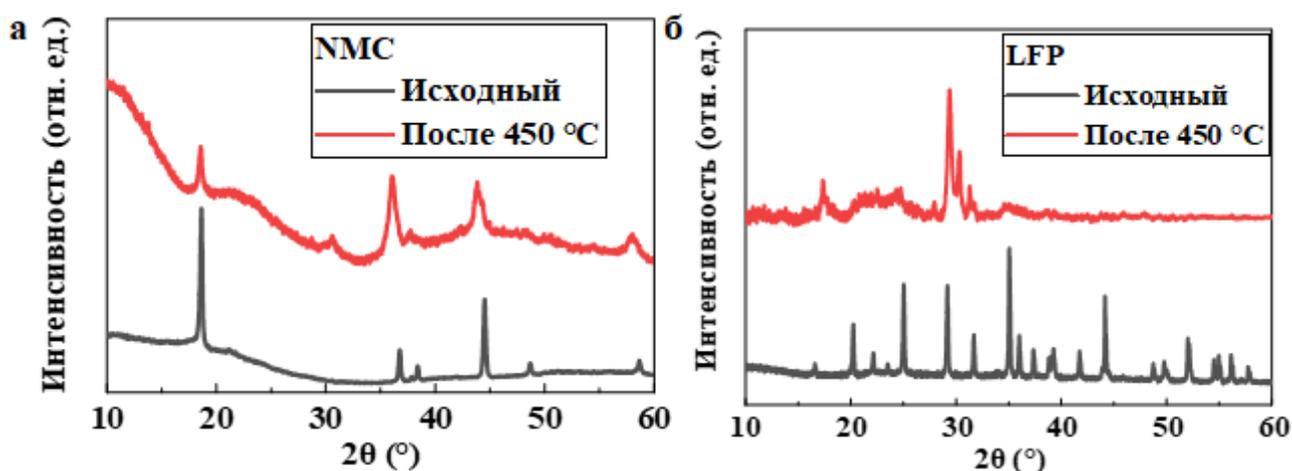


Рис. 8 – Данные ПРД для катодных материалов ЛИА

### Фазовые превращения катодных материалов НИА после ДСК

Как было показано в шестой главе, заряженный материал NFM111 при разложении выделяет примерно в 1,5 раза больше энергии, чем литийсодержащий оксид с аналогичной структурой. Увеличение выделившейся энергии для NFM111 можно объяснить тем, что NMC при разложении образует устойчивое соединение со структурой шпинели  $\text{LiM}_2\text{O}_4$  [9], в то время как для натриевых оксидов этот процесс нехарактерен из-за большего радиуса  $\text{Na}^+$ , в связи с чем NFM разлагается до простых оксидов. Наличие простых оксидов d-металлов в продуктах разложения всех материалов NFM с различным содержанием 3d-катионов было подтверждено *ex situ* порошковой рентгеновской дифракцией (Рис. 9 и Рис. 10).

*Ex situ* порошковая рентгеновская дифракция заряженного до 4,1 В материала со структурой NASICON после ДСК показала присутствие единственной фазы  $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$  (Рис. 9, б). Порошковая рентгеновская дифракция для марганец-замещенного образца NV1,5M0,5P не выявила фаз, отличных от фазы заряженного материала. В то же время замещенный до соотношения V:Mn = 1:1 образец NVMP после ДСК экспериментов сильно аморфизуется, что затрудняет определить основную фазу получившегося продукта (Рис. 11). Фторидо-фосфат ванадия-натрия тоже сохраняет свою денатрированную фазу  $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  (Рис. 9, в). Наиболее вероятно, выделение энергии происходит за счет реакции разложения аморфных продуктов или реакции материала связующего PVdF с поверхностью.

Как было показано ранее (Рис. 3, г), пирофосфат ванадия ( $\beta\text{-VP}_2\text{O}_7$ ), образовавшийся в результате заряда катодного материала  $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ , не проявляет каких-либо экзотермических реакций в температурном диапазоне 50–450 °C; это хорошо согласуется с тем, что после ДСК эксперимента никаких фазовых трансформаций с материалом не происходит (Рис. 9, г).

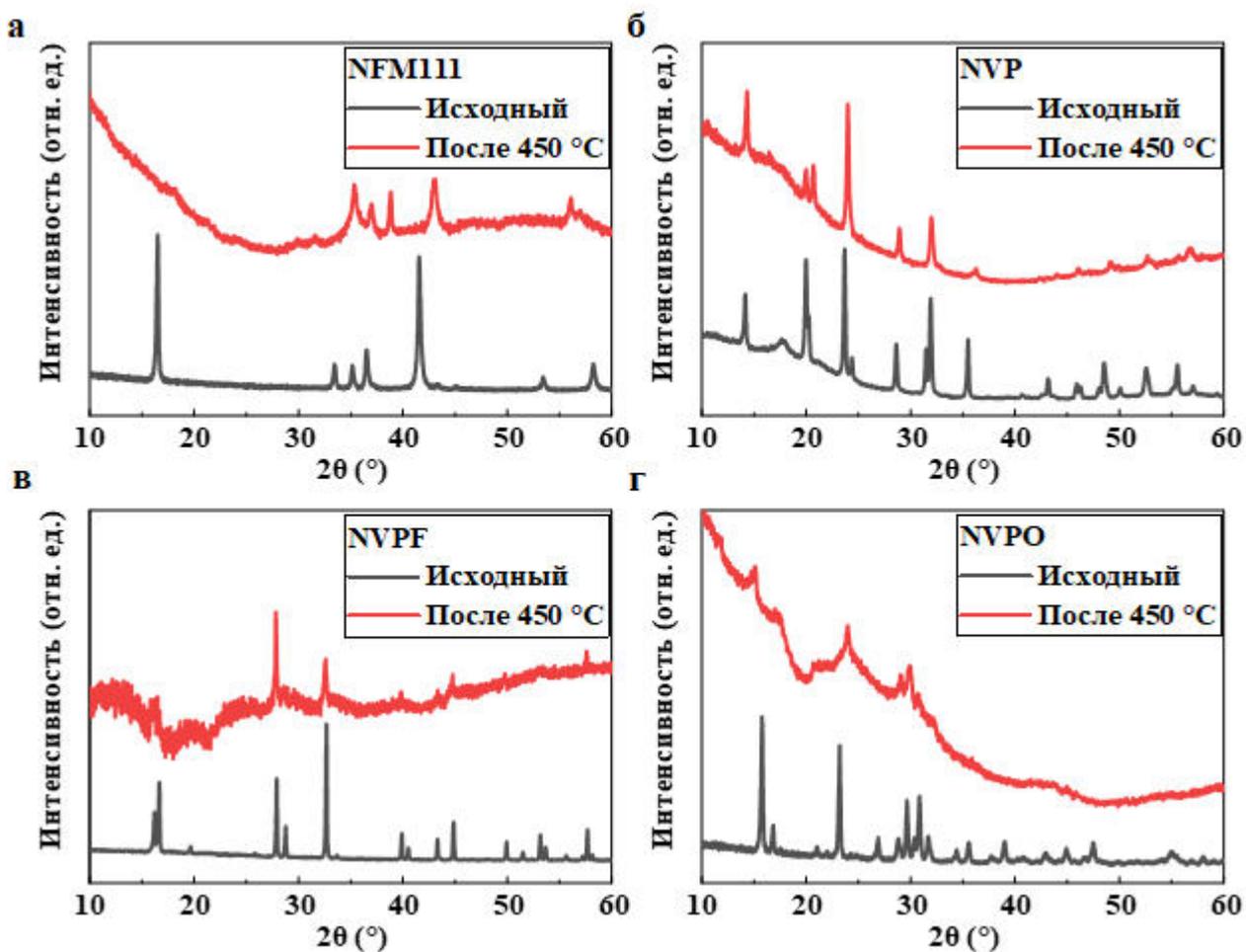


Рис. 9 – Данные ПРД для катодных материалов НИА

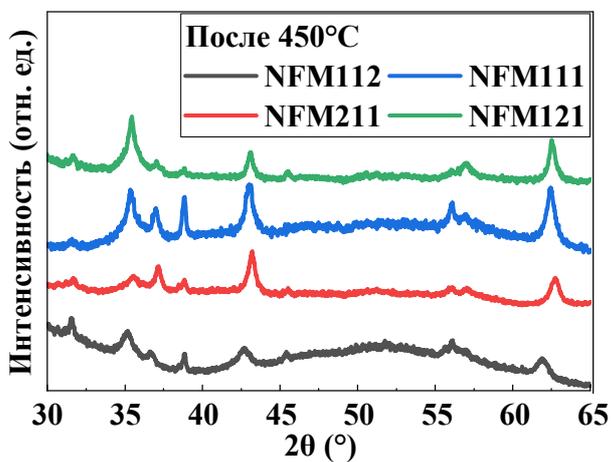


Рис. 10 – Данные ПРД для катодных материалов на основе слоистого оксида NFM с различным содержанием 3d-металлов

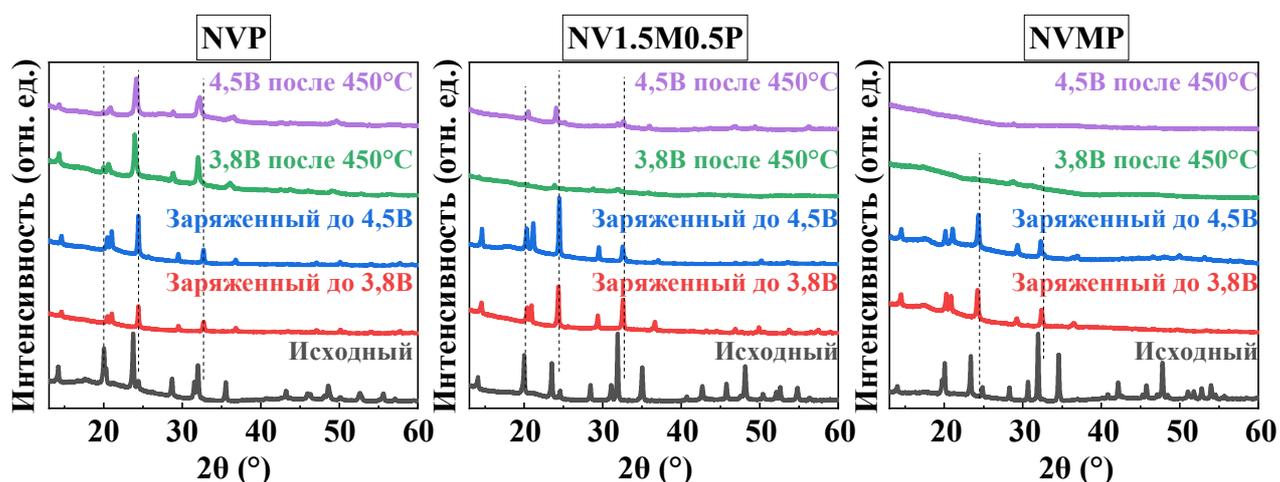


Рис. 11 – Данные порошковой рентгеновской дифракции для катодных материалов со структурой NASICON с различным содержанием Mn

### Фазовые превращения анодных материалов ЛИА после ДСК

По данным *ex situ* порошковой рентгеновской дифракции после эксперимента ДСК было обнаружено, что главной фазой продуктов разложения литированного графита является нелитированный (исходный) графит (Рис. 12, а), с небольшим содержанием фазы карбида лития (LiC).

Основным продуктом разложения литированного неграфитируемого углерода является фторид лития (LiF) и исходный неграфитируемый углерод (Рис. 12, б). *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 литий–титановая шпинель в незаряженном виде  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  с небольшим содержанием фазы фторида лития LiF (Рис. 12, в).

Как было показано ранее (Рис. 6, г), титано–ниобат  $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$  не проявляет каких–либо экзотермических реакций в температурном диапазоне 50–450 °С. Поэтому оксид титана–ниобия сохраняет свою структуру в заряженном виде после ДСК эксперимента (Рис. 12, г).

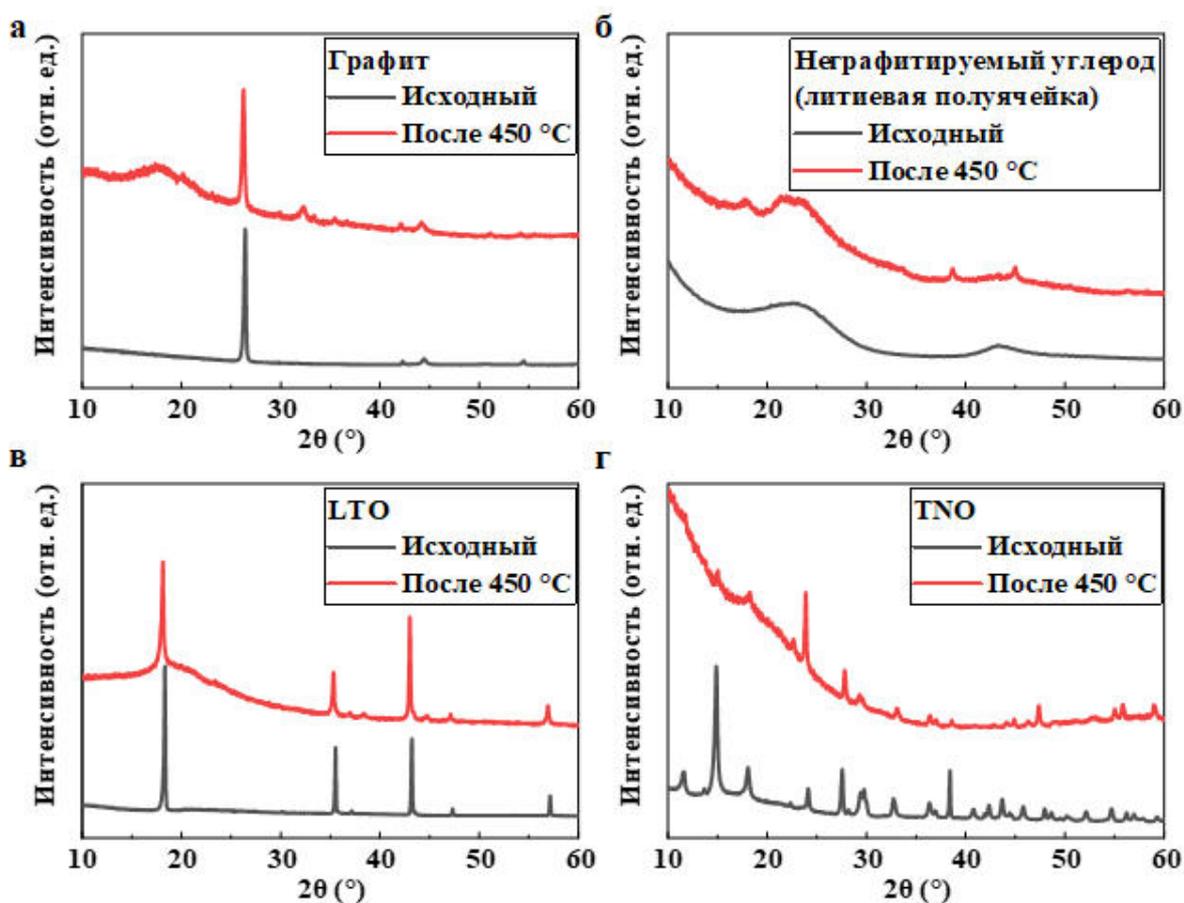


Рис. 12 – Данные ПРД для анодных материалов ЛИА

### Фазовые превращения анодного материала НИА после ДСК

Главными продуктами разложения натрированного неграфитируемого углерода, по данным *ex situ* порошковой рентгеновской дифракции, являются фторид натрия и исходный незаряженный неграфитируемый углерод (Рис. ). Фторид натрия образуется за счет реакции взаимодействия материала связующего PVdF с натрированным «твердым» углеродом.

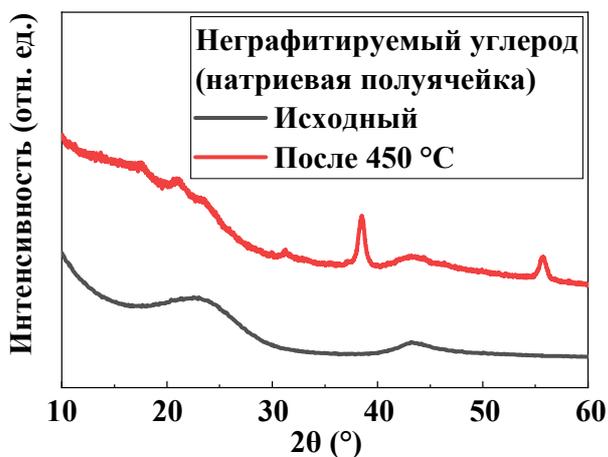


Рис. 13 – Данные порошковой рентгеновской дифракции для анодного материала НИА на основе неграфитируемого углерода

## Термическая стабильность электролитов для натрий-ионных аккумуляторов (НИА)

Термическая стабильность жидких электролитов для натрий-ионных аккумуляторов (1М NaPF<sub>6</sub> в смеси EC:DEC 1:1 об. (производство Kishida electrolyte, Япония), 1М NaPF<sub>6</sub> в смеси EC:DEC 1:1 об. К (NaPF<sub>6</sub> производство Kishida Chem., Япония), 1М NaPF<sub>6</sub> в смеси EC:DEC 1:1 об. S (NaPF<sub>6</sub> производство Sigma-Aldrich), 2М NaPF<sub>6</sub> в смеси EC:DEC 1:1 об. К, 3М NaPF<sub>6</sub> в смеси EC:DEC 1:1 об. К, 1М NaPF<sub>6</sub> в PC (производство Kishida electrolyte, Япония), 2М NaPF<sub>6</sub> в PC S, >3М (нас.) NaPF<sub>6</sub> в PC S, 1М NaPF<sub>6</sub> в PC:FEC 1:1 об. S, 1М NaPF<sub>6</sub> в PC:EC 1:1 об. К, 1М NaClO<sub>4</sub> в PC S) определена с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) объемом 5 мкл в герметичном тигле высокого давления из нержавеющей стали, в инертной атмосфере аргона, в температурном интервале 50–450 °С со скоростью нагрева 5 К/мин.

На Рис. 14 видно влияние производителя электролита и соли на термическую стабильность электролитов на основе смеси EC:DEC 1:1 об. Коммерческий электролит производства Kishida chemical, Япония показывает большую термическую стабильность и начинает разлагаться на 10–14 °С позже, чем электролиты, полученные растворением солей NaPF<sub>6</sub> в смеси растворителей, но в тоже время коммерческий электролит выделяет больше энергии при разложении, разница составляет ~30–37 Дж/г. Данное поведение коммерческого электролита может быть связано с наличием добавок, которые изменяют характеристики его термической стабильности.

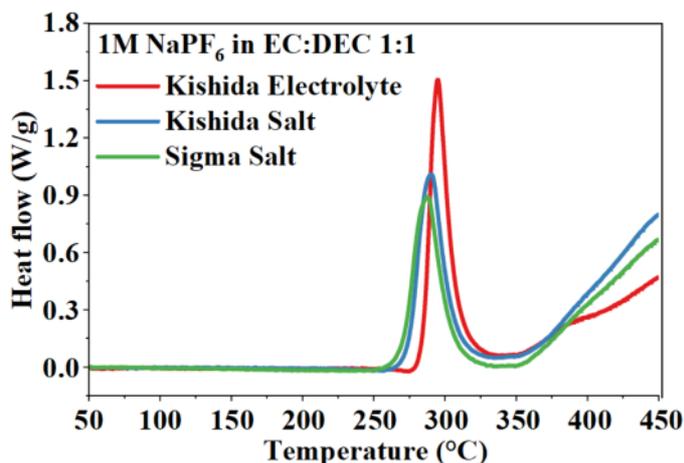


Рис. 14 – ДСК кривые для электролитов на основе 1М NaPF<sub>6</sub> в смеси EC:DEC 1:1 об. в зависимости от производителя соли

В другом эксперименте (Рис. 15) мы проводили исследование влияния концентрации соли на термическую стабильность электролита на основе смеси EC:DEC 1:1 об. Было установлено, что при повышении концентрации соли NaPF<sub>6</sub> термическая стабильность электролита уменьшается. 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 энергия уменьшается до 246,5 Дж/г. Данное снижение энергии для 3М электролита может быть связано с образованием более прочных сольватных комплексов, которое наблюдается для высококонцентрированных растворов. В то же время неясно, по какой причине происходит снижение температуры пика для концентрированных растворов. Не исключено, что это связано с невысокой термической устойчивостью соли NaPF<sub>6</sub>, в таком случае наблюдаемые эффекты являются суперпозицией двух разнонаправленных трендов – уменьшения термической устойчивости из-за нестабильной соли и повышения – благодаря изменению «структуры» раствора, что было ранее неоднократно показано для концентрированных электролитов. [11–13]

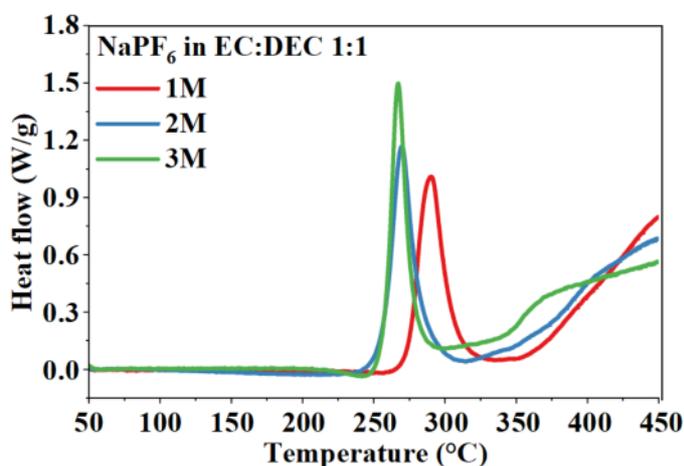


Рис. 15 – ДСК кривые для электролитов на основе NaPF<sub>6</sub> в смеси EC:DEC 1:1 об. в зависимости от концентрации

В аналогичном эксперименте (Рис. 16), но с другим растворителем – PC, мы также проводили исследование влияния концентрации соли на термическую стабильность электролита. Было установлено, что при повышении концентрации соли NaPF<sub>6</sub> 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 выделяющаяся энергия – с 476,3 Дж/г до 400,8 Дж/г, видно, 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 энергия уменьшается на ~67 Дж/г до 334 Дж/г.

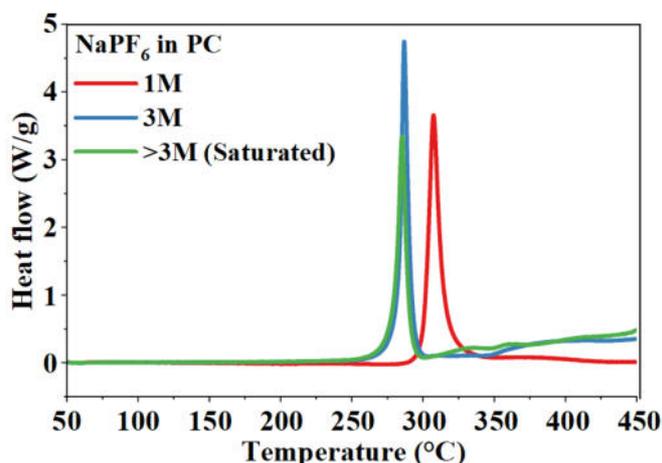


Рис. 16 – ДСК кривые для электролитов на основе  $\text{NaPF}_6$  в PC в зависимости от концентрации

На Рис. 17 представлены результаты эксперимента, в котором мы исследовали влияние состава растворителя на термическую стабильность электролита, в качестве растворителей мы использовали смеси PC:FEC, EC:DEC, EC:PC в соотношении 1:1 об. и чистый PC. Из рисунка видно, что электролит на основе PC является наиболее термически стабильным – имеет наибольшую температуру разложения ( $300,6^\circ\text{C}$ ), но достаточно высокую энергию ( $476,3$  Дж/г). Наименее стабильным является электролит на основе смеси PC:FEC – температура разложения составляет  $232,1^\circ\text{C}$ , а выделяемая энергия равна  $714$  Дж/г. Электролиты на основе смесей с EC:DEC, EC:PC обладают средней стабильностью относительно других электролитов (температура начала процесса разложения –  $274,3^\circ\text{C}$  и  $278,7^\circ\text{C}$ , выделяемая энергия –  $268,1$  Дж/г,  $458,8$  Дж/г для EC:DEC, EC:PC соответственно). Следует отметить, то что электролиты имеющие в своем составе растворитель DEC, имеют два экзотермических процесса – разложение при  $275\text{--}325^\circ\text{C}$  и после  $350^\circ\text{C}$ , что видно также из предыдущих экспериментов (Рис. 14, Рис. 15)

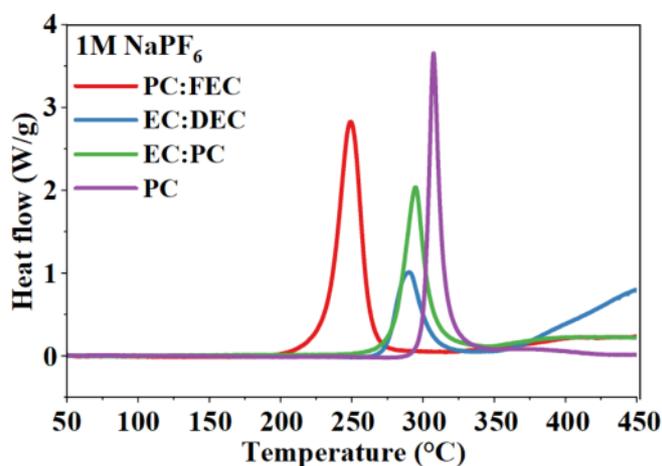


Рис. 17 – ДСК кривые для электролитов на основе  $1\text{M NaPF}_6$  в зависимости от состава растворителя

Далее мы провели исследование влияния состава соли на термическую стабильность электролита, результаты экспериментов представлены на Рис. 18. В качестве солей мы использовали  $\text{NaPF}_6$  и  $\text{NaClO}_4$ , растворенные в PC. Как было показано ранее (Рис. 17), электролит 1M  $\text{NaPF}_6$  в PC является наиболее термически стабильным – имеет наибольшую температуру разложения  $300,6^\circ\text{C}$ . Использование в качестве соли перхлората натрия ( $\text{NaClO}_4$ ) снижает термическую устойчивость электролита из-за сильных окислительных свойств данной соли: температура разложения снижается до  $279,5^\circ\text{C}$ , а выделяющаяся энергия возрастает до  $629,1$  Дж/г.

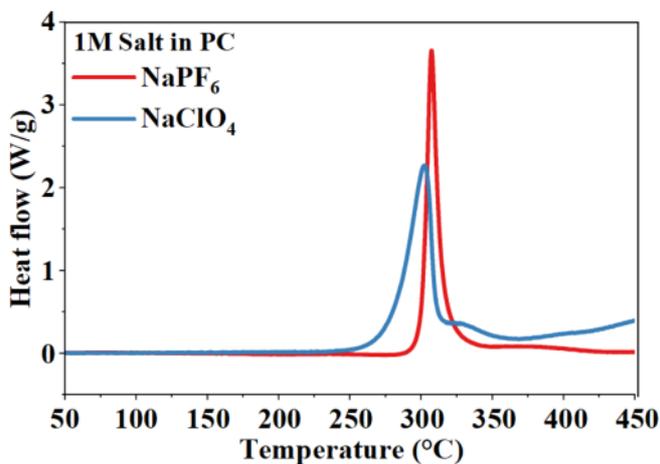


Рис. 18 – ДСК кривые для электролитов на основе PC в зависимости от состава соли

Далее был проведен анализ ДСК кривых с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus. Все величины температур начала процесса разложения и их максимумов, а также выделившаяся энергия, представлены в Табл. 3.

Табл. 3 – Данные анализа ДСК кривых

Название	Температура начала, °C	Температура пика, °C	Выделившаяся энергия, Дж/г
1M $\text{NaPF}_6$ в EC:DEC Kishida	284,9	295	298
1M $\text{NaPF}_6$ в EC:DEC K	274,3	290,3	268,1
1M $\text{NaPF}_6$ в EC:DEC S	270	287,8	261,3
2M $\text{NaPF}_6$ в EC:DEC K	257,6	269,8	280,6
3M $\text{NaPF}_6$ в EC:DEC K	257,5	267,1	246,5
1M $\text{NaPF}_6$ в PC Kishida	300,6	307,4	476,3
3M $\text{NaPF}_6$ в PC S	282,9	286,8	400,8
>3M (нас.) $\text{NaPF}_6$ в PC S	279,8	285,2	334
1M $\text{NaPF}_6$ в PC:FEC S	232,1	249,3	714
1M $\text{NaPF}_6$ в PC:EC K	278,7	294,6	458,8
1M $\text{NaClO}_4$ в PC	279,5	302,5	629,1

На основании анализа полученных данных и сопоставления с литературными источниками можно сделать следующие **выводы**:

Катодный материал на основе LFP является более термически устойчивым по сравнению с материалом на основе слоистого оксида NMC в температурном диапазоне 50–350 °С. Анионная фосфатная группировка стабилизирует структуру LFP благодаря более прочным ковалентным связям P–O. Преимущества каркасного типа структуры можно видеть и на примере анодных материалов ЛИА;

Заряженный электрод на основе литий–титановой шпинели LTO, характеризующийся наличием трехмерного структурного каркаса, проявляет хорошую термическую стабильность вплоть до температуры 350 °С с более низким экзотермическим процессом (256 Дж/г), чем у слоистого графита. Однако даже у LTO удельная выделившаяся энергия больше, чем у катодных материалов, что, в свою очередь ставит задачи по дальнейшему поиску более термически стабильных и безопасных анодных материалов для литий–ионных аккумуляторов;

Наиболее безопасным анодным материалом с точки зрения термической устойчивости является материал на основе оксида титана–ниобия TNO, который также имеет каркасную структуру, но, в отличие от LTO, не проявляет каких–либо экзотермических процессов в температурном интервале 50–450 °С;

Катодный материал для натрий–ионных аккумуляторов на основе слоистого оксида  $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (NFM111) демонстрирует неудовлетворительную – относительно других катодных материалов – термическую стабильность, отчасти схожую с литиевым слоистым оксидом NMC. При разложении натриевый слоистый оксид разлагается с большим выделением теплоты, чем литиевый аналог, поскольку происходит полное разложение материала до простых оксидов, в то время как литиевый слоистый оксид образует устойчивое соединение со структурой шпинели;

Увеличение содержания Fe и Ni в слоистом оксиде  $\text{Na}(\text{Ni},\text{Fe},\text{Mn})\text{O}_2$  ухудшает его термическую стабильность, 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<sup>3</sup>, в случае железа катион имеет 4 электрона на d–подуровне, что приводит к возникновению Ян–Теллеровского искажения и уменьшению устойчивости структуры. Наконец,  $\text{Ni}^{4+}$  имеет энергию  $e_g$  орбиталей, близкую по энергии к 2p–орбиталям кислорода в структуре, что приводит к окислению последнего при относительно небольшом нагреве;

Материал со структурой NASICON  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  демонстрирует хорошую термическую стабильность в температурном интервале 50–345 °С, за счет анионной фосфатной группировки;

Замещение  $V^{3+}$  на  $Mn^{2+}$  (с внедрением дополнительного  $Na^+$  для компенсации заряда) негативно сказывается на термической стабильности материала со структурой NASICON. В качестве возможной причины можно предположить большую разницу катионных радиусов  $Mn^{2+}$  (0,83 Å) и  $V^{3+}$  (0,64 Å), вызывающую температурно–индуцированную фазовую сегрегацию;

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 °C;

Анодный материал для натрий–ионных аккумуляторов на основе неграфитизируемого углерода демонстрирует термическую стабильность, сравнимую с углеродными материалами для литий–ионного аккумулятора.

И полученные нами, и опубликованные в литературе данные свидетельствуют о том, что достаточно сильный экзотермический эффект в некоторых случаях вызывает не столько термическое разложение заряженного материала, сколько его взаимодействие со связующим – поливинилдифторидом. Вероятно, варьирование соотношения активный материал:связующее, а также типа последнего, сможет положительным образом сказаться на термической стабильности и безопасности металл–ионных аккумуляторов.

Наиболее термически стабильным электролитом для натрий–ионных аккумуляторов является электролит на основе 1M  $NaPF_6$  растворенный в PC. Независимо от состава растворителя, увеличение концентрации соли в электролите снижает его термическую стабильность. Использование в качестве соли перхлората натрия ( $NaClO_4$ ) снижает термическую устойчивость электролита благодаря сильным окислительным свойствам данной соли.

- 1 Kubota K. et al. Electrochemistry and Solid-State Chemistry of  $NaMeO_2$  (Me = 3d Transition Metals) // Adv. Energy Mater. 2018. Vol. 8, № 17. P. 1–30.
- 2 Zhou W. et al.  $Na_xMV(PO_4)_3$  (M = Mn, Fe, Ni) Structure and Properties for Sodium Extraction // Nano Lett. 2016. Vol. 16, № 12. P. 7836–7841.
- 3 Xu G.L. et al. Building ultraconformal protective layers on both secondary and primary particles of layered lithium transition metal oxide cathodes // Nat. Energy. Springer US, 2019. Vol. 4, № 6. P. 484–494.
- 4 Bang H. et al. Effects of Metal Ions on the Structural and Thermal Stabilities of  $Li[Ni_{1-x-y}Co_xMn_y]O_2$  ( $x+y \leq 0.5$ ) Studied by In Situ High Temperature XRD // J. Electrochem. Soc. 2008. Vol. 155, № 12. P. A952.
- 5 Takahashi M. et al. Reaction behavior of  $LiFePO_4$  as a cathode material for rechargeable

- lithium batteries // *Solid State Ionics*. 2002. Vol. 148, № 3–4. P. 283–289.
- 6 Joachin H. et al. Electrochemical and Thermal Studies of Carbon-Coated LiFePO<sub>4</sub> Cathode // *J. Electrochem. Soc.* 2009. Vol. 156, № 6. P. A401.
  - 7 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. Vol. 134, № 2. P. 222–234.
  - 8 Mukai K., Inoue T. Distinguishing the thermal behavior of Na- and Li-intercalated hard carbons via differential scanning calorimetry // *Electrochem. commun.* Elsevier, 2018. Vol. 88, № January. P. 101–104.
  - 9 Bak S. et al. Structural Changes and Thermal Stability of Charged LiNi // *Appl. Mater. Interfaces*. 2014. Vol. 6, № 24. P. 22594–22601.
  - 10 Park J.S. et al. Thermal properties of fully delithiated olivines // *J. Power Sources*. Elsevier B.V, 2014. Vol. 256. P. 479–484.
  - 11 Zhao L., Inoishi A., Okada S. Thermal risk evaluation of concentrated electrolytes for Li-ion batteries // *J. Power Sources Adv.* Elsevier Ltd, 2021. Vol. 12. P. 100079.
  - 12 Wang J. et al. Fire-extinguishing organic electrolytes for safe batteries // *Nat. Energy*. Springer US, 2018. Vol. 3, № 1. P. 22–29.
  - 13 Wu F. et al. Unveil the mechanism of solid electrolyte interphase on Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> formed by a novel NaPF<sub>6</sub>/BMITFSI ionic liquid electrolyte // *Nano Energy*. 2018. Vol. 51. P. 524–532.

**Методы и подходы, использованные при реализации проекта (описать, уделив особое внимание степени оригинальности и новизны)**

В качестве объектов исследования использовали катодные и анодные материалы для литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов: LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>, LiFePO<sub>4</sub>, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Ti<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, графит, NaNi<sub>1/3</sub>Fe<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>, NaNi<sub>1/2</sub>Fe<sub>1/4</sub>Mn<sub>1/4</sub>O<sub>2</sub>, NaNi<sub>1/4</sub>Fe<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/4</sub>O<sub>2</sub>, NaNi<sub>1/4</sub>Fe<sub>1/4</sub>Mn<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Na<sub>3,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>V<sub>1,5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Na<sub>4</sub>MnV(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, β-NaVP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, и неграфитируемый углерод, а также электролиты для натрий-ионных аккумуляторов: 1M NaPF<sub>6</sub> в смеси EC:DEC 1:1 об. (производство Kishida electrolyte, Япония), 1M NaPF<sub>6</sub> в смеси EC:DEC 1:1 об. К (NaPF<sub>6</sub> производство Kishida Chem., Япония), 1M NaPF<sub>6</sub> в смеси EC:DEC 1:1 об. S (NaPF<sub>6</sub> производство Sigma-Aldrich), 2M NaPF<sub>6</sub> в смеси EC:DEC 1:1 об. К, 3M NaPF<sub>6</sub> в смеси EC:DEC 1:1 об. К, 1M NaPF<sub>6</sub> в PC (производство Kishida electrolyte, Япония), 2M NaPF<sub>6</sub> в PC S, >3M (нас.) NaPF<sub>6</sub> в PC S, 1M NaPF<sub>6</sub> в PC:FEC 1:1 об. S, 1M NaPF<sub>6</sub> в PC:EC 1:1 об. К, 1M NaClO<sub>4</sub> в PC S.

Все материалы изучены с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (прибор Netzsch DSC 204 F1 Phoenix) в герметичном тигле высокого давления из нержавеющей стали, в инертной атмосфере аргона, в температурном интервале 50–450 °C

со скоростью нагрева 5 К/мин. Электроды после заряда до стандартных величин напряжений были изъяты из электрохимической ячейки, промыты с помощью диметилкарбоната, высушены в вакууме, далее активный материал был счищен с токопроводящей подложки и помещен в герметичный тигель. Все операции проводили в перчаточном боксе с атмосферой аргона.

Для проведения гальваностатических экспериментов в полужайках, где противоположным электродом является щелочной металл (Li или Na), использовали потенциостат-гальваностат Elins P-20X8. В качестве электролитов применяли 1М растворы гексафторидов соответствующих щелочных катионов (лития и натрия) в смесях растворителей EC/DMS 1:1 и EC/PC 1:1 для литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов, соответственно.

Порошковая рентгеновская дифракция материалов до и после термических исследований была выполнена с помощью дифрактометра Huber G670 Guiner Camera (Cu K $\alpha$ 1 излучение).

**Участие Аспиранта в научных мероприятиях по тематике проекта за два (первый и второй) этапа реализации проекта (каждое мероприятие с новой строки, указать название мероприятий и тип доклада)**

XVI МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах»

**Тип доклада**

Устный

**Название доклада**

Безопасные материалы для металл-ионных аккумуляторов

**В какой форме результаты проекта могут быть доведены до практического использования?**

Прочее.

**Краткое назначение конечной продукции, технологии или услуг, которые будут производиться с применением полученных результатов**

Материалы с высокой термической стабильностью могут быть использованы в качестве электродных материалов металл-ионных аккумуляторов, для применений, где наиболее важным параметром является безопасность и стабильность работы.

Натрий-ионный аккумулятор как стационарный источник запаса энергии.