

Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах



14–18 ноября
2022

XVII Международная
конференция

Тезисы
конференции

Skoltech

Спонсоры



RUSTOR





Развитие отрасли накопителей энергии

Отрасль накопителей энергии развивается в мире и в России опережающими темпами как для транспортных, так и для стационарных применений. По прогнозу, выполненному консалтинговой компанией KPMG в этом году, ёмкость российского рынка вырастет со **126 МВтч** (2020) до **4,7 ГВтч** (2025) и **25,5 ГВтч** (2030) со среднегодовым приростом в 39%. В денежном выражении к 2030-му году объём рынка будет составлять примерно **200 млрд руб. в год**. Стоит отметить, что прогнозируемый объём рынка России к 2030-му году будет составлять не более 1% от мирового рынка накопителей энергии, что даёт нам хорошую базу для совершения рывка. Основной рост спроса будет обеспечен, прежде всего, за счёт развития электротранспорта (включая беспилотные транспортные средства и роботов), а также за счёт установки стационарных систем накопления энергии – в изолированных узлах потребления и в интеграции с объектами генерации на ВИЭ. При этом транспортные применения будут расти быстрее и с 50% в 2025-м году достигнут доли в 70% рынка к 2030-му году.

Основным трендом к 2030-му году можно считать диверсификацию электрохимических накопителей под ключевые требования различных ниш:

- **высокоэнергетические системы** – увеличение удельных ёмкостных характеристик накопителей от текущей 250 Втч/кг до 400 Втч/кг;
- **пожаро- и взрывобезопасные аккумуляторы** – повышение безопасности эксплуатации за счёт создания твердотельных технологий, исключающих причины возгорания и теплового разгона аккумуляторов, удельная энергия 150 – 350 Втч/кг;
- **устойчивое развитие, независимость от ресурсов** – создание аккумуляторов из доступного сырья и снижение (5 млн руб. за тонну Li, 7 млн руб. за тонну Ni для литий-ионных аккумуляторов; нет необходимости в Li, Ni, Co для натрий-ионных аккумуляторов, энергоёмкость которых может достичь 150 Втч/кг).

Эти три направления в развитии накопителей энергии находят своё место в нишах транспортных применений, стационарных и портативных, меняя за счёт технологического прогресса ландшафт целевых отраслей.

В настоящее время научный уровень РФ незначительно уступает мировому уровню, при этом электрохимическая научная школа остаётся одной из сильнейших в мире.

Научный задел в области пост-литий-ионных аккумуляторов (натрий-ионные аккумуляторы и твердотельные аккумуляторы) позволяет достигать в разработке материалов и технологий результатов, близких к мировому уровню.

Критичным в настоящее время является отставание в переносе имеющегося задела в производство, что связано с отсутствием соответствующих работ и необходимого оборудования. Промышленные технологии, разрабатываемые российскими учёными, **могут успешно конкурировать на мировом рынке** как по энергетическим и мощностным характеристикам продукции, так и в области безопасности эксплуатации создаваемых энергоустановок. Однако для этого **необходимо создание соответствующей отрасли** в стране и поддержка её на государственном уровне. При этом предприятия отрасли обеспечат устойчивый спрос на целевые научные разработки.

При поддержке Национальной технологической инициативы на базе электрохимической компании **«ИнЭнерджи»** в кооперации с более чем 20 научными и производственными организациями (включая МФТИ, Сколтех, МГУ, институты РАН, НАМИ, Мосгортранс и другие) созданы компетенции для построения полного цикла производств и развития собственной линии разработок, полностью импортонезависимых электрохимических

+ Технические характеристики реализованных макетов и опытных образцов литий-ионных аккумуляторов (удельная энергия выше 250 Втч/кг) сопоставимы с лучшими серийно производимыми аналогами.

накопителей. Для дальнейшего развития конкурентоспособной на мировом рынке отрасли электрохимических накопителей в России, включая новые крупносерийные производства, необходимо создание «точки сборки» – гибкого опытно-промышленного завода с отраслевым институтом, обеспечивающего опережающую разработку и производство новых поколений аккумуляторов для гражданской и специальной техники.

Такой проект под названием **«Металион»** детально проработан и прошёл экспертизу НТИ.



Планируемый к созданию опытный завод с отраслевым институтом включает два стратегически важных производственных комплекса: производство компонентов и энергоустановок и производство материалов. Производство компонентов (аккумуляторы, системы управления, корпуса и т.д.) и энергоустановок планируется создать на территории в Московской области, площадь для опытного производства материалов выбирается. Создание производств запланировано на 2023-2025 годы. ■



SmartStat®

Прецизионное оборудование для электрохимии

www.smart-stat.ru www.potentiostat.ru

8(495) 720-31-57

sales@potentiostat.ru

New precision SmartStat® potentiostats features for Li-based power sources investigation

[Astafev E.A.](#)¹

¹ IPCP RAS, Prosp. Acad. Semenova, 142432, Moscow region, Chernogolovka, Russia

tdsipch@list.ru

Li-based power sources investigation is the one of the most popular destinations in modern electrochemistry. Quite complex combinations of different techniques are often used such as multistep charge-discharge cycles, cyclic voltammetry, electrochemical impedance and pulse methods. All these routines require the usage of high-level up to date instrumentation.

There are basically two types of experimental approaches, which can be used for Li-based power sources. First of them is laboratory investigations. Small 3-electrodes (or multi reference electrode) electrochemical cells can be used here as often as 2-electrode compact prototypes. Such experiments require precision low-noise instrumentation capable to work in the wide range of currents from several nA up to 1-3A. And the whole set of electrochemical methods mentioned above is required.

The second approach is more often used in the Li-based power sources production case. More powerful instruments with the working currents up to 10-30A are required here with no need in low-current ranges or potential linear sweep techniques. But some complex techniques such as electrochemical impedance or pulse methods can also be used for ESR values detection.

Multichannel instrumentation is a good solution in both cases. And of course, user friendly software with easy test-techniques

designing and advanced data-processing is the only way to deal with.

It is our pleasure to introduce the new set of precision SmartStat® instruments which easily meets the whole set of requirements mentioned above. There are 5 precision high-level potentiostat models which were designed to handle 99.9+ percent of all modern and classical electrochemical techniques.

All 5 SmartStat® models accuracy allows to handle and process such low AC excitation signals as 0.5 or even 0.25 mV during electrochemical impedance measurement. And all SmartStat® potentiostats (including 4-channel PS-10-4 or 25A powerful PS-250 model) can perform it up to 50 kHz without FRA module installation. But with it, upper frequency limit rises up to 1.5 for PS-50 or 3 MHz for PS-20 model.

New data acquisition and processing module allows to use 2 auxiliary inputs synchronized with main potential and current signals with 20-bits ADC resolution (24-bits ADC is rounded to 20-bits to completely match instrument physical precision and noise level of 10uV). SmartStat® is the only instrument which uses true 20-bits DAC to synthesize ultra-precision potential sweeps with the speeds down to 1 uV/s.

All potentiostats can deal with 2, 3 or 4-electrodes electrochemical cells and PS-50 model can use 4 potential electrodes to connect 6-electrodes cells.

New SmartSoft software got new multifunctional cyclic programmer with 50 steps. There are 9 stop-criteria (by potential, current, charge, and etc.) which can finish any step in 5 different ways (finish all, finish step, go to step, and etc.). Each channel got extended flash memory volume for up to 2 millions of data-points storage.



ООО «ОмЛиберСайнс» – компания из Санкт-Петербурга, основанная для продвижения научно-исследовательского оборудования в области физики, химии и материаловедения на территории России.

потенциостаты-гальваностаты-FRA
одноканальные серии CS и OrigaLys
многоканальные серии CS
модульные серии OrigaFlex

вращающиеся дисковые электроды, ВЭД
установки ВЭД
электроды для ВЭД

электроды
вспомогательные электроды
рабочие электроды
неметаллические электроды
тонкопленочные
электрохимические сенсоры
электроды сравнения

электрохимические ячейки
EQCM ячейки
вольтамперометрические ячейки
коррозионные ячейки
спектроэлектрохимические ячейки
фотоэлектрохимические ячейки
электролизные ячейки
электрохимические ячейки травления
электрохимические реакторы
ячейки с газодиффузионным электродом
Н-ячейки

электрохимические аксессуары
кабели и коннекторы
мембраны
подставки и держатели электродов

кварцевый микробаланс, QCM
кварцевые микровесы (QCM)
кристаллы для QCM
ячейки для QCM

лабораторное оборудование и химическая продукция
автоклавы для гидротермального синтеза
магнитные мешалки
вакуумные и атмосферные печи
дозаторы
катионообменные мембраны
реактивы

СЕРВИС И КОНСУЛЬТАЦИИ

ГАРАНТИЯ ОТ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

ПУСКО-НАЛАДОЧНЫЕ РАБОТЫ

ВОЗМОЖНОСТЬ ПОСТОПЛАТЫ



+7911659550

+7911659434

sales@ohmliberscience.ru

marketing@ohmliberscience.ru

190005, г. Санкт-Петербург, Набережная Обводного канала, дом 118А,
литера X, офис 338, BIL "Максимум"



OhmLiberScience

ООО «ОмЛиберСайнс» – компания из Санкт-Петербурга, основанная для продвижения научно-исследовательского оборудования в области физики, химии и материаловедения на территории России.



лабораторное оборудование

для разработки и изготовления манетов различных типов аккумуляторов

катодные материалы

LMO, LCO, NMC, LFP, Li₂O, Li(OH)₂, графит и др.



промышленное оборудование

пилотные и промышленные линии производства

анодные материалы

LTO, SiO₂, графит, углеродные нанотрубки и др.



вспомогательное оборудование

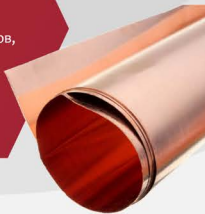
герметичные боксы, термостаты, вакуумные печи и шкафы и др.

связующие и электролиты

PVDF, CMC, LA132, PAA, SBR и др.



фольга Al и Cu, сепараторы, корпуса аккумуляторов, токовыводы и др.



СЕРВИС И КОНСУЛЬТАЦИИ

ГАРАНТИЯ ОТ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

ПУСКО-НАЛАДОЧНЫЕ РАБОТЫ

ВОЗМОЖНОСТЬ ПОСТОПЛАТЫ



Dioxide Materials
The CO₂ Recycling Company



+7911659550
+7911659434

sales@ohmliberscience.ru
marketing@ohmliberscience.ru

190005, г. Санкт-Петербург, 114 лабораторное оборудование (кавалера, дом 118А,
литера № офис 335, BIL™ "Максимум")



01

**Приглашенные
доклады**

Анодные материалы на основе элементов подгруппы углерода для литий- и натрий-ионных аккумуляторов

Кулова Т.Л.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31-4

tkulova@mail.ru

Поиск новых анодных материалов (материалов отрицательного электрода) для литий- и натрий-ионных аккумуляторов является предметом постоянных научных исследований. Среди элементов 14 группы углерод является наиболее популярным анодным материалом для литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Достоинствами углеродных материалов являются их доступность и хорошая циклируемость. К недостаткам углеродных материалов можно отнести низкую удельную емкость (372 мАч/г) и большую потерю емкости на первом цикле. Анодные материалы на основе германия и олова характеризуются большей удельной емкостью, на полпорядка превосходящей удельную емкость углеродных материалов, но существенно большей деградацией при циклировании и большей стоимостью. Материалы на основе кремния характеризуются рекордной удельной емкостью (4200 мАч/г). К недостаткам кремния следует отнести способность внедрять только литий, в отличие от материалов на основе углерода, германия и олова, а также наибольшую деградацию при циклировании.

В докладе будет представлен сравнительный анализ анодных материалов на основе углерода, кремния, германия и олова для литий- и натрий-ионных аккумуляторов и перспективы их коммерческого использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 21-13-00160.

Cationic and anionic redox processes in Li-excess disordered rock-salt oxides and oxyfluorides

Косова Н.В.

Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry
SB RAS, Kutateladze 18, 630090, Novosibirsk, Russia

kosova@solid.nsc.ru

Almost all known cathodes for lithium-ion batteries (LIB) have a well-ordered crystal structure, in which lithium and d-metal ions occupy their own positions and are divided to the corresponding sublattices. Until recently, the materials with the disordered structure have never been considered as the candidates for LIB cathodes due to the absence of diffusion channels and the metastable nature of numerous disordered phases. However, in last years, the attention was focused on the new class of lithium-excess cathode materials with the disordered rock-salt structure (DRX) and the $\text{Li}_y(\text{M1M2})_{2-y}\text{O}_2$ composition, in which lithium and transition metal (TM) ions randomly occupy the same octahedral positions in the lattice and the diffusion of Li^+ ions proceeds by their migration from one octahedron to another via an intermediate tetrahedral void (o-t-o diffusion). To maintain the macroscopic migration of Li^+ ions, the diffusion channels should form the percolation network. The necessary condition for this is the excess of Li by no less than 10% (the percolation threshold). The presence of d^0 TM, e.g., Ti^{4+} , Nb^{5+} , and Mo^{6+} , favors the enrichment of DRX with Li^+ ions and enhances the structural stability of DRX oxides, whereas the electrochemically active TM ions, such as Mn^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} , Mo^{3+} , etc., increase the conductivity and trigger electrochemical activity. The advantage of DRX oxides over the traditional ordered cathode materials is their high reversible capacity (above 300 mA h/g at elevated temperatures) achieved as a result of multielectron processes involving the cationic and anionic O^{2-}/O^- redox couples. The enrichment with both the lithium ions and the high-valent cations makes easier redox reaction O^{2-}/O^- on cycling as compared with simple oxides.

Partial substitution of oxygen with fluorine reduces irreversible oxygen loss in the form of O_2 and improves

the cyclability of cathode materials. Fluorine ions are more easily introduced into the anionic sublattice of DRX. In this case, the degree of F⁻ doping significantly exceeds the level of doping of ordered cathode materials (up to ~33 at.% when using mechanochemical synthesis).

In this work, DRX oxides and oxyfluorides formed in the Li-Ti-Mn-O(F) and Li-Nb-Mn-O(F) systems with different element ratios were obtained by mechanochemically assisted solid-state synthesis at various annealing temperatures and cooling rates. Their crystal structure and electrochemical properties were investigated using a complex of physico-chemical methods, including XRD, SEM, TEM, NMR, EPR, galvanostatic cycling, GITT, etc. Particular attention was paid to the influence of various factors on the activity of the O²⁻/O⁻ couple and on the diffusion of lithium ions.

The work was supported by the RSF, project no. 21-73-20064.

Литий-Серные Аккумуляторы. Проблемы Развития Технологии

В.С. Колосницын

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, проспект Октября, д. 69, 450054 г. Уфа, Россия

kolos@anrb.ru

Литий-серные аккумуляторы (ЛСА) в настоящее время рассматриваются как новый тип энергоёмких электрохимических накопителей энергии для широкого спектра применений. Несмотря на длительные исследования и большой объём полученной научной информации до сих пор не созданы ЛСА, удовлетворяющие требованиям современного рынка по своим энергетическим и эксплуатационным характеристикам.

Проблемы создания промышленных литий-серных аккумуляторов обусловлены специфическими особенностями электрохимической системы литий-сера. Сера и продукт её восстановления – сульфид лития – в твердом состоянии не обладают

электрохимической активностью. Однако сера и промежуточные продукты её восстановления – полисульфиды лития – растворимы в неводных электролитах и, сорбируясь из электролитных растворов на поверхности электронпроводящих материалов, способны подвергаться электрохимическим превращениям. Поэтому литий-серные аккумуляторы относят к аккумуляторам с жидким катодом. Нахождение активных материалов положительного электрода – серы и полисульфидов лития – в растворенном виде в электролитных растворах приводит к ряду нежелательных следствий:

- необходимости большого количества электролита для обеспечения полного электрохимического восстановления серы;
- перераспределению серы и сульфида лития по объёму положительного электрода в процессе длительного зарядно-разрядного циклирования ЛСА, что приводит к быстрому снижению их ёмкости на начальных этапах циклирования;
- снижению кулоновской эффективности циклирования ЛСА из-за прямого химического взаимодействия полисульфидов лития с литиевым электродом;
- пассивации поверхности углеродных материалов, входящих в состав положительного электрода, твердофазными продуктами электрохимических реакций, вызывающей снижение ёмкости ЛСА в процессе длительного циклирования.

В результате фундаментальных исследований был достигнут значительный прогресс в понимании факторов, влияющих на энергетические и эксплуатационные характеристики ЛСА. Однако продвижение результатов фундаментальных исследований в промышленность сталкивается с серьёзными трудностями.

В докладе рассмотрены возможные пути решения фундаментальных и прикладных проблем создания литий-серных аккумуляторов, обладающих комплексом требуемых для коммерциализации характеристик.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме №122031400252-2 «Электродные материалы и электролитные системы для перспективных накопителей энергии».

Развитие технологий литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов (ЛИА и НИА) в значительной степени зависит от разработки новых и улучшения существующих материалов, используемых для создания анода, катода и электролита подобных аккумуляторов. Одним из многообещающих методов для поиска новых и улучшения существующих материалов служит атомистическое компьютерное моделирование. Обеспечивая глубокое понимание свойств материалов, компьютерное моделирование в сочетании с экспериментальными исследованиями обеспечивает рациональный и направленный подход к их разработке. В настоящее время, с появлением высокопроизводительных методов скрининга, компьютерное моделирование позволяет открывать ранее неизвестные соединения с заранее заданными свойствами, на основе которых могут быть созданы более совершенные материалы [1].

В настоящем докладе рассмотрены основные методы атомистического моделирования, с фокусом на их возможности и ограничения при разработке новых материалов ЛИА и НИА на примере цикла собственных работ [2-5]. Особое внимание уделено уникальным возможностям теории функционала плотности для предсказания локальной атомной структуры, структуры и энергетики дефектов, их влияния на электрохимические свойства. Представлены преимущества моделирования для определения фундаментальной характеристики ионной проводимости по сравнению с экспериментальными методами, а также влияние различных химических и структурных факторов на барьеры миграции катионов лития и натрия в кристаллической решетке интеркаляционных материалов. В докладе рассмотрены возможности высокопроизводительного скрининга новых материалов, их недостатки, а

также причины, по которым предсказанные в рамках компьютерного моделирования материалы не получают коммерческого развития. В заключении доклада обсуждается будущее компьютерного моделирования в применении к разработке новых материалов для ЛИА и НИА.

Благодарности:

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 20-43-01012.

Использованная литература:

1. Jain A., Shin Y.; Persson K.A.; // *Nat. Rev. Mater.* 2016, 1, 15004.
2. Aksyonov D.A.; Fedotov S.S.; Stevenson K.J.; Zhugayevych // *A. Comp. Mat. Sci.* 2018, 154, 449
3. Aksyonov, D. A.; Varlamova, I.; Trussov, I. A.; Savina, A. A.; Senyshyn, A.; Stevenson, K. J.; Abakumov, A. M.; Zhugayevych, A.; Fedotov, S. S.; // *Inorg. Chem.* 2021, 60, 5497–5506.
4. Boev, A. O.; Fedotov, S. S.; Abakumov, A. M.; Stevenson, K. J.; Henkelman, G.; Aksyonov, D. A.; // *Appl. Surf. Sci.* 2021, 537, 147750.
5. Boev, A. O.; Fedotov, S. S.; Stevenson, K. J.; Aksyonov, D. A.; // *Comput. Mater. Sci.* 2021, 197, 110592.

Experimental diagnostics of kinetic limitations of materials for metal-ion batteries

[Victoria A. Nikitina](#)^{1,2}

¹ Center for Energy Science and Technology, Skolkovo Institute of Science and Technology
Nobel str. 3, 121205 Moscow, Russia

² Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory
1/3, 119991 Moscow, Russia

v.nikitina@skoltech.ru

Electrochemical metal-ion intercalation systems have been acknowledged as a critical energy storage technology. The kinetics of the intercalation processes in transition-metal based oxides determine the practical characteristics of metal-ion batteries, such as the energy

density, power and cyclability. With the emergence of post lithium-ion batteries, such as sodium-ion and potassium-ion batteries, which function predominately in non-aqueous electrolytes of special formulation and exhibit quite varied material stability with regard to their surface chemistries and reactivity with electrolytes, the practical routes for the optimization of metal-ion battery performance become essential. Electrochemical methods offer a variety of means to quantitatively study the diffusional, charge transfer and phase transformation rates in complex systems, which are, however, rather rarely fully adopted by the metal-ion battery community, which slows down the progress in rationalizing the rate-controlling factors in complex intercalation systems. Herein, I summarize several practical approaches to diagnose the origin of the rate limitations in intercalation materials based on phenomenological models, developed with the account for the specifics of charge transfer [1], diffusion [2] and nucleation phenomena [3] in redox-active solid electrodes. The knowledge on the rate-determining factors can be deduced from relatively simple analysis of experimental methods including cyclic voltammetry, chronoamperometry and impedance spectroscopy. In this analysis, the focus is primarily on the particle-level limitations, yet the more practically relevant electrode-level limitations will also be briefly mentioned.

Basic understanding of the nature of the slow step allows to precisely alter the factors which are responsible for a given intercalation mechanism. For instance, diffusional control would require reducing the particle size, while kinetic control, which is frequently imposed by the formation of surface layers at the particles' surface, would require minimizing the surface area of the particles and tuning the chemistry (composition and thickness of the surface layers) between the electrode material and the solvent/electrolyte salt. For phase-transforming materials with the slow step of nucleation the practical variables include particle size, surface coating and the electrolyte nature. In more complex cases with the interference of chemical reactions, the solvent/ion interactions need to be analyzed. We believe that this type of analysis is preferential for the optimization of the performance of battery materials as compared to more empirical research routes.

References:

1. Vassiliev, S. Y.; Sentyurin, V. V.; Levin, E. E.; Nikitina, V. A. // *Electrochim. Acta* 2019, 302, 316-326.
2. Nikitina, V. A.; Vassiliev, S. Y.; Stevenson, K. J. // *Adv. Energy Mater.* 2020, 7, 1903933.
3. Vassiliev, S. Y.; Levin, E. E.; Presnov, D. E.; Nikitina, V. A. // *J. Electrochem. Soc.* 2019, 166, A829-A837.

Новое поколение высокомощных электродных материалов для натрий-ионных аккумуляторов

С. С. Федотов¹

¹ Центр энергетических наук и технологий,
Сколковский институт науки и технологий, 121205,
Москва, Россия

s.fedotov@skoltech.ru

Перспективными кандидатами для материалов положительного электрода (катода) натрий-ионного аккумулятора (НИА) являются оксиды переходных металлов со слоистой структурой, а также оксоанионные соединения, формирующие жесткие полиэдрические каркасы, которые обеспечивают более высокую безопасность и лучшую электрохимическую циклируемость. Среди последних особое внимание уделяется фосфатам на основе ванадия. В частности, семейство NASICON, с $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP) в качестве наиболее яркого представителя, и фторидфосфаты $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)\text{O}_{2-x}\text{F}_{1+x}$ (NVPOF) были детально исследовано в качестве катодных материалов среднего и высокого напряжения соответственно (3.4 В и ~4 В отн. Na^+/Na). Однако для обоих классов третий эквивалент ионов натрия не участвует в электрохимическом процессе. С этой точки зрения более привлекательным является соотношение ионов натрия и переходного металла 1:1, например, NaVPO_4X ($\text{X} = \text{O}, \text{F}$), что дает теоретическую удельную емкость 143 мАч г^{-1} , более чем на 10 % выше, чем у NVPOF.

Семейство фосфатов с общей формулой AMPO_4X (A – щелочной металл; M = V, Ti; X = O, F),

кристаллизующихся в структурном типе KTiPO_4 (КТР), позиционируются как перспективные мощные и высоковольтные электродные материалы для металл-ионных аккумуляторов [1–3].

В докладе будет представлен простой, эффективный и масштабируемый подход к синтезу и стабилизации новых фосфатов NaVPO_4X ($\text{X} = \text{O}, \text{F}$) в структурном типе КТР и продемонстрировано их практическое применение в качестве высокоэнергоемких и мощных материалов положительного электрода для НИА с рекордной экспериментально достигнутой плотностью энергии, превышающей 540 Втч кг^{-1} . Для NaVPO_4F характерны высокие значения потенциала редокс-перехода $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$, малое изменение объема элементарной ячейки при циклировании в натриевой ячейке и наивысшие коэффициенты диффузии ионов натрия среди всех натрийсодержащих оксоанионных материалов. Особое внимание будет уделено взаимосвязи состав – структура – свойства, а также нетривиальным для «батареичной» химии стратегиям неорганического синтеза, открывающим путь к новым структурным модификациям.

Работа поддержана РФФИ (грант 20-73-10248).

Использованная литература:

1. Fedotov, S.S.; Samarin, A.S.; Antipov, E. V. // *J. Power Sources*. 2020, 480, 228840.
2. Fedotov, S.S.; Khasanova, N.R.; Samarin, A.S.; Drozhzhin, O.A.; Batuk, D.; Karakulina, O.M.; Hadermann, J.; Abakumov, A.M.; Antipov, E. V. // *Chem. Mater.* 2016, 28, 411-415.
3. Fedotov, S.S.; Luchinin, N.D.; Aksyonov, D.A.; Morozov, A. V.; Ryazantsev, S. V.; Gaboardi, M.; Plaisier, J.R.; Stevenson, K.J.; Abakumov, A.M.; Antipov, E. V. // *Nat. Commun.* 2020, 11, 1484.

**Фосфатные
катодные
материалы для
литий-ионных
аккумуляторов:
современное
состояние дел
и взаимосвязь
методов синтеза,
дефектности,
морфологии и
свойств**

Дрожжин О.А.¹

¹ Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

[drozhzhin@elch.chem.msu.ru](mailto:drozhhin@elch.chem.msu.ru)

Фосфатные катодные материалы являются основной альтернативой оксидным соединениям в качестве катодов литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), в первую очередь благодаря истории успеха фосфата лития-железа LiFePO_4 , часто называемого LFP [1]. Главным отличием фосфатных материалов от оксидных является наличие фосфатных (PO_4) или пирофосфатных (P_2O_7) групп, которые формируют надежный структурный каркас и «связывают» анионы кислорода. Благодаря этим факторам материалы на основе фосфатов демонстрируют стабильное циклирование на протяжении тысяч зарядо-разрядных циклов, возможность быстрого заряда или разряда, а также повышенную термическую стабильность, т.е. безопасность использования. В настоящее время LFP стал основой целого направления как в научно-исследовательской деятельности, так и в области индустрии ЛИА – активно развивающегося и чрезвычайно перспективного.



В докладе будут рассмотрены особенности структуры фосфатных материалов и влияние различных дефектов на их электрохимические свойства, взаимосвязь между способами синтеза, морфологией материалов и их характеристиками, а также перспективы альтернативных LFP составов для дальнейшего повышения эксплуатационных характеристик батарей ЛИА.

Использованная литература:

1. Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B. J. *Electrochem. Soc.* 1997, 144, 1188-1194

Коштыл Ю.М.¹, Румянцев А.М.¹, Жданов В.В.¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, ул. Политехническая д. 26, 194021, Санкт-Петербург, Россия

v_zhdanov@list.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) и батареи на их основе благодаря высоким техническим и эксплуатационным характеристикам – удельная энергия, удельная мощность, ресурс работы, интервал рабочих температур, необслуживаемость, безопасность, стоимость Втч и др. широко востребованы в различных областях техники, что определяет объем их мирового производства. Многообразный выбор выпускаемых промышленностью функциональных материалов, применяемые варианты конструкций аккумуляторов и технологий их изготовления позволяют обеспечивать создание накопителей электрической энергии на базе литий-ионных аккумуляторов с заданными характеристиками, определяемыми техническими требованиями различных объектов применения. На основании анализа спецификаций ведущих производителей литий-ионных аккумуляторов и активных материалов различного типа, результатов, проводимых в ФТИ им. А.Ф. Иоффе лабораторных

исследований промышленных аккумуляторов и применяемых активных материалов, сделан обзор современного уровня энергетических, мощностных, ресурсных характеристик промышленных ЛИА, предназначенных для широкого круга потребителей, с учетом требований к ресурсу, температурному диапазону работоспособности и безопасности.

02

**Устные
доклады**

Моделирование процесса интеркаляции в плохопроводящие материалы

Андрей Курбатов^{1,2}, Ярослав Жигаленок^{1,2}, Сауле Кохметова^{1,2}, Алина Галева^{1,2}, Федор Мальчик^{1,2}

¹ Al-Farabi Kazakh National University, Al-Farabi str, Almaty, 050012, Kazakhstan

² Center of Physical-Chemical Methods of Research and Analysis, Tole bi str, Almaty, 050012, Kazakhstan

kurbatovap@gmail.com

Поиск новых материалов для металл – ионных аккумуляторов, основанный на выявлении кристаллических структур с ионной подвижностью и способностью к интеркаляции, зачастую приводит к материалам с низкой проводимостью, особенно электронной. По – сути это диэлектрические материалы, ярким примером которых являются многие полианионные соединения. В то же время эти материалы зачастую характеризуются потенциально привлекательными характеристиками, например малым изменением объема при циклировании и прочими. Однако вопросы реализации процесса интеркаляции и особенно его кинетики представляют существенную трудность для диэлектрических материалов несмотря на их потенциальную привлекательность. Даже наноразмерные материалы при малых токах в электродах показывают малые значения удельной емкости по этой причине.

В предлагаемой работе мы моделируем процесс интеркаляции в подобных материалах с учетом распределения тока по поверхности частицы по мере удаления от электронного контакта. Физическая модель включает описание массопереноса и переноса заряда в фазах катодного материала и электролита, связанных условием превращения на границе между ними. На одночастичной модели при помощи COMSOL Multiphysics проведен расчет процесса интеркаляции и накопления интеркалята в объеме частицы. Отличительной чертой модели является учет распределения процесса интеркаляции по поверхности в отличие от господствующего подхода, основанного на использовании представления о эквипотенциальности поверхности частицы. Варьированием параметров интеркаляции

и свойств материала показаны условия, когда модель может быть сведена к приближению эквипотенциальной поверхности частицы. Рассмотрено влияние количества электронных контактов к частице на кинетику процесса. По имеющимся исходным данным рассчитаны кривые гальваностатического разряда катодного материала $\text{NaFe}(\text{SO}_4)_2$ структуры эльдфеллита и показано их удовлетворительное согласие с экспериментом.

Compositions of MoS_2 with graphene for metal-ion batteries

[Bulusheva L.G.¹](#), [Stolyarova S.G.¹](#), [Kotsun A.A.¹](#),
[Fedoseeva Yu.V.¹](#), [Makarova A.A.²](#), [Okotrub A.V.¹](#)

¹ Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, 3 Acad. Lavrentiev Ave., 630090 Novosibirsk, Russia

² Institute of Chemistry and Biochemistry, Free University of Berlin, 14195 Berlin, Germany

bul@niic.nsc.ru

Hexagonal molybdenum disulfide MoS_2 is of interest as an electrode material for electrochemical power sources. The large distance between the layers facilitates diffusion into the interlayer space of electrolyte ions, and redox reactions involving Mo and S provide high capacitive characteristics of the electrodes. The attractiveness of MoS_2 also lies in the availability of reagents for the synthesis and the possibility of creating various architectures and combinations with other compounds, including graphene. We have developed a simple approach, based on simultaneous thermal decomposition of the precursors of MoS_2 ($(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$) and graphene (graphene oxide) in an inert atmosphere, which provides a tight coupling of the components at nanoscale [1]. Electrochemical tests of the MoS_2 /graphene materials showed superior performance in Li-ion batteries. The material with a ratio of MoS_2 to carbon of about 4 to 1 by the weight showed the best performance reversibly delivering 1044, 717, and 564 mAh g^{-1} at current densities of 0.1, 5, and 10 A g^{-1} . Moreover, when the current density was switched from 10 to 0.1 A g^{-1} the specific capacity of the material increased to 1730 mAh g^{-1} during the next operation cycles. This phenomenon was related to the enlarging atomic vacancies in

graphene layers, accommodation of several Li atoms around on a Mo atom, and complete extraction of Li ions from lithium sulfides. The last two processes are attributed to anchored and dispersed molybdenum and sulfur species on and between defective graphene layers. To gain insight into the role of graphene component in the interaction of lithium with MoS₂, we used in situ X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) experiments [2]. Thermal deposition of lithium was carried out in a high vacuum simultaneously on the surface of polycrystalline MoS₂ and MoS₂ coated with a few-layer CVD graphene. An analysis of the spectra showed that the presence of graphene on the surface of the MoS₂ film leads to the accumulation of Li at the interface between MoS₂ and graphene, while Li atoms tend to penetrate deep into the bare MoS₂. Density functional theory calculations revealed the rearrangement of MoS₂ with the formation of Mo–Mo bonds and weakening of Mo–S interactions at a Li to MoS₂ ratio of more than 0.5. This work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant. 21-53-12021).

References:

1. Koroteev, V. O.; Stolyarova, S. G.; Kotsun, A. A.; Modin, E.; Makarova, A. A.; Shubin, Yu. V.; Plyusnin, P. E.; Okotrub, A. V.; Bulusheva L. G. // *Carbon* 2021, 173, 194–204.
2. Fedoseeva, Yu. V.; Makarova, A. A.; Stolyarova, S. G.; Arkhipov V. E.; Rühl, E.; Okotrub, A. V.; Bulusheva, L. G. // *Appl. Surf. Sci.* 2022, 598, 153846.

Water-processable composite cathodes for Li-ion batteries

[A.V. Kubarkov](#), [D.Yu. Semerukhin](#), [A.A. Asharchuk](#), [V.G. Sergeyev](#)

Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 1-3 Leninskie Gory GSP-1, 119991 Moscow, Russia

aleksei.kubarkov@gmail.com

The aqueous electrode processing for the metal-ion batteries has recently received significant consideration, since it can reduce the cost and environmental impact of the battery manufacturing process [1]. The key point of this technology is development of water-soluble

and water-dispersible polymer binders that should provide proper characteristics of the electrode slurries in the aqueous environment. Although several water-processable binders have been proposed in literature [1,2], the fundamental approaches for proper selection of the binder are not yet well established.

In this study, we compared the performance of lithium iron phosphate cathodes formulated with various aqueous-processed polymer binders. The electrodes were prepared with single-walled carbon nanotubes as an electrically conducting component. The performance of the polymer binders was dependent on such parameters as electrical conductivity and adhesive properties of the binder, ability of the binder to stabilize carbon nanotubes dispersion as well as stability of the binder to the electrolytes.

Among the studied binders, electrically conducting polymers provided the lowest impedance and best rate performance of the battery cells. It was related to the fact that conducting binder reduced bulk electrical resistance of the cathode active layer as well as interfacial resistance between the cathode layer and aluminum current collector. To further improve the performance of the cathodes, we have employed modified current collector coated with thin layer of carbon. The carbon coating significantly reduced the interfacial resistance at the cathode/current collector interface. As a result, the rate performance of the cathode became less dependent on the conductive property of the binder, so that electrically insulating binders provided almost as high capacitive characteristics as electrically conducting polymers.

Thus, the use of electrically conducting binder is not essential when the cathode/current collector interface is optimized. In this case, industrially available and cheaper water-soluble polymers (e.g. polyvinylpyrrolidone or polyacrylic acid copolymers) can be used instead.

The work was supported by the Russian Science Foundation, project 17-73-30006-P.

References:

1. Bresser, D.; Buchholz, D.; Moretti, A.; Varzi, A.; Passerini, S. // *Energy Environ. Sci.* 2018, 11, 3096–3127.
2. Eliseeva, S. N.; Kamenskii, M. A.; Tolstopyatova, E. G.; Kondratiev, V. V. // *Energies.* 2020, 13, 2163.

Нефтяной кокс как активный материал отрицательного электрода для литий-ионных аккумуляторов с повышенной безопасностью

Е.В. Кузьмина, Н.В. Чудова, Г.Б. Камалова, В.Ю. Мишинкин, В.С. Колосницын

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, проспект Октября, д. 69, 450054 г. Уфа, Россия

kuzmina@anrb.ru

Вопросам безопасности литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) уделяется большое внимание. Графитовый электрод является потенциально опасным из-за высокой вероятности образования мелкодисперсного металлического лития на его поверхности при высоких скоростях заряда. Для снижения вероятности электрохимического выделения металлического лития при высокоскоростном заряде ЛИА предложено использовать активные материалы с высокими потенциалами интеркаляции ионов лития, например, титанаты лития (LTO), поскольку они способны к обратимой электрохимической интеркаляции ионов лития при потенциалах 1.5 В относительно Li/Li^+ . Однако из-за высокого потенциала электрохимической интеркаляции/ деинтеркаляции ионов лития и относительно низкой электрохимической удельной емкости удельная энергия ЛИА с отрицательными электродами на основе LTO ниже по сравнению с удельной энергией традиционных ЛИА. Поэтому актуальна разработка активных материалов отрицательных электродов ЛИА, способных обратимо интеркалировать ионы лития при потенциалах, превышающих потенциал электрохимического выделения металлического лития при больших токовых нагрузках. Такие материалы могут быть созданы на основе структурно неупорядоченных углеродов, поскольку электрохимическая интеркаляция ионов лития в структурно неупорядоченные углероды происходит в широком диапазоне электродных потенциалов 1.5-0.1 В относительно Li/Li^+ . Структурно неупорядоченные углероды могут быть получены термообработкой нефтяного кокса в различных условиях. С целью создания доступных и безопасных материалов для отрицательных электродов

литий-ионных аккумуляторов были проведены сравнительные исследования влияния диапазона напряжения циклирования и плотности тока на удельные энергетические характеристики термообработанного нефтяного кокса и графита. Показано, что нефтяной кокс является перспективным сырьем для создания активных материалов отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов повышенной безопасности.

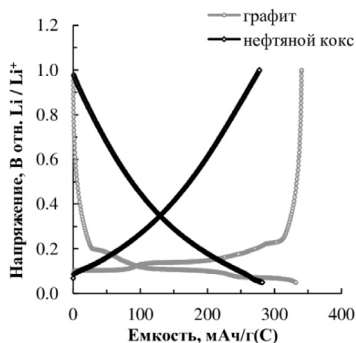


Рис. Зарядно-разрядные кривые литий-углеродных ячеек на 2-ом цикле.

Работа выполнена в рамках Министерства науки и высшего образования Российской Федерации [Тема госзадания № 121111900148-3].

**Производство
литий-ионных
аккумуляторов
и батарей в
АО «НИАИ
«Источник»**

О.В. Кукушкина¹, Т.М. Галимов¹, Д.В. Жужельский¹,
А.П. Житников¹

¹ АО «НИАИ «Источник», ул. Даля, д. 10, 197376,
г. Санкт-Петербург, Россия

kukushkina.o@niai.ru

НИАИ «Источник» – ведущая российская компания, обладающая богатым опытом разработки и производства аккумуляторов и аккумуляторных батарей различных химических систем. Институту принадлежит разработка отечественной технологии производства свинцовых аккумуляторов,

создание первых в мире никель-водородных аккумуляторов, разработка источников тока других электрохимических систем. Многолетнее плодотворное сотрудничество с предприятиями ВПК и Федеральным космическим агентством подтверждает на практике высокие эксплуатационные характеристики производимых изделий. Сегодня АО НИАИ «ИСТОЧНИК» выпускает целый спектр изделий, перечень которых непрерывно расширяется:

- аккумуляторы никель-кадмиевые (Ni-Cd)
- аккумуляторы никель-металлгидридные (Ni-MH)
- аккумуляторы литий-ионные (Li-Ion)
- батареи из указанных типов аккумуляторов.

АО НИАИ «ИСТОЧНИК» обладает необходимым кадровым потенциалом и оборудованием для производства, тренировки и испытаний аккумуляторов и батарей на их основе. В компании имеется современная технологическая экспериментальная линия, на которой проводятся работы по разработке аккумуляторов и отработке производственного цикла. Научные подразделения проводят разработку химических источников тока в соответствии с требованиями Заказчика (к выходному напряжению АКБ, максимальному току нагрузки, температурам эксплуатации и др.) и применяют накопленный опыт при изготовлении опытных образцов аккумуляторов на экспериментальной лабораторной линии. Освоено опытное производство аккумуляторов с различными типами катодов (LFP, LCO, NMC) анодов (графит, LTO) со значениями емкости и удельной энергии на уровне действующих мировых коммерческих образцов. Характеристики производимых аккумуляторов сравнимы с общемировыми коммерческими показателями:

- количество зарядно-разрядных циклов – от 500,
- рабочий интервал температур – от -40°C до $+60^{\circ}\text{C}$,
- удельная энергия – до $170 \text{ Вт}^{\cdot}\text{ч/кг}$.

В настоящее время в институте активно ведутся работы по разработке унифицированной схемы

производства Li-ion аккумуляторов со следующими характеристиками:

1. Литий-ионный аккумулятор с емкостью 7.3 Ач типа «rouch». Положительный электрод – LCO, отрицательный – графит. Планируется переход на NMC в качестве материала положительного электрода.
2. Литий-ионный аккумулятор с емкостью 40 А*ч призматического типа. Положительный электрод – NMC, отрицательный электрод – LTO.

Все аккумуляторы собираются на современном оборудовании при соблюдении технологической дисциплины.

Сольватные комплексы полисульфидов лития. Состав, строение, свойства

[Карасева Е.В.¹](#), [Кузьмина Е.В.¹](#), [Храмцова Л.А.¹](#), [Лобов А.Н.¹](#), [Колосницын В.С.¹](#)

¹ Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Проспект Октября, 69, 450054 Уфа, Россия

karaseva@anrb.ru

Литий-серные аккумуляторы (ЛСА), благодаря высокой теоретической удельной энергии системы литий-сера (2600 Втч/кг), являются перспективным типом энергоёмких аккумуляторов, активно разрабатываемых в последние годы [1-2]. Высокое значение теоретической удельной энергии системы литий-сера предполагает создание аккумуляторов с практической удельной энергией до 500-700 Втч/кг, однако достигнутая удельная энергия разработанных прототипов ЛСА составляет лишь 200-400 Втч/кг [3-4]. Причина этого – необходимость большого содержания электролита в ЛСА для обеспечения полного использования активных материалов положительного электрода (серы в заряженном аккумуляторе и сульфида лития – в разряженном). В процессах разряда и заряда ЛСА образуются хорошо растворимые в электролитах полисульфиды лития – промежуточные

продукты электрохимического восстановления серы и окисления сульфида лития.

Для полного электрохимического восстановления серы количество электролита должно быть достаточным для сольватации образующихся полисульфидов лития. По мере насыщения электролитного раствора полисульфидами лития происходит их выделение в отдельную фазу в виде сольватных комплексов. Состав образующихся сольватных комплексов полисульфидов лития и их физико-химические и электрохимические свойства определяют удельные энергетические характеристики литий-серных аккумуляторов.

В докладе суммированы результаты экспериментальных и теоретических исследований состава, строения и свойств сольватных комплексов полисульфидов лития, сольватных комплексов литиевых солей и смешанных сольватных комплексов полисульфидов лития и литиевых солей с сульфоланом, глимами и их смесями.

Работа выполнена в рамках гранта РНФ, проект RSF-NSFC №21-43-00006 «Ион-сольватные комплексы полисульфидов лития и их электрохимическое поведение в литий-серных аккумуляторах».

Использованная литература:

1. Колосницын, В.С.; Карасева, Е.В. // *Электрохимия* 2008, 44, 548–552.
2. Li, Y.; and Guo, S. // *Matter*. 2021, 4, 1142–1188; <https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.01.012>
3. Fotouhi, A.; Auger, D.J.; O'Neill, L.; Cleaver T. and Walus S. // *Energies* 2017, 10, 1937; <https://doi.org/10.3390/en10121937>
4. Robinson, J.B.; Xi, K.; Kumar, R.V.; Ferrari, A.C.; Au, H.; et al. // *J. Phys. Energy* 2021, 3, 031501; <https://doi.org/10.1088/2515-7655/abdb9a>

Searching for new solid Zn²⁺-ion conductors: the results of high-throughput theoretical screening

Kabanov A.A.^{1,2}, Morkhova Ye.A.1, Leisegang T.3

¹ Samara State Technical University, 443110 Samara, Russia

² Samara Branch of P.N. Lebedev Physical Institute, 443011, Samara, Russia

³ TU BAF, 09599 Freiberg, Germany

artkabanov@mail.ru

Rechargeable multivalent metal-ion batteries have been considering an attractive power source for a variety of large-scale applications like renewable energy systems. Among them Zn-ion batteries seem to be particularly interesting due to high volumetric energy density and abundance of raw materials [1]. Here we present the results of a stepwise screening of the ICSD database to identify solids prone to Zn²⁺ ion conductivity. The screening algorithm comprises geometrical-topological (GT), bond valence site energy (BVSE) and density functional theory (DFT) calculations. The search was performed among compounds which contain zinc and oxygen or chalcogen elements (X = S, Se, and Te). The most interesting examples are listed below (here Em is the migration energy, Ev – vacancy formation energy, see [1] for details).

ICSD#	Migration map	Chemical formula	Space group	Supercell dimension (for DFT calculations)	Space group Em (eV) (BVSE)	Em (eV) (DFT)	Ev (eV)
109298	3D	ZnRh ₂ O ₄	Fd-3m	2×2×2	0.28	0.78	2.61
55442	3D	ZnV ₂ O ₄	Fd-3m	2×2×2	0.36	0.55	1.01
59846	3D	ZnP ₂ O ₆	Cc	2×2×1	0.69	0.68	7.05
15280	3D	Zn ₃ S ₂ O ₉	P21/m	2×2×2	0.80	1.55	5.35
258646	3D	Zn _{0.5} Ti ₂ P ₃ O ₁₂	R-3c	1×1×1	0.28	0.95	4.45
608324	1D	ZnLa ₃ AlS ₇	P6 ₃	1×1×2	0.520	0.091	3.096
641849	1D	ZnLa ₆ Si ₂ S ₁₄	P6 ₃	2×2×3	0.448	0.110	3.265
431499	1D	ZnLa ₃ GaSe ₇	P6 ₃	1×1×2	0.249	0.118	2.437
636870	1D	ZnLa ₆ Ge ₂ S ₁₄	P6 ₃	2×2×3	0.431	0.137	3.205
245309	2D	ZnCaOS	Cmcm	3×3×1	0.460	0.855	4.579
652208	3D	ZnYb ₂ Se ₄	Fd-3m	2×2×2	0.177	0.807	3.879
609283	3D	ZnAl ₂ S ₄	Fd-3m	2×2×2	0.472	0.875	3.890

The research was supported by RSF (project #19-73-10026).

References:

1. Morkhova, Y. A.; Rothenberger, M.; Leisegang, T.; Adams, S.; Blatov, V. A.; Kabanov, A. A. // The Journal of Physical Chemistry C 2021, 125, 17590-17599

Оптимизация состава катодных материалов на основе LiFePO_4 и различных типов углеродных нанотрубок

Бабкин А.В., Кубарьков А.В., Сергеев В.Г.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Ленинские горы, д.1, стр.3, 119991, Москва, Россия

A.V.Babkin93@yandex.ru

На сегодняшний день литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются наиболее распространённым типом производимых устройств накопления энергии [1]. Требования к эффективности и длительности их работы постоянно растут. Одним из перспективных методов улучшения эксплуатационных свойств ЛИА является использование в качестве проводящего компонента углеродных наноматериалов, значительно интенсифицирующих процессы переноса заряда в катодных системах, обладающих низкой величиной собственной электронной проводимости (например, для феррофосфата лития $\sim 10^{-9}$ См/см). В работе исследовано влияние коммерчески доступных углеродных нанотрубок различных типов – одностенных (ОУНТ), двустенных (ДУНТ) и многостенных (МУНТ), используемых в качестве проводящей добавки, на характеристики катодных материалов на основе феррофосфата лития (LFP). Электрохимические характеристики катодных материалов на основе различных типов УНТ были изучены с помощью спектроскопии электрохимического импеданса, гальваностатических исследований. Для всех систем оценена циклическая устойчивость при различных скоростях заряда/разряда.

Установлено, что наиболее высокой электропроводностью обладает электрод с ОУНТ в составе ($2,5 \pm 0,5$ См/см). При этом при длительном циклировании при скорости 1С составы с ДУНТ и ОУНТ демонстрируют схожие характеристики (потеря емкости после 50 циклов составила 1,5 и 4,5% соответственно). При высоких скоростях заряда/разряда наилучшие характеристики демонстрирует система с ОУНТ в составе, что, вероятно, связано с высокими физико-механическими характеристиками и проводящими свойствами ОУНТ.

Для катодного материала с УОНТ было исследовано влияние содержания проводящей добавки на его эксплуатационные характеристики. Экспериментально определена величина порога перколяции для катодного композита на основе LFP, ОУНТ и поливинилтиденфторида в качестве связующего. Исследовано влияние содержания ОУНТ на показатели удельной ёмкости и циклических характеристик катодных материалов. Установлено, что увеличение содержания ОУНТ с 0,1 до 0,25 масс.% приводит к значительному росту удельной ёмкости и электропроводности катодных материалов, в то время как дальнейшее увеличение содержания ОУНТ до 0,5 масс.% не оказывает существенного влияния на работу катодного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-30006-П).

Использованная литература:

1. Subramanian, N.; Vanchiappan A. // *ACS Energy Lett.* 2018, 3, 2101-2103.

Ru and p-metal metalorganic complexes as mediators for Li-O₂ batteries

[Zakharchenko T.K.](#)^{1,2}, [Isaev V.V.](#)^{1,2}, [Golovnenkova E.K.](#)²,
[Dernov G.V.](#)², [Lavrova M.A.](#)², [Prikhodchenko P.V.](#)³,
[Medvedev A.G.](#)³, [Itkis D.M.](#)¹, [Yashina L.V.](#)^{1,2}

¹ Semenov FRCCP RAS, Kosygina 4, 119991 Moscow, Russia

² Lomonosov MSU, Leninskie gory GSP-1, 119991, Moscow, Russia

³ Kurnakov IGIC RAS, Leninskii prospect 31, 119071, Moscow, Russia

t.zakharchenko@chph.ras.ru

Due to the rapid development of electric transport, an active search for electrochemical systems that could replace modern lithium-ion batteries is currently underway. One of the promising candidates is lithium-oxygen battery. Its theoretical specific energy is 10 times higher than that for lithium-ion [1]. However,

long-term cycling with high capacity of such batteries is unreachable up to now because its main discharge product — Li_2O_2 — is solid, non-conductive and poorly soluble in electrolytes. So, on the one hand, it blocks ORR on the electrode surface during the discharge, and on the other hand, only partially oxidizes during the charging process at high overvoltage. Therefore, it is necessary to use electrolyte additives — mediators, which both increase discharge capacity due to control of the Li_2O_2 deposition process and reduce the charge overvoltage by substitution electrochemical oxidation of Li_2O_2 into a chemical one [2].

In this work, Li-O_2 battery charge mediators based on bipyridinium Ru (II) cyclometallated complexes and bifunctional mediators — p-metal (Ge, Sn, Sb, Pb, Bi) halide complexes with aryl ligands, were investigated. It was found that all the studied compounds, except for Pb-based complex, are electrochemically stable in the Li-O_2 battery operational potentials range. The addition of 2 mM Ru-based complexes to the electrolyte leads to reduce in the charge voltage up to 0.4V, in comparison with a cell without a mediator and does not influence the discharge process. The charge voltage value could be tuned by varying the substituent in the imidazolium ligand.

The addition of 10 mM Ph_3SnCl or $\text{Ph}_3\text{BiHal}_2$ to the TEGDME-based electrolyte leads to increase of Li-O_2 cells discharge capacity up to 4 or 8 times, respectively. At the same time upon addition of $\text{Ph}_3\text{SbHal}_2$ capacity increase is negligible. However, all Sn, Bi and Sb-based halide complexes affect on ORR with and without presence of Li^+ in DMSO-based electrolyte according to cycling voltammetry. We assume that this is associated with replace of halide anions in complexes with oxygen derivatives — O_2^- , O_2^{2-} and O^{2-} , the latter is known as unstable intermediate of ORR in aprotic media. The stability constant of these complexes plays an important role, since in the case of too strong binding with oxygen-containing derivatives leads to inactive behavior towards Li^+ addition and ceases to play the role of a mediator. Replacing the chloride ligand with a bromide one in such complexes does not influence on discharge process, makes it possible to lower the charge voltage up to 0.4V in comparison with cell without mediator, since the $\text{Br}^-/\text{Br}_3^-$ act as a mediator

of charge. Complexes without halide ligand — Ph_3Bi and Ph_3Sb — does not show any activity in ORR according to cyclic voltammetry data, so their addition to electrolyte does not influence of Li-O_2 battery performance.

References:

1. W.-J. Kwak, Rosy, D. Sharon, C. Xia, H. Kim, L. R. Johnson, P. G. Bruce, L. F. Nazar, Y.-K. Sun, A. A. Frimer, et al., // *Chem Rev* 2020, 120, 6626–6683
2. J. Li, S. Ding, S. Zhang, W. Yan, Z.-F. Ma, X. Yuan, L. Mai, J. Zhang, Catalytic redox mediators for non-aqueous Li-O_2 battery // *Energy Storage Mater.* 2021, 43, 97–119.

**NASICON-type
electrode materials
for sodium-ion
batteries:
electrochemical
performance, phase
transformations and
redox processes**

Zakharkin M.V.¹, Buryak N.S.¹, Dyakonov A. K.¹, Alyoshin S.A.¹, Perfilyeva T.I.¹, Drozhzhin O.A.¹, Stevenson K.J.², Antipov E.V.^{1,2}

¹ Lomonosov Moscow State University, 1/3 Leninskie gory, Moscow, 119991, Russia

² Skolkovo Institute of Science and Technology, 3 Nobel St, Moscow, 121205, Russia

maxim.zakh@gmail.com

NASICON-type $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials are considered as promising candidates for high-performance Na-ion batteries due to extremely long cyclic stability and an outstanding ability to operate at high (dis)charge rates. However, its cost-effectiveness can still be improved using transition metals cheaper than vanadium, which could also increase the energy density compared to that in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. The replacement of V with Mn and Cr in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ lowers the cost of the materials and enhances the operation voltage. Substitution of V by electrochemically inactive Mg and Sc allows studying vanadium redox processes without contributions from other transition metals.

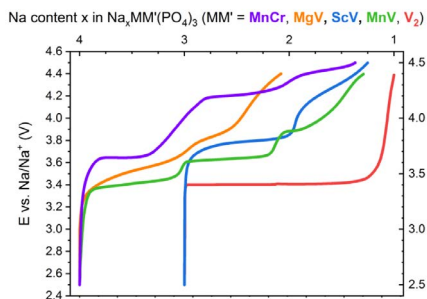


Figure 1. Comparison of galvanostatic charge curves of NASICON compounds with different composition.

In order to link electrochemical features with the phase transformations in NASICON samples operando X-ray powder diffraction was carried out. The evolution of the transition metal oxidation states during charge and discharge was studied by operando X-ray absorption spectroscopy [1]. The experimental results indicate the benefits of vanadium-substituted compounds and ability to outperform the unsubstituted materials in terms of rate-capability. Therefore they should be preferred for high-power applications.

This work was supported by the Russian Science Foundation (Grant No. 17-73-30006-P).

References:

1. Buryak, N.S.; Anishchenko, D.V.; Levin, E.E.; Ryazantsev, S.V.; Martin-Diaconescu, V.; Zakharkin, M.V.; Nikitina, V.A.; Antipov, E.V. // *Journal of Power Sources* 2022, 518, 230769-230780.

Влияние введения магния в разные позиции обогащенного литием оксида на электрохимические свойства катодного материала

Махонина Е.В.¹, Печень Л.С.¹, Медведева А.Е.¹, Политов Ю.А.¹, Волков В.В.¹, Румянцев А.М.², Коштял Ю.М.²

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский пр., 31

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Российская Федерация, 194021 Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26

elenamakhonina@mail.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) в настоящее время безусловные лидеры в области портативной техники. Их использование в областях, требующих большей удельной емкости и мощности, таких как автомобилестроение и крупномасштабные стационарные накопители энергии, ставит вопрос прежде всего с точки зрения выбора катодного материала для таких ЛИА. Перспективные катодные материалы –обогатенные литием (Li-rich) сложные оксиды переходных металлов, так как они обладают большой удельной емкостью при высоком напряжении разряда. [1, 2]. Высокие показатели Li-rich оксидов обусловлены сочетанием редокс-активности переходных металлов и кислорода в процессе заряда-разряда. Вместе с тем процесс анионной редокс активности, приводящий к значительному увеличению разрядной емкости материала, запускает и процесс структурной перестройки, который ведет к падению емкости и напряжения в процессе циклирования. Для улучшения характеристик этих катодных материалов используют различного рода модифицирование оксидов, как их поверхности, так и состава, в том числе за счет допирования (введения малых количеств заместителей). Введение допанта на различные позиции металлов в оксиде, в слой лития или в слой переходных металлов, может по-разному сказываться на локальной структуре оксида, тем самым оказывая различное влияние на процесс структурной перестройки и функциональные характеристики катодного материала. Проведено сравнительное исследование Li-rich оксида $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_{27}$, допированного магнием в позиции лития и переходного металла. Обнаружено, что введение допанта в позиции переходного металла предпочтительно с точки зрения электрохимических характеристик материала. Оксид, допированный магнием в литиевые позиции, показал худшие кинетические характеристики в процессе циклирования Li-rich оксида в качестве катодного материала относительно литиевого анода. Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФ (20-13-00423). Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Использованная литература:

1. Ji, X.; Xia, Q.; Xu, Y.; Feng, H.; Wang, P.; Tan, Q. // *JPS* 2021, 487, 229362.
2. Zhang, M.; Kitchaev, D. A.; Lebens-Higgins, Z.; Vinkeviciute, J.; Zuba, M.; Reeves, P. J.; Grey, C. P.; Whittingham, M. S.; Piper, L. F. J.; Van der Ven, A.; Meng, Y. S. // *Nat Rev Mater* 2022, 7, 522.

Atomic Layer Deposition of Metals Oxides for Solid- State Batteries

[Maxim Yu. Maximov](#)

Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University
Polytechnicheskaya st., 29, 195251, St.Petersbur, Russia

maximspbstu@mail.ru

Atomic layer deposition (ALD) is a promising method since it allows the synthesis of uniform films of various materials on flat and 3D surfaces. Furthermore, it is possible to control the thickness of the deposited coatings with high precision. Using ALD, the individual components of thin-film solid-state batteries (TFSSB), such as cathodes, anodes, solid-state electrolytes, and interlayer buffer coatings for protection (cathodes), improving wettability (Li anode) and et al. can be fabricated.

The development of ALD application in TFSSB was studied by the formation of binary metals oxides systems anodes like NiO [1], Ni-Co-O [2], Ni-Al-O [3], and Ni-Mn-O. The influence of different approaches of layer-by-layer metals monoxides deposition with subsequent heat treatment for the formation of Ni-rich cathode materials and their electrochemical activity were shown [4]. High-resolution transmission electron microscopy for the Li-Ni-Co-O system shows the formation of nanosized Ni-rich cathode structures from multilayer ALD films during low time heat treatment [5].

Funding:

This research was done by Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University and supported under the strategic academic leadership program 'Priority 2030' of the Russian Federation (Agreement 075-15-2021-1333 dated 30.09.2021).

References:

1. Koshtyal, Y., Nazarov, D., Ezhov, I., Mitrofanov, I., Kim, A., Rymyantsev, A., Lyutakov, O., Popovich, A., Maximov, M. // *Coatings*, 2019, 9(5), #301.
2. Koshtyal Y., Mitrofanov I., Nazarov D., Medvedev O., Kim A., Ezhov I., Rymyantsev A., Popovich A., Maximov M.Yu. // *Nanomaterials*, 2021, 11(4), #907.
3. Mitrofanov I., Nazarov D., Koshtyal Y., Kim A., Kumar R., Rymyantsev A., Popovich A., Maximov M. // *Ionics*, 2022, 28(1), pp. 259-271.
4. Maximov, M., Nazarov, D., Rymyantsev, A., Koshtyal, Y., Ezhov, I., Mitrofanov, I., Kim, A., Medvedev, O., Popovich, A. // *Energies*, 2020, 13(9), # 2345.
5. Vishniakov P., Medvedev O., Kim A., Maximov M. // *Materials Letters*, 2022, V. 30715, #130990

Защита литий-ионных аккумуляторов при помощи полимеров с переменным сопротивлением

Е.В. Белецкий¹, Д.А. Лукьянов¹, В.В. Пакальнис², О.В. Волков², Д.С. Скорчилетти², О.В. Левин¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, 199034, Санкт-Петербург, Россия

² АО "Аккумуляторная компания "Ригель", 197376, Санкт-Петербург, Россия

o.levin@spbu.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) все чаще используются в качестве основных источников тока в различных системах. Хотя производители утверждают, что ЛИА безопасны, использование в них активных окислителей и восстановителей вместе с органическими электролитами несёт в себе риск возгорания и взрыва, что может привести к разрушениям и травмам. Как правило, подобные возгорания протекают из-за т.н. теплового разгона аккумулятора – резкого повышения температуры, связанного с интенсивным выделением тепла в нештатных режимах работы батареи, к которым относятся перезаряд, переразряд, внешнее и внутреннее короткое замыкание, перегрев. Традиционно для предотвращения теплового

разгона в конструкции аккумуляторов используются «внешние» электронные системы контроля и управления – СКУ, функционал которых дополняется «внутренними» химическими элементами защиты. Наиболее универсальным подходом к реализации химической защиты может стать т.н. «потенциорезистивная» защита, обеспечивающая размыкание цепи за счёт роста сопротивления особых полимерных материалов при выходе напряжения аккумулятора за допустимые границы. Ранее мы продемонстрировали потенциорезистивную защиты ЛИА от перезаряда при помощи потенциорезистивного полимера типа poly[Ni(MeOSalen)] [1,2]. Зависимость электрического сопротивления этого полимера от потенциала электрода имеет U-образный характер, где минимум сопротивления относится к диапазону потенциалов работы коммерческих катодных материалов. Poly[Ni(MeOSalen)] обладает так же и терморезистивными свойствами [3]. В докладе обсуждается возможность использования таких свойств poly[Ni(MeOSalen)] для создания на его основе универсального защитного слоя, предохраняющего ЛИА от короткого замыкания, перезаряда и перегрева. Продемонстрирована интеграция такого слоя в коммерческие аккумуляторы производства АО «АК Ригель» и его эффективность для предотвращения возгорания ЛИА на основе LiFePO_4 и LiCoO_2 номинальной ёмкостью до 3 Ач. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 19-19-00175

Использованная литература:

1. Fedorova, A. A.; Anishchenko, D. V.; Beletskii, E. V.; Kalnin, A. Y.; Levin, O. V., *Journal of Power Sources* 2021, 510, <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230392>
2. Beletskii, E. V.; Fedorova, A. A.; Lukyanov, D. A.; Kalnin, A. Y.; Ershov, V. A.; Danilov, S. E.; Spiridonova, D. V.; Alekseeva, E. V.; Levin, O. V., *Journal of Power Sources* 2021, 490, <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229548>
3. Beletskii, E.; Ershov, V.; Danilov, S.; Lukyanov, D.; Alekseeva, E.; Levin, O., *Polymers* 2020, 12, (12), 1-10, <http://doi.org/10.3390/polym12122925>

Charge transfer and energy-storing properties of nickel polymer complexes with salen-type ligands at low temperatures

E.V. Alekseeva¹, Y.V. Novoselova¹, O.V. Levin³

¹ St Petersburg University, 7-9 Universitetskaya Embankment, St Petersburg, Russia, 199034

e.v.alekseeva@spbu.ru

Batteries and supercapacitors are widely used in various types of portable electronic devices and electric vehicles. Typically, they retain energy and power density at room temperature and at temperatures up to + 60 ° C. However, at sub-zero temperatures, the energy and the power density of the power sources dramatically decline due to the sluggish kinetics, mostly connected to solvation/desolvation processes. One of the most important tasks in the development of low-temperature power sources is the choice of the cathode material since the performance of the most contemporary cathode materials drastically decreases under low-temperature conditions. The crystalline structure of oxide-based inorganic cathode materials is disturbed by the transport of lithium at low temperatures, leading to a significant decrease in capacity. Replacement of inorganic cathode materials with organic materials could solve this problem. The organic materials have a porous structure without a rigid lattice, which provides fast intercalation and deintercalation of charge-compensating ions even at low temperatures. Among "soft" energy storage materials, NiSalen-type polymers have already demonstrated their potential for application as cathode materials of electrochemical power sources or their components such as binders or overcharge protection layer. In this work, polymerized nickel complexes of salen-type ligands in anhydrous acetonitrile-based electrolytes with different electrolyte salts were studied. The electrochemical properties and charge transfer kinetics of different salen-type complexes at low temperature were investigated by cyclic voltammetry, constant rates of redox reactions were calculated from the obtaining experimental data. Mass transfer parameters of the polymer film in the different electrolytes were determined by electrochemical quartz microbalance. Electrochemical impedance spectroscopy was used for establishing charge transfer parameters of the films at

**Твердые
полимерные
электролиты
на основе смесевых
композиций
поливинил-
иденфторида и
поли-2-гидрокси-
этилметакрилата**

low temperatures. The diffusion limitation of the charge transfer at negative temperatures was shown with the analysis of the experimental data. To create a prototype of a power source with a practically significant load of an active material the composite material based on polymer complexes of nickel-salen type and carbon nanotubes were developed.

This work was supported by the Foundation for Basic Research, project # 20-03-00746, and using the equipment of the resource centers "Interdisciplinary Resource Center for Nanotechnology" and "Physical Methods for Surface Research" of the Science Park of St. Petersburg State University.

Климов В.В.^{1,2}, Коляганова О.В.², Кубарьков А.В.¹,
Бабкин А.В.¹, Навроцкий А.В.², Сергеев В.Г.¹

¹ Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, 119991
Москва, Россия

² Волгоградский государственный технический
университет, пр. им. Ленина, д. 28, 400005 Волгоград,
Россия

vicklimov@gmail.com

Создание твердотельных аккумуляторов на основе полимерных электролитов является актуальным направлением, позволяющим преодолеть недостатки обычных литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) [1]. Твердые полимерные электролиты (ТПЭ) представляют собой растворы солей металлов в полимерном материале-основе без добавления органических растворителей. ТПЭ характеризуются широким интервалом рабочего напряжения, повышенной термической устойчивостью, высокими числами переноса катионов и значительно упрощают архитектуру батареи за счет совмещения функции электролита и сепаратора. Ключевую роль в работе ТПЭ играет полимерная основа, обеспечивающая транспорт ионов в системе. В научной литературе наиболее широко представлены материалы по использованию полиэтиленоксида (ПЭО) в качестве полимера-основы, однако в качестве

альтернативы возможно использовать различные классы полимеров с функциональными группами, способными к координации ионов лития [2]. В данной работе для создания ТПЭ использовали полимерные композиции на основе поливинилиденфторида, поли-2-гидроксиэтилметакрилата и солей LiPF₆ или LiFSI, Изучено влияние содержания полимеров и солей лития на особенности формирования и морфологию твердых полимерных электролитов. Определен оптимальный состав полимерных композиций, обеспечивающий достижение ионной проводимости на 2 порядка выше, чем ТПЭ на основе отдельных полимеров. Зависимости ионной проводимости ТПЭ от температуры имеют линейный характер и описываются законом Аррениуса: при 25 °С ионная проводимость составляет до 3×10⁻³ См/см, при 80 °С – 1×10⁻² См/см. Показана работа электрохимических ячеек LiFePO₄/ТПЭ/Li при комнатной температуре на скоростях до С/3 и при нагревании – до 1С. Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта № № 17-73-30006-П.

Использованная литература:

1. Tarascon J.-M., Armand M. // *Nature* 2001, 414, 359–367.
2. Mindemark, J., Lacey, M. J., Bowden, T., Brandell, D. // *Progress in Polymer Science* 2018, 81, 114–143.

Оценка
электрохимической
устойчивости Tm
LiBF₄ в смесях
растворителей
QM/MM методами

Борисевич С.С.^{1,2}, Евщик Е.И.², Ильина М.Г.¹, Хамитов Э.М.¹,
Бушкова О.В.^{2,3}, Добровольский Ю.А.²

¹ Уфимский институт химии УФИЦ РАН, 450054 Уфа, Россия

² Институт проблем химической физики РАН, 142432 Черноголовка, Россия

³ Институт твердого тела УО РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

sophiamonrel@gmail.com

Как подобрать оптимальный электролит для ЛИА?
Например, экспериментально: выбрать соль,

концентрацию, соотношение растворителей и оценить окно электрохимической устойчивости методом пошаговой поляризации. В качестве альтернативы можно использовать методы молекулярного моделирования в совокупности с квантово-химическими расчетами. Тогда, в самом идеальном случае выбрать электролит можно на основании совокупности данных QM/MM. Это достаточно амбициозно, но вполне выполнимо. Тем более, что теоретические методы широко используются для решения подобных задач [1-3]. В рамках данной работы мы использовали совокупность методов классической молекулярной динамики и квантовой химии для оценки окна электрохимической устойчивости 1 м LiBF₄ в смешанных растворителях EC/DMC и SL/DMC. Корректность расчетов была проверена экспериментальными методами. Расчётный аддитивный окислительный потенциал (АОП) для 1 м LiBF₄ в смеси EC/DMC оценивается от 5.40 до 6.19 В (отн. Li/Li⁺). Т. е., окислительные процессы в системе начинаются при 5.40 В, а при достижении значения 6.19 В система окисляется полностью. Согласно эксперименту (ЦВА), резкий рост тока для такого раствора начинается при 5.5 В. При замене EC на SL, теоретически процесс окисления начинается уже при 5.6 В и продолжается до 6.41 В. Скачкообразный рост тока в эксперименте происходит при 5.75 В. Аддитивный восстановительный потенциал (АВП) для соли LiBF₄ в смесях EC/DMC равен -0.02 В, а в SL/DMC он составляет -0.39 В. Согласно экспериментальным данным, обе системы устойчивы к восстановлению вплоть до 0 В. Таким образом, адекватность теоретической модели подтверждается экспериментально. Однако использование данной модели требует значительных вычислительных ресурсов. Для оценки ОВП необходимо рассмотреть все возможные комплексы, а это десятки атомно-молекулярных систем. Существует ли возможность сократить количество рассматриваемых систем без потери точности?! QM/MM моделирование отвечает, что можно.

Работа выполнена в рамках грантовой поддержки РНФ №22-23-00846

Использованная литература:

1. Borodin, O. // *Current Opinion in Electrochemistry* 2019, 13, 86-93.
2. Hou, T.; Yand, G.; Rajput, N. N; Self, J.; Park, S.-W.; Nanda, J.; Persson, K. A. // *Nano Energy* 2019, 64, 103881.
3. Sanginov, E. A.; Borisevich, S. S.; Kayumov, R. R.; Istomina, A. S.; Evshchik, E. Y.; Reznitskikh, O. G.; Yaroslavtseva, T. V.; Melnikova, T. I; Dobrovolsky, Y. A.; Bushkova, O. V. // *Electrochimica Acta* 2021, 373, 137914.

The role of grain boundaries in lithium-enriched layered cathode materials

[Boev A.O.](#)¹, [Aksyonov D.A.](#)¹, [Abakumov A.M.](#)¹

¹ Skolkovo Institute of Science and Technology, Bolshoy blvd 30 bld.1, 121205 Moscow, Russia

a.boev@skoltech.ru

Layered transition metal oxides with a high lithium content are able to provide high energy density when working as positive electrodes for lithium-ion batteries. Their electrochemical behavior is extremely complex due to the non-trivial interaction between crystal structure, electronic structure and defect structure.

Despite the fact that the formation and properties of twin boundaries are well studied for metallic systems, for the case of layered oxides, twin grain boundaries are poorly studied, although in lithium-enriched layered oxides with three-dimensional lithium diffusion, their formation can have a significant effect on the operation of the cathode material. Thus, the determination of the structure of grain boundaries and their effect on the diffusion of lithium is an important issue from the point of view of optimizing the microstructure of particles of the cathode material.

In this work, in the framework of the density functional theory, we studied the structure of twin boundaries in lithium-enriched layered oxide $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$, which were discovered experimentally [1]. The interplanar distance along the [001] direction in the region of the (001) twin boundary is increased

compared to the ideal structure, this is due to the fact that the alkali metal atoms in the layer have a prismatic oxygen environment. Calculations showed that boundaries of this type have a rather low formation energy (0.37 J/m^2) and a lower lithium migration barrier in the boundary plane (0.35 eV) compared to the migration barrier in the (001) plane in an ideal structure (0.54 eV).

At the (001) twin boundaries, it was established a pronounced segregation of sodium atoms, which are present in the material as an impurity. Also, the presence of transition metal atoms, which can form a monolayer around the plane of the twin boundary, was revealed. When a monolayer of transition metal atoms is formed, such boundaries become impermeable to lithium atoms, which significantly affects the operation of the cathode material. Estimations based on the calculated migration barriers of Li showed that the share of such boundaries in 0.1% can completely block the diffusion of lithium along the [001] direction. The results of the work have a great practical importance, pointing to further ways to optimize the microstructure of lithium-enriched layered oxides for cathode materials of new generation lithium-ion batteries.

The work was supported by the Russian Science Foundation (20-43-01012).

References:

1. Abakumov A.M. et al. // *ACS Appl. Energy Mater.* 2021 4(7), 6777-6786.

**Современные
подходы к
решению задачи
увеличения
удельной
энергоёмкости
серийных
литий-ионных
аккумуляторов**

[А.И. Недолужко¹](#)

¹ Сколковский институт науки и технологий, Большой бульвар д.30, стр.1, г. Москва, 121205, Россия

a.nedoluzhko@skoltech.ru

Удельная энергоёмкость аккумулятора на единицу его массы (Втч/кг) или объёма (Втч/л) является важнейшей характеристикой, во многом определяющей пригодность аккумулятора для того

или иного применения. Кроме того, в случае литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) повышение удельной энергоёмкости часто позволяет снизить стоимость аккумуляторов за кВтч. Хотя высокоёмкие ЛИА не являются универсальными, и их зарядные/разрядные токи и ресурсы по циклированию могут оказаться недостаточными для некоторых применений, спрос на такие аккумуляторы стабильно высокий. По этим причинам создание ЛИА с увеличенной удельной энергоёмкостью («высокоёмких») является одной из главных целей исследователей и инженеров, занятых в этой области.

Работы по увеличению удельной энергоёмкости ЛИА направлены, в первую очередь, на совершенствование электродных материалов. Так, в течение последних 5-7 лет был достигнут впечатляющий прогресс в улучшении характеристик литий-железофосфатных катодов, что позволило повысить удельную энергоёмкость коммерческих ЛИА с такими катодами в полтора раза до уровня 160-180 Втч/кг.

Современные серийно производимые высокоёмкие ЛИА с катодами на основе смешанных оксидов металлов демонстрируют удельные энергоёмкости до 250-270 Втч/кг. Аноды таких ЛИА содержат кремний. Так, в аноде популярного аккумулятора LG INR18650 MJ1 содержание кремния составляет около 5%.

Для создания ЛИА с ещё более высокой энергоёмкостью разрабатываются новые активные материалы для отрицательного и положительного электрода, новые электролиты, но основной прогресс связан с получением устойчивых к циклированию кремниевых и литий-металлических анодов. При этом для кремниевых анодов применяется прелитирование (внедрение лития из внешних источников). Все операции с кремниевыми и литий-металлическими анодами должны проводиться в атмосфере инертного газа, что значительно усложняет и удорожает производственный процесс. Поэтому такие ЛИА выпускаются, в лучшем случае, небольшими сериями, и их применение ограничено. С использованием как чисто кремниевых, так и литий-металлических анодов созданы ЛИА с удельной энергоёмкостью, превышающей 400 Втч/кг и обладающих приемлемыми зарядными/разрядными токами и ресурсом по циклированию.

Электрохимическое формирование нитевидных наноструктур Ge для металл-ионных аккумуляторов

Гаврилин И.М.^{1,2}

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина, Ленинский проспект ГСП-1, 119071, Москва, РФ

² Национальный исследовательский университет «МИЭТ», площадь Шокина д.1, 124498 Зеленоград, РФ

gavrilin.ilya@gmail.com

Нитевидные наноструктуры германия (Ge) являются перспективным материалом для отрицательного электрода литий-ионного (ЛИА) и натрий-ионного аккумуляторов (НИА) [1]. Однако, несмотря на высокие электрохимические характеристики таких структур, возможные методы получения (химическое осаждения из паровой фазы, термического испарение, осаждение из паровой фазы с источником критической жидкости, молекулярно-лучевая эпитаксия) являются высокоэнергозатратными, технологически сложными, в процессе также обычно используются токсичные и огнеопасные газы. Кроме того, методы являются высокотемпературными, что ограничивает спектр используемых подложек.

Таким образом, с одной стороны, совокупность данных факторов ограничивает применение нитевидных наноструктур Ge в качестве эффективного материала отрицательного электрода ЛИА и НИА. С другой стороны, продемонстрирована возможность электрохимического осаждения нитевидных наноструктур Ge из водных растворов GeO_2 при комнатной температуре с использованием легкоплавкого металла [2]. Металл служит электродом для восстановления ионов Ge до атомарного состояния с образованием расплава эвтектического состава. В свою очередь, непрерывная реакция катодного восстановления обеспечивает концентрационное пересыщение расплава атомами Ge, в результате происходит формирование пленки Ge на границе расплав/кристалл.

В настоящей работе рассматриваются особенности формирования нитевидных массивов Ge, а также

суммируются исследования по применению таких структур в качестве отрицательных электродов литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-38-60058.

References:

1. Park, S. H.; King, P. J.; Tian, R.; Boland, C. S.; Coelho, J.; Zhang, C.; McBean, P.; McEvoy, N.; Kremer, M. P.; Daly, D.; Coleman, J. N.; Nicolosi, V. // *Nat. Energy* 2019, 4, 560–567.
2. Gavrilin, I.M.; Gromov, D.G.; Dronov, A.A.; Dubkov, S.V.; Volkov, R.L.; Trifonov, A.Yu.; Borgardt, N.I.; Gavrilov, S.A. // *Semiconductors* 2017, 51, 1067–1071.

Chemistry, local structure and electrochemistry of the $\text{Li}_{2+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_3$ solid solutions

[Savina A.A.](#), [Boev A.O.](#), [Aksyonov D.A.](#), [Abakumov A.M.](#)

Skolkovo Institute of Science and Technology, Bolshoy Boulevard 30, bld. 1, 121205, Moscow, Russia

a.savina@skoltech.ru

Li-rich complex oxides $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ (M – metal cations) with rock-salt based structures are intensively investigated as positive electrodes (cathodes) for Li-ion batteries, capable of delivering record electrochemical capacities of > 270 mAh/g. The combined contributions of the cationic and anionic redox processes in such materials result in a high total electrochemical capacity, being at the same time at the origin of various detrimental phenomena, such as voltage fade and hysteresis, capacity fade and sluggish kinetics [1]. Among Li-rich oxides, Li_2MoO_3 looks truly special. From the electrochemical point of view, its galvanostatic charge-discharge profiles are somewhat similar to those of Li-rich NMC $\text{Li}_{4/3-x}\text{Ni}_x\text{Mn}^{4+}_{2/3-x}\text{Co}^{3+}_x\text{O}_2$ oxides. However, in Li_2MoO_3 the entire electrochemical capacity of 190-250 mAh/g is solely attributed to the redox activity of the Mo cations [2]. This makes this material a model system to improve our understanding of the intricate electrochemical behavior of Li-rich oxides,

particularly, the role of the anionic redox, based on a comparison between Li_2MoO_3 where the anionic redox is inactive and the other oxides of this family in which it provides a substantial contribution.

Within this work, we demonstrate that the chemistry of Li_2MoO_3 is much more sophisticated than it has been assumed before. Our results show that this compound possesses a substantial non-stoichiometry with a variation of the Li and Mo content resulting in the $\text{Li}_{2+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_3$ ($-0.037 \leq x \leq 0.124$) solid solutions. The solid solutions adopt a monoclinically distorted O_3 -type layered average structure and demonstrate a robust local ordering of the Li cations and Mo_3 triangular clusters within the mixed Li/Mo cationic layers. The local structure was scrutinized in detail by electron diffraction and aberration-corrected scanning transmission electron microscopy (STEM) resulting in an ordering model comprising a uniform distribution of the Mo_3 clusters compatible with local electroneutrality and chemical composition. In addition, according to the temperature-dependent SXPD experiments, these triangular Mo clusters are thermally stable and withstand up to the thermal decomposition of the $\text{Li}_{2+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_3$ solid solutions. Being tested as cathode materials in Li cells, $\text{Li}_{2+x}\text{Mo}_{1-x}\text{O}_3$ demonstrates a peculiar staircase first charge profile with two pseudo-plateaus, whose relative contribution is strongly affected by the synthesis temperature. According to DFT/DFT+U calculations, these pseudo-plateaus arise from the oxidation of Mo_3 clusters, leading to the bent Mo_3 chains and then to their decomposition into Mo_2 dimers and Mo^{6+} cations. This research was funded by the Russian Science Foundation, grant #20-43-01012.

References:

1. Assat, G.; Tarascon, J.-M. // *Nat. Energy* 2018, 3 (5), 373–386.
2. Ma, J.; Zhou, Y.-N.; Gao, Y.; Yu, X.; Kong, Q.; Gu, L.; Wang, Z.; Yang, X.-Q.; Chen, L. // *Chem. Mater.* 2014, 26 (10), 3256–3262.

Научно-методические подходы к построению конструктивно-унифицированных параметрических рядов аккумуляторных батарей для космических аппаратов

А.И. Груздев¹*, Д.Ю. Носов¹, С.В. Пушко¹

¹ АО «Корпорация «ВНИИЭМ», 107078, РФ, г. Москва, Хоромный тупик, дом 4, строение 1

* a_gruzdev@mail.ru
(А.И. Груздев) АО «Корпорация «ВНИИЭМ»

В связи с большой номенклатурой околоземных космических аппаратов (КА), для построения их систем электроснабжения (СЭС) требуется широкий типоразмерный ряд аккумуляторных батарей (АБ). Необходимость увеличения срока службы до 7 и более лет для АБ низкоорбитальных КА и 20 лет для АБ геостационарных КА при сохранении высокой надежности и отказоустойчивости в условиях в условиях открытого космического пространства, приводит к необходимости реализации новых подходов к разработке АБ для СЭС КА. Опыт эксплуатации и проектирования АБ КА АО «Корпорация «ВНИИЭМ» показал перспективность применения индустриальных литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) относительно небольшой (до $5 \text{ А} \cdot \text{ч}$) емкости без использования чувствительных к воздействию ионизирующих факторов космического пространства микропроцессорных систем контроля и управления. Требуемый уровень надежности и отказоустойчивости АБ при эксплуатации в составе КА достигается за счёт использования малочувствительных к отказам единичных аккумуляторов электрических конфигураций АБ и схемотехнических решений, обеспечивающих автоматическое их парирование без применения в составе АБ подверженных радиационному воздействию электронных компонентов [1]. В [2] предложена новая (SPS) электрическая конфигурация АБ и универсальная конструкция аккумуляторных модулей на базе цилиндрических ЛИА габарита 18650, позволяющей на базе одного типоразмера аккумулятора создавать параметрические ряды конструктивно-унифицированных низковольтных АБ в различных электрических конфигурациях энергоемкостью от 0,6 кВт·ч до 2,3 кВт·ч путем изменения только

полярности установки и количества вертикальных и горизонтальных рядов ЛИА, а также геометрии токосборных шин и перемычек.

Для проектирования высокоэнергоемких и высоковольтных АБ нами реализовано их блочно-модульное построение путем соединения по параллельной, последовательной или параллельно-последовательной схеме необходимого количества батарейных блоков, прошедших наземную и натурную экспериментальную отработку и унифицированных с точки зрения условий и режимов эксплуатации в составе широкого спектра КА. Такой подход к созданию АБ позволяет улучшить их технико-эксплуатационные показатели, а также существенно сократить сроки и трудоемкость разработки новых АБ за счет использования отработанных типовых схмотехнических и конструкторских решений.

Использованная литература:

1. Современные электрические накопители для космической техники / А.И. Груздев. – М.: АО «Корпорация «ВНИИЭМ», 2019. – 195 с.
2. Макриденко Л.А., Жемчугов Г.А., Груздев А.И. Патент РФ на изобретение № 2667905. Аккумуляторная батарея. опубл. 25.09.2018 Бюл. №27.

**Органические
неголиты
проточных редокс-
батарей на основе
производных
антрахинона:
синтез из
доступного
сырья и способы
стабилизации**

Чикин Д.В.¹, Елхимов М.А.¹, Абунаева Л.З.¹,
Карпенко К.А.^{1,2}, Петров М.М.¹

¹ Российский химико-технологический университет им Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, 125047, Москва, Россия

² Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский Проспект, 47 119991, Москва, Россия

mikepetrov@gmail.com

Антрахинон-2,7-дисульфокислота (2,7-AQDS) – это одно из самых многообещающих электроактивных соединений, подходящих для создания органического неголита проточных редокс-батарей

(ПРБ) – перспективной технологии эффективных крупномасштабных накопителей энергии [1]. Однако, его использование ограничено высокой стоимостью в очищенном виде. Одновременно с этим известно, что 2,7-AQDS можно получить в составе смеси с другими сульфопроизводными антрахинона за счёт простой реакции сульфирования антрахинона в олеуме. Ранее было показано, что такая смесь может работать в качестве неолита антрахинон-бромной ПРБ [2]. Представленная работа посвящена изучению возможностей оптимизации состава неочищенных смесей. Проведена серия синтезов и изучено влияние их условий (загрузка веществ, продолжительность и температура сульфирования) на изомерный состав смесей. Систематически охарактеризовано их редокс-поведение, а также оценены ключевые характеристики АБПРБ, использующих данные смеси и показано, что они не уступают АБПРБ с чистом 2,7-AQDS. Так, лучшая смесь с минимальным суммарной концентрацией сульфопроизводных 0.1 М обеспечила АБПРБ со следующими метриками: удельная мощность 183 мВт/см², энергетическая эффективность (при плотности тока 75 мА/см²) – 76.4 %, коэффициент удержания ёмкости – 99.96 %. Максимальная же концентрация сульфопроизводных в синтезированных смесях составляла 1.1 М, что в пересчете на удельную ёмкость даёт около 59 А·ч/л. Также помимо высокой стоимости применимость неолитов на основе сульфопроизводных антрахинона ограничивает их склонность к побочным реакциям (образование хингидронных комплексов, диспропорционирование с образованием антрона и т.д.), приводящим к ухудшению редокс-стабильности, а также энергетической эффективности накопителей энергии. В данной работе изучается возможность минимизации роли этих реакций за счёт супрамолекулярной функционализации производных антрахинона полиэлектролитом рDADMAC и показано, что с помощью такого простого подхода можно в разы понизить константу образования хингидронного комплекса. Работа выполнена при финансовой поддержке Стипендии президента РФ для молодых учёных СП-3759.2021.1

Использованная литература:

1. Petrov, M.M.; Modestov, A. D.; Konev, D. V.; Antipov, A.E.; Loktionov, P.A.; Pichugov, R.D.; Kartashova, N.V.; Glazkov, A.T., Abunaeva L.Z., Vladimir N. Andreev // *Russian Chemical Reviews* 2021, 90, 677-702.
2. Mazur, P; Charvat, J.; Mrlik, J.; Pocedic, J.; Akrman, J.; Kubac, L.; Rehakova, B.; Kosek, J. // *Molecules*. 2021, 26, 9.

Atomistic modeling of mass transfer in polycrystalline lithium

[Artem V. Sergeev](#)¹, [Yevgeniya O. Kondratyeva](#)¹

¹ I.N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, 4 Kosygina Street, 119991 Moscow, Russia

a.sergeev@chph.ras.ru

Application of Li-metal negative electrodes free of any extra weight associated with the host materials such as graphite or silicon is one of the promising ways of enhancing modern lithium batteries. However, this seemingly straightforward approach is hindered by the morphological instability of lithium during its electrodeposition upon charge cycle [1]. The growth of fibrous crystals known as ‘whiskers’ or ‘dendrites’ leads to rapid capacity fading due to the formation of ‘dead lithium’ and short-circuiting of lithium-metal batteries. Despite the urgency of the problem the underlying mechanism of whisker growth is still questionable. The most realistic of the proposed models (e.g. [2]) suggest stress relief by the insertion of atoms into the base of a growing whisker by analogy with tin whiskers growth. Thus, the growth regime is tightly bound to mass transfer of freshly deposited lithium toward the whisker root. Therefore, we employed molecular dynamic (MD) simulations to investigate the contribution of defects, such as grain boundaries (GB) and interstitial atoms, to lithium self-diffusion rate.

The simulation results predict liquefied statute of lithium twist grain boundaries at room temperature [3]. Particularly, modeling (100) twist $\Sigma 5$ GB yields high diffusion coefficient of GB atoms - $3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, which

is comparable to that of supercooled liquid lithium. A simulation procedure that includes continuous insertion of extra atoms into the GB region enabled explicit modeling of lithium crystallite growth via absorption of newly deposited atoms at the grain boundary and their subsequent building into the crystal lattice. Simulations of interstitial atom mobility suggest that such defects predominantly propagate along $\langle 111 \rangle$ axes resulting in highly correlated motion. Non-Arrhenius temperature dependence of individual hops frequency suggests low-barrier regime of diffusion along $\langle 111 \rangle$ axes. Generalization of the obtained results enables quantitative description of mass transfer process feeding the whisker growth. The work was supported by the Russian Federation President grant № MK 3049.2022.1.3 (075-15-2022-369).

References:

1. Fang, C.; Wang, X.; Meng, Y.S.; // *Trends in Chemistry* 2019, 1, 152–158.
2. Wang, X.; Zeng, W.; Hong, L.; Xu, W.; Yang, H.; Wang, F.; Duan, H.; Tang, M.; Jiang, H. // *Nat. Energy* 2018, 3, 227–235.
3. Sergeev, A. V.; Rulev, A. A.; Kondratyeva, Y. O.; Yashina, L. V. // *Acta Materialia* 2022, 233, 117988.

EV Market Growth and the Challenges It Poses for Battery Industry and Researchers

[Dmitry Pelegov](#)

Ural Federal University, 19 Mira Street, 620002, Ekaterinburg, Russia

dmitry.pelegov@urfu.ru

Electric vehicle (EV) today is a popular symbol of shift toward environmentally friendly society and sustainability. The EV market growth was driven by a complex of ecological, political, and economical reasons [1,2], but there is a critical element without which there would be no prospects for electric vehicles. The invention and mass production of lithium batteries in the 1990s sparked a resurgence in electric vehicles that took place two decades later in the early 2010s. Nowadays, after more than a

decade of steady EV market growth, there is a question how this growth influences the lithium battery industry? What challenges it poses for lithium battery society? Are there technologies that can change the rules of the game? All solid-state batteries, beyond-lithium batteries, multivalent ion batteries, “million-miles” battery, lithium battery recycling or something else? Let’s try to consider lithium battery research from the industrial point of view. This work was performed within the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation State Task FEUZ-2020-0054.

References:

1. Pelegov, D. V.; Pontes, J. // *Batteries* 2018, 4, 65.
2. Pelegov, D. V.; Eremenko G. A. // *Econ. Reg.* 2020, 16, 921–34.

Analysis of Impedance Spectra of Lithium- Ion Batteries Using Distribution of Relaxation Times (DRT)

D.Yu. Semerukhin, A.V. Kubarkov, [O.A. Semenikhin](#),
V.G. Sergeev, E.V. Antipov

Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State
University, 119991, GSP-1, 1-3 Leninskiye Gory, Moscow,
Russia

o.semenikhin@gmail.com

The method of the distribution of relaxation times (DRT) is a relatively new approach to the analysis of electrochemical impedance spectra of various systems [1–3]. Its main advantage is that, unlike traditional impedance fitting, it does not require a-priori selection of an equivalent circuit, which may be a quite controversial choice for many systems and may even compromise the validity of the results obtained using such analysis. Whereas the theoretical basis of the DRT method is quite well substantiated in the works of various authors, there is still lack of studies that could provide further validation of this method by applying it to practical systems and checking if the results obtained using this method have a clear physical meaning and agree with the existing data. In this work, we applied the DRT method to the analysis of the impedance data for lithium-ion batteries. The impedance

spectra were obtained for several practical systems by varying such factors as the composition of the electrodes, methods of their preparation, battery state of charge, etc. The experimental impedance spectra were then analyzed using the DRT method and the results were compared with the data known for such systems from the literature and general considerations. The comparison shows that the results of the DRT analysis agree quite well with the available literature data and therefore this method can be recommended as a valuable tool for the analysis of the impedance data for batteries and similar practical systems. The work was supported by the Russian Science Foundation, project 17-73-30006-P.

References:

1. Wan, T.H.; Saccoccio, M.; Chen, C.; Ciucci, F. // *Electrochimica Acta*. 2015, 184, 483.
2. Chen, C.; Ciucci, F. // *Electrochimica Acta*. 2015. 167, 439.
3. Effat, M.B.; Ciucci, F. // *Electrochimica Acta*. 2017, 247, 1117.

Анодные материалы на основе графита с добавлением электроосажденных частиц кремния

[Трофимов А.А.](#)^{1,2}, [Леонова А.М.](#)¹, [Леонова Н.М.](#)¹, [Гевел Т.А.](#)^{1,2}, [Зайков Ю.П.](#)^{1,2}

¹ Уральский Федеральный Университет, Мира 19, 620002, Екатеринбург, Россия

² Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Мира 19, 620066, Екатеринбург, Россия

a.a.trofimov@urfu.ru

Возрастающие требования к удельной емкости устройств для хранения энергии требуют разработки новых электродных материалов. В качестве анодного материала для литий-ионных источников тока нового поколения рассматривается кремний. Он обладает очень высокой удельной ёмкостью (до 4200 мАч/г) по сравнению с используемым в настоящее время графитом (370 мАч/г). Однако достичь столь высоких емкостей для кремния возможно только при очень малой загрузке

активного материала, в большинстве случаев не превышающей $1,5 \text{ мг/см}^2$ [1], в то время как удельная загрузка используемого в настоящее время графита достигает 10 мг/см^2 . Кроме того, объёмное расширение до 400%, по сравнению с 10% у графита, и быстрое падение ёмкости препятствует внедрению кремния в чистом виде. Использование графита в качестве матрицы для частиц кремния является одним из возможных путей решения проблемы.

В качестве источника кремния в данной работе использованы субмикронные частицы в форме волокон и игл, полученные методом электроосаждения при постоянном потенциале на стеклоуглеродном электроде из расплава содержащего KCl , K_2SiF_6 с и без добавления SiO_2 [2]. Испытания материала проводили в составе полуэлемента с литиевым противоэлектродом, для изготовления электродной пасты использовали коммерческий графит с добавлением синтезированного кремния от 0 до 20% мас., полимерное связующее (10 % мас.), ацетиленовую сажу (10% мас.). Испытания проводили гальваностатическим методом с периодическим контролем состояния системы методом электрохимической импедансной спектроскопии. Добавление частиц кремния от 0 до 15% мас. приводит к линейному увеличению ёмкости анодного материала. Увеличение содержания кремния в составе анода негативно сказывается при увеличении разрядного тока – наблюдается большее (в процентном отношении) падение ёмкости. Форма использованных частиц кремния оказывает слабое влияние на ёмкостные характеристики и форму разрядной кривой, однако иглы дают больший эффект с точки зрения долговременной стабильности. Падение ёмкости не превышает 16% от измеренного максимума (792 мАч/г для 20% мас. Si) к 100-му циклу для игл и достигает 27% для волокон.

Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2022-011 от 14.01.2022 (FEUZ-2020-0037)

Использованная литература:

1. Wei, L.; Chen, C.; Hou, Z.; Hao W. // *Sci Rep* 2016, 6, 19583.
2. Gevel, T.; Zhuk, S.; Leonova, N.; Leonova, A.; Trofimov, A.; Suzdaltsev A.; Zaikov, Y. // *Appl. Sci.* 2021, 11, 10927.

Porous nitrogen-doped carbon materials and their derivatives for sodium-ion storage

[Y.V. Fedoseeva](#)¹, [A.A. Vorfolomeeva](#)¹, [E.V. Shlyakhova](#)¹,
[S.G. Stolyarova](#)¹, [A.A. Kotsun](#)¹, [M.A. Grebenkina](#)¹,
[A.A. Makarova](#)², [A.V. Okotrub](#)¹, [L.G. Bulusheva](#)¹

¹ Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, 3 Acad. Lavrentiev Ave., 630090 Novosibirsk, Russia

² Physical Chemistry, Institute of Chemistry and Biochemistry, Free University of Berlin, 14195 Berlin, Germany

fedoseeva@niic.nsc.ru

Lithium-ion batteries (LIBs) are the most widely used electrochemical energy storage system due to their high reversible capacity and excellent rate stability. In recent years, sodium-ion batteries (SIBs) have been extensively investigated as alternatives to LIBs because sodium resources are low cost and naturally abundant. The development of appropriate anode materials, which provide high sodium storage capacity, fast ion diffusion and long cycling performance, is crucial for the realization of the practical application of low cost sodium-ion batteries. Porous nitrogen-doped carbon is one of a promising candidate as anode materials for the mass production of lithium- and sodium-ion batteries. Nitrogen doping of carbon materials has shown improved performance in LIBs and SIBs because inserted nitrogen atoms increases the electrical conductivity, defectiveness, porosity, and reduces the volume expansion. Herein, a simple template-assisted synthesis of porous nitrogen-doped carbon materials with a high content of mesopores and specific surface area by CVD-deposition of acetonitrile vapor on the pyrolysis products of calcium carbonate salts has been developed. Herein, the strategies of various chemical functionalization of the produced porous nitrogen-

doped carbon material using hydrothermal activation, potassium hydroxide assisted activation, bromination and metal nanoparticles etching were used to improve its electrochemical performance in alkali metal-ion batteries. The electron microscopy, Raman scattering, nitrogen gas adsorption, X-ray photoelectron spectroscopy and near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy were applied to study the morphology, composition and structure of the samples. The electrochemical testing of the carbon electrodes in LIBs and SIBs are examined in a half-cell configuration with sodium metal counter electrode in the voltage range of 0.01–2.5 V. We showed that carbon electrodes possess the surface adsorption behavior of both lithium and sodium storage in the medium-potential sloping regions on the experimental discharge–charge curves. The defects, pores and some functional groups increase the capacity of the porous nitrogen-doped carbon electrodes. The highest sodium storage capacity of 330–216 mAh/g at current densities of 0.05–1 A/g was found for the brominated samples due to the reversible adsorption/desorption of sodium ions near bromine covalently bonded to carbon and near intercalated bromine molecules. The lithium capacity of brominated samples during testing in LIBs varies from 840 to 446 mAh/g with decreasing current density from 0.05 to 1 A/g. The work was financially supported by the Russian Science Foundation (grant 19-73-10068).

Sputtered 3D electrodes for all-solid-state thin-film lithium-ion batteries

Yer-Targyn Tleukenov¹, Anar Arinova¹, Arailym Nurpeissova¹, Gulnur Kalimuldina², Zhumabay Bakenova^{1,3}

¹ National Laboratory Astana, 53 Kabanbay Batyr Ave., 010000, Nur-Sultan, Kazakhstan

² Department of Mechanical and Aerospace Engineering, School of Engineering and Digital Sciences, Nazarbayev University, 53 Kabanbay Batyr Ave., 010000, Nur-Sultan, Kazakhstan

³ Department of Chemical and Materials Engineering, School of Engineering and Digital Sciences, Nazarbayev University, 53 Kabanbay Batyr Ave., 010000, Nur-Sultan, Kazakhstan

yertargyn.tleukenov@nu.edu.kz

Recently a rapid technological progress in various fields of industry and daily life has been driven by miniaturization of electronics. Components such as medical devices, logic and memory circuits, and various sensors have been drastically reduced to smaller dimensions with vastly improved performance. Limited performance of batteries is one of the most critical problems to be tackled for sustainable technological advances and to allow for further development of novel and future technologies. Lithium-ion batteries (LIBs) exhibit excellent cycle performance and high energy capacity and thus are the best choice to power miniaturized devices. However, the current architecture used in LIBs' electrodes limits the energy and power densities in electrodes. Furthermore, safety issues arising from flammable liquid electrolytes and lithium dendrite growth upon cycling still remain as the major challenges for implementation of LIBs in this area. Advanced architectures and materials are needed to design high performance LIBs with increased energy storage capacity per unit volume while maintaining a small footprint area. Recently, 3D solid-state batteries with enhanced energy and power densities are receiving great attention due to their intrinsic safety and great flexibility in device design and integration. Nonetheless, the fabrication of 3D solid state batteries has been a formidable challenge due to the limitation of conventional thin-film techniques.

In this work, we focus on development of 3D solid-state battery fabricated by magnetron sputtering, coating of conformal and pinhole-free solid polymer electrolyte. We report a unique 3D anode and cathode fabricated by thermal treatment after magnetron sputtering and coated with polymer layers by a facile dip-coating method. The polymer film on the surface of the anode and cathode was activated by adding 4-5 drops of in 1 M LiPF_6 electrolyte solution of EC and DMC [1:1 (v/v) ratio] to get polymer electrolyte.

Acknowledgement:

This work was supported by the project 091019CRP2114 “Three-Dimensional All Solid State Rechargeable Batteries” from Nazarbayev University.

The SOH and the SOC estimation of NCR18650 PANASONIC cylindrical battery based on the thermodynamics parameters

[Yerkin Serik](#)^{1,2}, [Berik Uzakbaiuly](#)^{1,2,3}, [Desmond Adair](#)^{1,2}, [Zhumabay Bakenov](#)^{1,2,3}

¹ Institute of Batteries LLC, Kabanbay Batyr Ave 53, S4, 511, Nur-Sultan, Kazakhstan

² Nazarbayev University, Kabanbay Batyr Ave 53, Nur-Sultan, Kazakhstan

³ National Laboratory Astana, Kabanbay Batyr Ave 53, S2, Nur-Sultan, Kazakhstan

yerkin.serik@nu.edu.kz

As the safety and longevity of the li-ion batteries are the main problems, the precise and reliable assessment of the state of health (SOH) and the state of charge (SOC) of the battery is an important issue in the battery management system (BMS). The main goal of this research work is to create the model for the assessment of the SOH and SOC of the NCR18650 PANASONIC cylindrical battery based on thermodynamics parameters such as enthalpy and entropy. According to the literature review, many scientists use various SOH and SOC assessment techniques based on the electrochemical model, the equivalent circuit model, and the machine learning method [1]. But there are still some problems related to the precise estimation of the battery's state.

The cycling aging of the battery depends on the various parameters of cycling such as the number of

cycles, C-rate, the depth of discharge (DOD), and the temperature [2]. In this research, the enthalpy and entropy profiles of the NCR18650 PANASONIC cylindrical battery were studied at various aging states of the battery. The various aging states of the battery were obtained by cycling the battery at a different number of cycles and C – rates.

The obtained data of the enthalpy and entropy of the battery at the appropriate state was fitted by the linear regression model proposed by Rachid Yazami [3]. The model is well described in the following equation:

$$\text{SOC} = \alpha + \beta(\text{K}^* \text{mol}) / \text{J} \Delta S + \gamma[\text{mol}/\text{kJ}] \Delta H$$

where α , β and γ coefficients depend on the SOH and nature of the battery.

Moreover, the physical meaning of α , β and γ coefficients was also studied to develop the SOH and SOC assessment method.

References:

1. Yao, L.; Xu, S.; Tang, A.; Zhou, F.; Hou, J.; Xiao, Y.; Fu, Z. A Review of Lithium-Ion Battery State of Health Estimation and Prediction Methods. *World Electr. Veh. J.* 2021, 12, 113.
2. Gauthier, Roby. "How do Depth of Discharge, C-rate and Calendar Age Affect Capacity Retention, Impedance Growth, the Electrodes, and the Electrolyte in Li-Ion Cells." *Journal of The Electrochemical Society* (2022).
3. Manane, Yassine, and Rachid Yazami. "Accurate state of charge assessment of lithium-manganese dioxide primary batteries." *Journal of Power Sources* 359 (2017): 422-426.

Катод на основе композита оксида ванадия/PEDOT для высоко-эффективных водных цинк-ионных аккумуляторов

С.Н. Елисеева¹, Ф.С. Волков¹, М.А. Каменский¹, А.И. Волков¹, Е.Г. Толстопятова¹, В.В. Кондратьев¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, 7/9 Университетская наб., Санкт-Петербург, Россия, 199034

svetlana.eliseeva@spbu.ru

Всё большее внимание привлекают металл-ионные аккумуляторы с водными электролитами и, в частности, цинк-ионные аккумуляторы ввиду таких преимуществ, как экологичность, безопасность и более низкая цена по сравнению с литий-ионными аккумуляторами, высокая объёмная и гравиметрическая емкость цинкового анода (5855 мАч/см³ и 820 мАч/г). Катоды на основе оксида ванадия обеспечивают высокую ёмкость и хорошую производительность в цинк-ионных аккумуляторах. Однако, продление их циклического ресурса и сокращения времени активации для достижения высокой емкости на старте являются важными задачами. Нами были синтезированы композиты оксид ванадия/PEDOT в ходе простого одностадийного синтеза с помощью микроволнового излучения [1] в двух температурных режимах 120 °С и 170 °С и протестированы в качестве катодов в водных цинк-ионных батареях.

Нами установлено, что электрохимические свойства композитов на основе оксида ванадия и PEDOT чувствительны к температуре синтеза. Композиты, полученные при 120 °С, демонстрируют выдающуюся удельную ёмкость, циклическую стабильность и работоспособность при высоких токах (390 мА·ч·г⁻¹ при 0.3 А·г⁻¹ и превышение 100% начальной ёмкости после 1000 циклов заряда/разряда; 101 мА·ч·г⁻¹ при высокой плотности тока 20 А·г⁻¹), превосходя электроды на основе аналогичного композита, полученного при более высокой температуре 170 °С. В отличие от катода на основе исходного V₂O₅ обычно наблюдаемый для таких материалов процесс активации для композитов с PEDOT практически отсутствовал. С помощью структурно-химических методов определена

структура композитов, она включает ионы ванадия смешанной валентности и структурные молекулы воды, которые, наряду с полимером PEDOT, облегчают диффузию Zn^{2+} . Рентгеноструктурный анализ электродов *ex situ* показал фазовые превращения при различной степени заряда/разряда и обратимую интеркаляцию ионов цинка в формирующиеся стабильные структуры пированадата цинка. Кроме того, введение PEDOT в структуру материала препятствует растворению оксида ванадия в стационарных условиях, что необходимо для длительного срока службы электродов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 21-53-53012. Авторы выражают благодарности ресурсным центрам «Рентгенодифракционные методы исследования», «Нанотехнологии», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» и «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ.

Использованная литература:

1. Murugan, A. V., Kwon, C. W., Campet, G., Kale, B. B., Mandale, A. B., Sainker, S. R., ... & Vijayamohanan, K. // *The Journal of Physical Chemistry B* 2004, 108(30), 10736-10742.

Влияние процесса десольватации катионов лития на границе электролит/электрод на работу литиевых аккумуляторов с органическими и неорганическими электродами

Ярмоленко О.В.¹, Баймуратова Г.Р.¹, Хатмуллина К.Г.^{1,2}, Тулибаева Г.З.¹, Шестаков А.Ф.¹

¹ Институт проблем химической физики РАН, 142432, Черноголовка, Россия

² Национальный исследовательский университет «МЭИ», 111250 Москва, Россия

oyarm@icp.ac.ru

В докладе рассмотрено влияние сольватного окружения катиона лития в различных апротонных растворителях на электрохимическую емкость органических и неорганических электродов. В качестве растворителей были рассмотрены: этиленкарбонат, диметилкарбонат, диоксолан, диметоксиэтан, гамма-бутиролактон и тетраглим. В качестве солей использовали LiBF_4 , LiPF_6 и LiTFSI . В первой части доклада проведено сравнительное изучение влияния состава жидких литий-проводящих электролитов на окислительно-восстановительные реакции электродного материала на основе полимерного продукта конденсации трихиноила с 1,2,4,5-тетрааминобензолом (ПТТА), который теоретически подвергается 6-ти электронной редокс реакции. Показано, что в электролите состава 1 М LiPF_6 в смеси этиленкарбонат/диметилкарбонат (1:1), на практике происходит только одно электронный переход (125 мАч/г). При добавке 5 мас.% бензо-15-краун-5 в состав электролита удается повысить емкость органического электрода почти в 3 раза (344 мАч/г) [1], а в 1 М растворе LiPF_6 в тетраглиме (диметилэфир тетраэтиленгликоля) удается реализовать 6-ти электронный переход с теоретической емкостью 546 мАч/г [2].

Во второй части доклада будет рассмотрен другой пример влияния десольватации. Для лучшей совместимости границы нанокомпозитный гель-электролит / LiFePO_4 была проведена оптимизация состава жидкого электролита для обработки поверхности катода. Показано, что для создания переходного ион-проводящего слоя лучшим является 1 М LiTFSI в смеси диоксолан/диметоксиэтан

(2:1), в то время как для синтеза полимерного гель-электролита был использован 1 М LiBF_4 в гамма-бутиролактоне [3].

Проведя ряд экспериментальных и вычислительных исследований, был сделан вывод о том, что процесс десольватации катиона лития является одним из наиболее важных факторов для эффективной работы электрохимической системы в целом.

References:

1. Baymuratova, G.R.; Khatmullina, K.G.; Yakuschenko, I.K.; Tulibaeva, G.Z.; Savinykh, T.A.; Troshin, P.A.; Shestakov, A.F.; Yarmolenko, O.V. // *J. Electroanal. Chem.* 2021, 889. 115234.
2. Baymuratova, G.R.; Khatmullina, K.G.; Tulibaeva, G.Z.; Yakuschenko, I.K.; Troshin, P.A.; Yarmolenko, O.V. // *Russ. Chem. Bulletin* 2022, 71, No.10, in press.
3. Baymuratova, G.R.; Khatmullina, K.G.; Yudina, A.V.; Yarmolenko, O.V. // *Russ. J. Electrochem.* 2022, 58, 329–340.

03

**Молодежные
доклады**

DFT study of surface reconstruction in LiVPO_4F cathode material.

Burov A.S.¹, Fedotov S.S.¹, Akseyonov D.A.¹

¹ Skolkovo Institute of Science and Technology, Bolshoy Boulevard 30, bld. 1, 121205 Moscow, Russia

arseniy.burov@skoltech.ru

$\text{K}_x\text{VPO}_4\text{F}$ with KTP-type structure (Pna2, space group) was recently discovered and proved to be a promising candidate for cathode material for rechargeable batteries [1]. Vanadium metal is more widespread and less poisonous than Co, which is usually present in batteries' cathodes. Another expected advantage of KTP-type crystal structure is high surface stability. At the moment, the state-of-the-art cation-exchange methods allow to replace K^+ by Li^+ entirely, allowing to produce new KTP-type material for Li-ion batteries with LiVPO_4F composition. Yet, the specific capacity of currently synthesized samples is twice lower than the theoretical one.

As Li^+ cations have substantially smaller ionic radii than K^+ cations, we may expect that Li positions in LiVPO_4F structure are strongly different from that of K in KVPO_4F . The low measured capacity can be caused by these new positions of Li atoms and corresponding high migration barriers. However, the experimental identification of Li positions with XRD proved to be difficult. The study of migration barriers with a reasonable amount of resources and time can be done only with computational techniques [2]. Additionally, the stability of LiVPO_4F compound is essential for proper operation of a battery. If surface reconstruction occurs in the material, the capacity can decline rapidly upon cycling. Hence, LiVPO_4F cathode will require further structure modifications.

In this work, we study the surface reconstruction of LiVPO_4F cathode material (s.g. no. 33 Pna21) using DFT calculations. Firstly, we find equilibrium positions of conductive Li-ions in spatial cavities. Next, we construct a phase diagram for the Li-V-P-O-F system and find ranges of Li, V, P, O, and F chemical potentials corresponding to the stability region of LiVPO_4F phase in agreement with

experimental conditions. Further, we construct LiVPO_4F slabs with free surfaces for several most important orientations and terminations. Next, we calculate formation energies for the constructed surfaces to study their stability. In the last stage, we explore surface reconstruction using the Monte-Carlo method to study spontaneous changes that may occur at the LiVPO_4F surface.

The work was carried out with the support of the Skoltech NGP program (Skoltech – MIT Joint Project).

References:

1. Fedotov, S.S., et. al. // *Chemistry of Materials* 2016, 28(2), 411–415.
2. Kim, H., Ishado, Y., Tian, Y. and Ceder, G. // *Advanced Functional Materials* 201929(34), 1902392.

The nature of NASICON-structured materials degradation during cycling in different potential ranges

Buryak N.S.¹, Zakharkin M.V.¹, Nikitina V.A.^{1,2}, Levin E.E.¹, Drozhzhin O.A.¹, Antipov E.V.^{1,2}

¹ Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory GSP-1, 119991 Moscow, Russia

² Skolkovo Institute of Science and Technology, Bolshoy Boulevard 30, bld. 1, 121205 Moscow, Russia

nikita.buriak@chemistry.msu.ru

NASICON-structured $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ is considered as a cathode for sodium-ion batteries. The capability of de/intercalation of more than two sodium ions per formula unit could be provided by partial substitution of vanadium by the metals in 2+ oxidation state. Such materials of compositions $\text{Na}_{3+x}\text{V}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ (Me = Mn, Mg, $x = 0.5, 1$) demonstrate structural stability and capacity retention after multiple charge/discharge cycles, even at high current densities in the potential window of 2.5-3.8 V with respect to Na/Na⁺, but only with 2 sodium ions reversible de/intercalation. However, the deintercalation of additional amount of sodium ions accompanied with an increase of the anode

potential limit above 3.8 V causes a loss of capacity on subsequent cycling [1]. Yet, the increase of potential hysteresis during subsequent cycling could be observed in case of substitution of one vanadium atom per formula unit. It was previously approved the degradation of $\text{Na}_4\text{VMn}(\text{PO}_4)_3$ correlates with the reduced values of the calculated charge transfer rate constant and of the diffusion of sodium ions what apparently caused by the formation of a new amorphous phase at potentials above 3.8 V [2]. Still, the degradation process, which is taken place in potential window of 2.5 – 4.4 V is reversible. After the discharge to 1.0 V the shape of the galvanostatic curves returns to its origin. Furthermore, the cathode materials when cycling in the most expanded potential range of 1.0 – 4.4 V show the same capacity loss as for the 2.5-3.8 V. The crystallographical insights on the nature of different electrochemical kinetics of discussed set of materials caused by extra sodium ions extraction and discharging to 1.0 V could be manifested using operando and ex-situ X-ray diffraction.

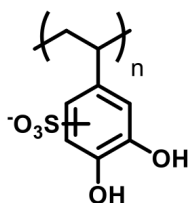
This is confirmed by ex situ diffraction studies of electrodes based on $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ after cycling in various charge-discharge modes. A capacity decrease during cycling with the limit of the anode potential of 4.1 V is accompanied by an increase in the proportion of the sodium-deficient phase in the volume of the material. Our study demonstrates that hysteretic effects in $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ materials originate from the thermodynamic instability of the deeply desodiated material, rather than from the kinetic limitations due to irreversible structural changes, as it was suggested in previous studies.

The study was supported by the Russian Science Foundation (Grant № 17-73-30006-P).

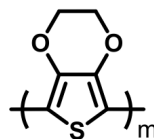
References:

1. Zakharkin M. V.; Drozhzhin, O. A.; Tereshchenko, I.V.; Chernyshov, D.; Abakumov, A. M.; Antipov, E. V.; & Stevenson, K.I // *ACS Appl. Energy Mater* 2018, 1, 5842.
2. Buryak, N. S.; Anishchenko, D. V.; Levin, E. E.; Ryazantsev, S. V.; Martin-Diaconescu, V.; Zakharkin, M. V.; Nikitina V. A.; Antipov E.V. // *Journal of Power Sources* 2022, 518, 230769.

Catechol-containing redox polymers represent a prominent class of energy storage materials due to their outstanding theoretical energy density in combination with ecological and safety benefits [1]. Various natural and synthetic catechol polymers are implemented as cathode materials for different types of rechargeable batteries and supercapacitors. Due to the low conductivity of pristine polycatechols, the effective utilization of their energy requires wiring between their redox groups and the electrode surface, which can be achieved by inclusion in the matrix of conductive polymer (CP) [2]. To ensure the phase homogeneity of such interpolymer material, the ability of CPs to attain positive charge upon oxidation may be exploited. Herein we report the synthesis, electrochemical and energy storage properties of the materials composed of the PEDOT derivatives doped with sulfonated poly(3,4-dihydroxystyrene) (SPVC). Electrochemical or chemical oxidative polymerization of the EDOT in the presence of NaSPVC afforded the PEDOT:SPVC material. Due to an outstanding theoretical capacity of the SPVC (up to $330 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) and high electrical conductivity of the PEDOT, the resulting PEDOT:SPVC materials are good both in energy density, delivering practical discharge capacity as high as $104 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and electrical conductivity [3-4].



SPVC



PEDOT

Due to the anionic nature of the SPVC, it is highly soluble in water. Being combined with the water-soluble conductive polymer, cationic derivative of the PEDOT, the SPVC form the interpolymer material similar with the PEDOT:SPVC. This fact allows us to use aqueous solutions of these polymers for the inkjet printing with the components, resulting in a formation of the interpolymer material directly in the substrate.

This research was supported by the Russian Science Foundation (grant 22-73-00316).

References:

1. S. Muench, A. Wild, C. Friebe, B. Haupler, T. Janoschka, U. S. Schubert // *Chem. Rev.* 2016, 116, 9438-9484.
2. M. Sterby, R. Emanuelsson, X. Huang, A. Gogoll, M. Strømme, M. Sjödin // *Electrochim. Acta* 2017, 235, 356-364.
3. D. A. Lukyanov, A. A. Vereshchagin, A. V. Soloviova, O. V. Grigороva, P. S. Vlasov, O. V. Levin // *ACS Applied Energy Materials* 2021, 4, 5070-5078.
4. A. A. Vereshchagin, V. V. Potapenkov, P. S. Vlasov, D. A. Lukyanov, O. V. Levin // *Nanomaterials (Basel)* 2022, 12.

Hydrothermal synthesis and electrochemical properties research of $\alpha\text{-Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{PO}_4$ as a cathode material for metal-ion batteries

Matsaev B.A.¹, Luchinin N.D.², Fedotov S.S.²

¹ MSU Faculty of Chemistry, Moscow, Russia

² Skolkovo Institute of Science and Technology, Bolshoy Boulevard 30, bld. 1, 121205 Moscow, Russia

bulat.matsaev@chemistry.msu.ru

With development of Li-ion battery market, HEVs and PHEVs in the last decade, as well as rapid increase of price for lithium resources, scientific research focused on more available systems with another alkali metal – sodium. As cathode material is the limiting factor of battery electrochemical performance, such research is shifted towards synthesis and development of new cathode materials for Na-ion batteries.

In this work we propose synthesis and electrochemical properties research of $\alpha\text{-Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{PO}_4$ with $\alpha\text{-CrPO}_4$ structure as a cathode material in Na-ion battery, obtained via $\text{KTP-NH}_4\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{PO}_4\text{F}$ thermal decomposition [1, 2]. $\alpha\text{-Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{PO}_4$ phosphate was synthesized via thermal decomposition of $\text{NH}_4\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{PO}_4\text{F}$ with KTP-type structure in O_2 atmosphere under 600°C [3]. $\alpha\text{-Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{PO}_4$ was characterized by X-ray diffraction, energy-dispersive X-ray spectroscopy, scanning electron microscopy and others. X-ray diffraction data shows that $\alpha\text{-Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{PO}_4$ is isostructural to $\alpha\text{-CrPO}_4$. Presence of channels running along $[010]$ и $[100]$ in the structure allows us to view $\alpha\text{-Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{PO}_4$ as a cathode material for metal-ion batteries. Electrochemical properties analysis for $\alpha\text{-Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ composite was performed using galvanostatic cycling in Li- and Na-systems. Material exhibits specific capacity of 104 mAh/g (73% of C_{theor}) and 108 mAh/g (76% of C_{theor}) in Li and Na half-cells respectively.

This work is supported by Russian Science Foundation (grant 20-73-10248)

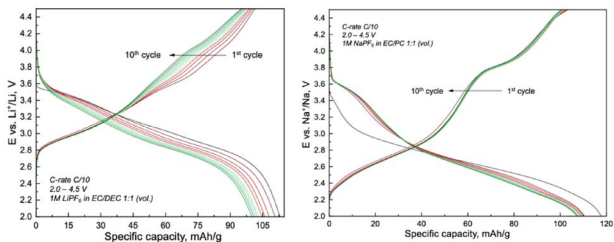


Figure 1. $\alpha\text{-Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ galvanostatic cycling in Na half-cell – left, and Li half-cell – right.

References:

1. Atfield, J. P.; Sleight, A. W.; Cheetham, A. K. // *Nature* 1986, 322, 620–622.
2. Fedotov, S. S.; Samarin, A. Sh.; Nikitina, V. A.; Stevenson, K. J.; Abakumov, A. M.; Antipov, E. V. // *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, 11, 12431-12440.
3. Bazan, B.; Mesa, J. L.; Pizarro, J. L.; Rodriguez-Fernandez, J.; Sanchez-Marcos, J.; Roig, A.; Molins, E.; Arriortua, M.I.; Rojo, T. // *Chem. Mater.* 2004, 16, 5249-5259.

One-step atmospheric plasma synthesis of FeOOH materials for lithium ion batteries application

Evgenii V. Beletskii¹, Anton O. Radomtseu², Oleg V. Levin¹

¹ Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, St. Petersburg, Universitetskaya Emb.7/9, 199034, Russian Federation

² Laboratory of Laser Diagnostic of Plasma, B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, Nezalezhnasti Avenue 70, 220072 Minsk, Belarus

st803431@spbu.ru

Iron oxide derivatives are promising materials for large-scale use as anode materials, owing to their natural abundance, inexpensiveness, and high theoretical capacity. Here, we synthesized amorphous urchin-like FeOOH nanoparticles and their graphite composite (FeOOH/Gr) in a one-step atmospheric plasma-assisted procedure and employed it in anode materials for Li-ion batteries. The obtained FeOOH nanoparticles are up to 300 nm in diameter with a needle thickness of about (3–10) nm, while FeOOH/Gr composite consists of graphite sheets covered with FeOOH needles. The FeOOH and FeOOH/Gr materials show excellent electrochemical performance as anode materials, with 633 mA \cdot h \cdot g $^{-1}$ and 740 mA \cdot h \cdot g $^{-1}$ at 0.3 A \cdot g $^{-1}$ after 500 cycles, 353 mA \cdot h \cdot g $^{-1}$ and 542 mA \cdot h \cdot g $^{-1}$ at 1.2 A \cdot g $^{-1}$ after 2000 cycles (Fig. 1), respectively. By analyzing the state of the material at various stages of their life, we identify electrochemical milling as the performance-boosting process responsible for the 277% specific capacity increase during charge-discharge cycling after 50 cycles.

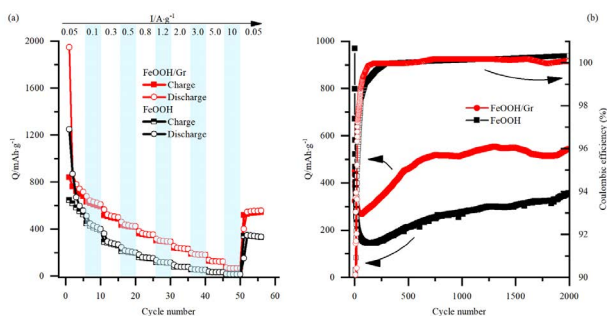


Fig. 1. Electrochemical performance of FeOOH-based anodes: a) C-rate capability; b) cycling stability at $I = 1.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$

The XPS studies were performed on the equipment of the Scientific Park of St. Petersburg University: Resource Center "Physical methods of surface investigation", the Resource Center "Nanotechnology". This work was supported by RFBR, grant number 20-53-04010 and by BRFFR, grant number F21RM-104.

**Композитный
анод Si/C
на основе
субмикронного
кремния
для литий-ионных
источников тока**

Леонова А.М.¹, Леонова Н.М.¹, Трофимов А.А.^{1,2},
Гевел Т.А.^{1,2}, Жук С.И.^{1,2}, Суздальцев А.В.^{1,2}, Зайков Ю.П.²

¹ Уральский федеральный университет, Мира 28, 620002
Екатеринбург, Россия

² Институт высокотемпературной электрохимии УрО
РАН, Академическая 20, 620990 Екатеринбург, Россия

Leonovanastya@mail.ru

Кремниевый анод является перспективным материалом для литий-ионных источников тока (ЛИИТ) из-за его большей теоретической емкости (4200 мА • ч/г) в сравнении с емкостью графита (372 мА • ч/г) [1-3]. Основной проблемой разработки таких ЛИИТ является трехкратное увеличение объема и деградация анодов из микрокристаллического кремния при циклировании. Данная проблема может быть решена при использовании композиционных анодов на основе субмикронных частиц кремния. В данной работе изучена морфология субмикронных частиц кремния, полученных электролизом расплавов $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$ и $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ при разном катодном перенапряжении и определены энергетические характеристики (удельная емкость, кулоновская эффективность) ЛИИТ с композиционными анодами Si/C на основе полученного кремния.

В расплаве $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$ были получены волокна кремния со средним диаметром 300-400 нм, а в расплаве $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ – упорядоченные трубки и иглы, диаметром 200-400 нм и длиной 30-60 мкм. Полученные партии кремния были использованы для изготовления композитных анодов Si/C экспериментальных образцов ЛИИТ.

При циклировании емкость лучшего образца ЛИИТ с анодами на основе волокон кремния после 15 цикла составила 750 мАч/г при разряде, а кулоновская эффективность увеличилась с 59 до 92%. Для образцов ЛИИТ с анодами на основе трубок и игл кремния емкость анода составила от 850 мА • ч/г при разряде, а кулоновская эффективность – 93,5%. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности дальнейших оптимизационных исследований, направленных на электрохимический синтез кремния и разработку ЛИИТ с композитным анодом на основе кремния.

Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2022-011 от 14.01.2022 (номер темы FEUZ-2020-0037).

Список литературы:

1. Xu, C.; Lindgren, F.; Philippe, B.; Gorgoi, M.; Bjorefors, F.; Edstrom, K.; Gustafsson, T. // *Chemistry of Materials* 2015, 7, 2591-2599.
2. Гевел, Т.; Жук, С.; Устинова, Ю.; Суздальцев, А.; Зайков, Ю. // *Расплавы* 2021, 2, 187-198.
3. Gevel, T.; Zhuk, S.; Leonova, N.; Leonova, A.; Trofimov, A.; Suzdaltsev, A.; Zaikov, Yu. // *Applied Science* 2021, 11, 10927.

Определение коэффициента диффузии ионов Li⁺ в литий-ионном источнике тока с композитным анодом на основе кремния

Н.М. Леонова¹, А.М. Леонова¹, Т.А. Гевел^{1,2}, С.И. Жук^{1,2}, А.А. Трофимов^{1,2}, А.В. Суздальцев^{1,2}, Ю.П. Зайков^{1,2}

¹ Уральский федеральный университет, Мира 28, 620002, Екатеринбург

² Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Академическая 20, 620990, Екатеринбург

Leonova_2010@mail.ru

Электродные материалы являются наиболее важным компонентом литий-ионных источников тока (ЛИИТ). Кремний рассматривается как перспективный анодный материал из-за своей высокой теоретической емкости

(4200 мАч/г) [1]. Транспорт ионов лития очень важен для производительности электродных материалов в литий-ионных источниках тока. Из-за структурных изменений кремниевых анодов в процессе заряда/разряда важно понимать, как происходит передвижение ионов Li^+ .

В данной работе с использованием электролитически полученного кремния были изготовлены кремниевые композитные аноды ЛИИТ и определен коэффициент диффузии лития в них.

Электроосаждение кремния было проведено в гальваностатическом режиме при 40-60 мА/см² на стеклоуглеродную подложку из расплава $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$ в атмосфере аргона в течение 3 часов при температуре 790°C. После этого полученный кремний использовали для изготовления анодов ЛИИТ. Коэффициент диффузии ионов лития (D_{Li^+}) в кремнии в составе ЛИИТ определяли методом гальваностатического прерывистого титрования (GITТ) [2]. Для этого была приготовлена анодная паста в составе (мас.%) 80Si-10C-10КМЦ (Карбоксиметилцеллюлоза), которую наносили на сетку из нержавеющей стали, сушили и переносили в герметичный перчаточный бокс с атмосферой аргона, где собирали экспериментальные образцы ЛИИТ [3]. Диапазон D_{Li^+} в полученных из расплава $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$ составил $4,7 \cdot 10^{-9}$ – $1,9 \cdot 10^{-7}$ см²/с. Значительный разброс D_{Li^+} в ходе заряда/разряда объясняется, согласно литературным данным [4], образованием кристаллической фазы $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Полученные результаты требуют дальнейшего систематического изучения.

Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2022-011 от 14.01.2022 (номер темы FEUZ-2020-0037).

Список литературы:

1. Ozanam F., Rosso M. // *Materials Science and Engineering B* 2016, 213, 2-11.
2. Cabanero M. A., Boaretto N., Order M., Muller J., Kallo J., Latz A. // *J. Electrochem. Soc.* 2018, 165(5), A847-A855.
3. Trofimov A.A., Leonova A.M., Leonova N. M., Gevel T.A. // *J. Electrochem. Soc.* 2022, 169, 020537.
4. Ding M., Xu J., Yao Y.X. Wegner G., Fang X., Chen C.H., Lieberwirth I. // *Solid State Ionics* 2009, 180, 222-225.

Комплексное исследование проводимости в молибдатах РЗЭ Ln_2MoO_6 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$)

Е.А. Морхова¹, Е.И. Орлова², А.В. Егорова^{3,4}, А.А. Кабанов^{1,5}

¹ Самарский государственный технический университет, 443100, Самара, Россия

² МГУ им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

³ ИВТЭ электрохимии УрО РАН, 620990, Екатеринбург, Россия

⁴ Уральский Федеральный Университет, 620002, Екатеринбург, Россия

⁵ СФ ФИАН, 443011, Самара, Россия

eliztimofeeva@mail.ru

Молибдаты редкоземельных элементов (РЗЭ) представляют собой двойные оксиды, образующиеся в системе $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, и являются близкими по составу к группе кислород-ионных проводников LAMOX [1]. Некоторые из них описываются в литературе как смешанные электрон-ионные проводники с проводимостью $\sim 10\text{-}4$ См/см при 800о С (например, Sm_2MoO_6) [2]. Нами впервые теоретически и экспериментально исследован механизм проводимости в структурах Ln_2MoO_6 . Геометрико-топологический (ГТ) анализ показал наличие широких каналов (>2.2 Å), допускающих 3D диффузию кислорода (таблица 1). Однако, для структур с тетрагональной сингонией ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$) расчеты методами валентных усилий связи (ВУС) и теории функционала плотности (ТФП) показали преимущественно 2D кислород-ионную миграцию в отличие от моноклинных структур, в которых реализуется 3D миграция (таблица 1).

Таблица 1. Результаты ГТ и ВУС подходов в Ln_2MoO_6 , $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$.

Структура	Пр.гр.	ГТ анализ: <i>rchan</i> , Å; карта миграции	<i>E_m</i> (ВУС), эВ			<i>E_m</i> (ТФП), эВ
			1D	2D	3D	
La_2MoO_6	$I\bar{4}c2$	2.259; 3D	1.05	1.06	-	0.62 (2D)
Pr_2MoO_6	$I\bar{4}c2$	2.217; 3D	0.95	0.95	-	0.81 (2D)
Nd_2MoO_6	$I41/acd$	2.201; 3D	1.16	1.16	-	0.73(2D)
Sm_2MoO_6	$C2/c$	2.257; 3D	0.62	0.64	0.80	* (3D)
Gd_2MoO_6	$C2/c$	2.203; 3D	0.63	0.65	0.68	1.05(3D)
Dy_2MoO_6	$C2/c$	2.220; 3D	0.57	0.61	0.69	1.15(3D)

* – на данный момент рассчитывается.

Образцы некоторых молибдатов РЗЭ были получены твёрдофазным синтезом, а их проводимость была исследована при изменении парциального давления кислорода. Было обнаружено, что Ln_2MoO_6 ($Ln=La, Nd$) являются электрон-ионными проводниками с общей проводимостью $\sim 10^{-5}$ См/см при $T < 800$ °С. В структуре Pr_2MoO_6 доминирует ионный тип проводимости ($\sim 10^{-3}$ См/см при $T < 800$ °С). Подробнее результаты данной работы представлены в [3].

Ссылки:

1. Malavasi, L.; Kim, H.; Billinge, S.J.L.; Proffen, T.; Tealdi, C.; Flor, G. // J. Am. Chem. Soc. 2007, 129, 6903–6907.
2. Li, Q.; Thangadurai, V. // J. Power Sources 2011, 196, 169-178.
3. Orlova, E.I.; Morkhova, Y.A.; Egorova, A.V.; Kharitonova E.P.; Lyskov, N. V.; Voronkova, V.I.; Kabanov, A.A.; Veligzhanin, A.A.; Kabanova, N.A. // J. Phys. Chem. C. 2022, 126, 9623–9633.

Raising the reversibility of anionic redox as a double-edged sword for Li-rich layered oxides

Anatolii V. Morozov¹, Artem M. Abakumov¹

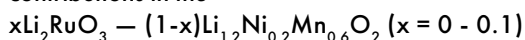
¹ Center for Energy Science and Technology, Skolkovo Institute of Science and Technology, Bolshoy Boulevard 30, bld. 1, 121205 Moscow, Russia

Anatolii.Morozov@skoltech.ru

Anionic redox chemistry has been serving as a playground for intense design and boosting the diversity of positive electrode (cathode) materials. The particular attention is directed towards the 3d-metal layered oxides exhibiting cumulative cationic and anionic redox reactions owing to promising performance of $Li_{4/3-x}Ni_x^{2+}Mn_x^{4+}Co_{2/3-x}^{3+}O_2$ (named Li-rich NMC) demonstrating outstanding reversible discharge capacity exceeding 250 mAh/g and specific energy density of > 1000 Wh/kg [1].

Although Li-rich NMC provides electrochemical characteristics which can potentially facilitate the mileage issue in rapidly growing electric transport industry, numerous remaining practical issues limits using of anionic redox-based materials for real-world applications. These drawbacks include poor coulombic efficiency of the 1st cycle, sluggish kinetics, strong voltage hysteresis between charge and discharge, progressive voltage fade, and gaseous O₂ evolution at high state of charge [2]. Moreover, besides the unclarified question of the exact nature of partially oxidized oxygen species, the role of M-O ionocovalency in the reversibility of the oxygen oxidation and associated bulk and local transformations in the crystal/electronic structure that cumulate during a prolonged cycling, remains disputable.

Chemical modification of Li-rich layered oxides has been accepted as simple but fruitful approach for influence their electrochemical performance and mitigation the detrimental effects listed. Beyond that, mixing the 3*d* TM cations with the cations of 4*d*/5*d* TMs has led to the building of various model systems for probing the properties of the anionic redox as a function of TM-O bond covalency. So, being inspired by high electrochemical activity of Li₂RuO₃ and energetic proximity of the Ru 4*d* and O 2*p* states [3], we gently tuned the ratio between the cationic and anionic redox contributions in the



model system to reveal an interplay between the TM-O covalency and oxygen redox reversibility.

We found that increasing the covalency of the TM-O bond partially suppress irreversible oxygen oxidation during the first activation cycle, retarding the formation of the densified structure at the particle surface and its further growth toward the bulk.

However, increasing the reversibility of oxygen redox has been shown to inevitably sacrifice part of the electrochemical capacity due to suppression of the Mn⁴⁺/Mn³⁺ redox activity in Mn⁴⁺-containing oxides, raising the legitimate question on a practical applicability of an approach based on replacing 3*d* TM with the precious 4*d*/5*d* TM⁴⁺.

References:

1. Thackeray, M. M., Wolverton, C. & Isaacs, E. D. // *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, 7854–7863.
2. Assat, G. & Tarascon, J.-M.. // *Nat. Energy* 2018, 3, 373–386.
3. Li, B. et al. Cathode. // *Adv. Funct. Mater.* 2016, 26, 1330–1337.

Исследование влияния переходного металла на электрохимические свойства катодных материалов на основе Берлинских лазурей для калий-ионных аккумуляторов

Полина А. Морозова¹, Станислав С. Федотов¹,
Артем М. Абакумов¹

¹ Сколковский Институт Науки и Технологий, 121205,
Большой бул., 30, стр 1, Москва, Россия

polina.morozova@skoltech.ru

Повсеместное использование и запасание электроэнергии являются важнейшими составляющими современной жизни человечества. Перспективными для разработки и последующей коммерциализации среди стационарных электрохимических систем являются технологии на основе натрия и калия [1] из-за их распространенности и высокого содержания в земной коре. При этом К обладает рядом преимуществ перед Na: более высоким окислительно-восстановительным (ОВ) потенциалом, высокой ионной проводимостью в электролитах, возможностью использовать различные анодные материалы, что делает К-ионные аккумуляторы (КИА) перспективными для разработки. Среди катодных материалов для КИА, наиболее привлекательными являются аналоги Берлинской лазури [2] с общей формулой $K_x M^i [M^2(CN)_6]_n H_2O$, где M^i – переходный металл 3d ряда, а $x=0$ до 2. Благодаря каркасной структуре с большими полостями, в них эффективно реализуется 3D диффузия калия. Цель данной работы – изучение гексацианометаллатов и их свойств в качестве катодных материалов в КИА.

В рамках работы были синтезированы и изучены различные системы. В гидротермальных условиях

были получены материалы состава $K_{2-x}Co_xMn_{1-x}[Fe(CN)_6] \cdot nH_2O$, где $x=0, \dots, 0.9$, 1 с размером частиц 20-30 нм. Определено, что в данной системе реализуется серия твердых растворов, причем с увеличением содержания кобальта в исходной структуре, симметрия увеличивается с моноклинной до орторомбической. При замещении внутрисферного катиона железа на марганец в системах $K_2Mn[Mn(CN)_6]$ и $K_2Fe[Mn(CN)_6]$ обнаружено, что данные соединения являются изоструктурными $K_2Mn[Fe(CN)_6]$, однако электрохимические свойства претерпевают значительные перемены. Определено, что при варьировании как внешнесферного металла M^1 (Fe, Co, Mn), так и внутрисферного M^2 (Fe, Mn) меняется электронная структура материала, а электрохимические свойства, такие как ёмкость и ОВ потенциалы, значительно изменяются. В представленном докладе будут подробно рассматриваться синтез, структурные и термические свойства гексацианометаллатов, обсуждаться взаимное влияние переходных металлов и их позиций на электронную структуру и электрохимические свойства, что позволит выработать систематический подход к созданию высокоёмких и эффективных катодных материалов на основе аналогов берлинских лазурей для КИА. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 21-53-12039.

Ссылки:

1. Hosaka, T., Kubota, K., Hameed, A. S., Komaba, S., // *Chem. Rev.* 2020, 120, 6358–6466.
2. Rajagopalan, R., Tang, Y., Ji, X., Jia, C., Wang, H., // *Adv. Funct. Mater.* 2020, 30, 1909486.

Pretreatment as a key stage for preparation of hard carbon with advanced performance in sodium-ion batteries

Z.V. Bobyleva¹, O.A. Drozhzhin¹, A.M. Alekseeva¹,
A.M. Abakumov², and E.V. Antipov^{1,2}

¹ Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory
GSP-1, 119991 Moscow, Russia

² Skolkovo Institute of Science and Technology, Bolshoy
Boulevard 30, bld. 1, 121205 Moscow, Russia

zoyamostovik@gmail.com

Hard carbon (HC) is the most promising and scalable anode material for sodium-ion batteries (SIBs). HCs do not cost much and can be synthesized using various carbon-based precursors such as carbohydrates, phenolic resins and biomass [1,2]. They demonstrate superior characteristics compared to all other carbonaceous materials for SIBs as sodium ions cannot be intercalated into graphite structure in a significant amount [3].

However, the initial Coulombic efficiency (ICE) and discharge capacity is still lower than the ICE of graphite in lithium-ion batteries. Thus, it is of great importance to enhance electrochemical performance of HCs.

The standard synthesis procedure of HC includes two stages: a pre-treatment followed by pyrolysis in an inert atmosphere [2]. The pre-treatment, accompanied by the removal of water and gases from precursors [4], is necessary to obtain a material with satisfactory electrochemical characteristics, primarily with a high ICE and high discharge capacity.

In this work, we consider various type of pretreatment stage: caramelization of carbohydrates in air, hydrothermal carbonization, template synthesis, and even production of HCs from biomass. Obtained HCs were investigated using small angle X-Ray scattering (SAXS), BET surface area measurements, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscopy (SEM), and scanning transmission electron microscopy (STEM) with integrated differential phase contrast (DPC). The electrochemical performance of half cells was tested by galvanostatic charge-discharge cycling.

ICE of obtained HCs reached 90% and a discharge capacity was up to 370 mAh g⁻¹ in a sodium half-cell configuration. Furthermore, the correlation between the

synthesis parameters, the morphology, the microstructure, the electrochemical performance was established. This work was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 17-73-30006-P).

References:

1. Pfeifer, V.; Jones, Xu Z. et al. The Role of Hydrothermal Carbonization in Sustainable Sodium-Ion Battery Anodes // *Advanced Energy Materials*. – 2022. – С. 2200208.
2. Beda A. et al. Hard carbon key properties allow for the achievement of high Coulombic efficiency and high volumetric capacity in Na-ion batteries // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2021. – Т. 9. – №. 3. – С. 1743-1758.
3. Park J., Xu Z. L., Kang K. Solvated ion intercalation in graphite: sodium and beyond // *Frontiers in Chemistry*. – 2020. – Т. 8. – С. 432.
4. Bommier C., Mitlin D., Ji X. Internal structure–Na storage mechanisms–Electrochemical performance relations in carbons // *Progress in Materials Science*. – 2018. – Т. 97. – С. 170-203.

Гидротермальный синтез и электрохимические свойства наноструктурированного материала на основе MoS_2 и rGO

Коцун А.А., Столярова С.Г., Булушева Л.Г., Окотруб А.В.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр. Академика Лаврентьева-3, 630090 Новосибирск, Россия

kotsun@niic.nsc.ru

В настоящее время литий ионные аккумуляторы (ЛИА) являются одними из самых распространенных источников электроэнергии для портативных электронных устройств, электромобилей и др. Актуальной проблемой является разработка, новых анодных материалов, обладающих повышенным временем работы и большей удельной электрохимической емкостью, чем графитовые материалы с ёмкостью до 372 мАч/г. Анодный материал на основе дисульфида

молибдена MoS_2 является одним из самых перспективных кандидатов для замены графита, т.к. обладает слоистой структурой, большим межслоевым расстоянием и высокой теоретической емкостью [1]. Однако, электроды из объемного MoS_2 быстро разрушаются при циклировании из-за низкой проводимости и большого расширения ячейки кристалла при интеркаляции литием. Для устранения этих недостатков применяют два подхода: синтез наноструктурированного материала или добавление проводящей углеродной добавки в процессе синтеза. На поверхности углерода образуются частицы MoS_2 меньшего размера [2], что приводит к сокращению пути движения ионов лития в межслоевое пространство и позволяет получать большие ёмкости при высоких скоростях заряда-разряда ЛИА.

В данной работе было предложено использовать MoS_2 и композиты на его основе с восстановленным оксидом графита (MoS_2/rGO). Образцы были синтезированы гидротермальным методом из тиомолибдата аммония и оксида графита при $200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 часов. Структура и состав композитов были охарактеризованы методами РФЭС, КР-спектроскопии и РЭМ. Из полученных образцов были изготовлены электроды и собраны электрохимические элементы с металлическим литием. Готовые ячейки циклировали в гальваностатическом режиме, для исследования взаимодействия с литием были измерены циклические вольтамперные кривые и спектры электрохимического импеданса.

Наноструктурированные материалы MoS_2 и MoS_2/rGO показали высокие значения емкости в ЛИА 1018 и 1021 мАч/г при плотности тока 0.1 А/г, соответственно. При увеличении плотности тока до 1 и 2 А/г наилучшую стабильность работы и наибольшую удельную емкость 656 и 535 мАч/г продемонстрировал образец MoS_2/rGO .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 21-53-12021).

Использованная литература:

1. Stephenson, T., Li, Z., Olsen, B., Mitlin, D. // *Energy & Environmental Science* 2014, 7, 209-231.
2. Gandoman, F. H.; Jagemont, J.; Goutam, S.; Gopalakrishnan, R.; Firouz, Y.; Kalogiannis, T.; Omar, N.; Van Mierlo, J. // *Appl. Energy* 2019, 251, 113343.

Modification of Thin-Film Ni-rich ALD Cathode for Microbatteries

Paul Vishniakov¹, Denis Nazarov¹, Maxim Maximov¹

¹ Peter the Great Saint-Petersburg Polytechnic University,
Saint-Petersburg, Russia

maximspbstu@mail.ru

Durability and safety are essential characteristics of many modern electronic devices. A thin-film Li-ion batteries produced by precise thickness control atomic layer deposition (ALD) method are perspective, safe and high-density energy source for such devices. However, the structural defects occurring during operation and especially pronouncing on interface areas lead to battery failure [1]. One of the methods for improving LIB's operation conditions is the creation of stable cathode structure by the synthesis of a multilayer system by atomic layer deposition (ALD) method [2] followed by heat treatment [3]. The necessity of multistage synthesis followed by annealing is justified by the inability to obtain a stable single-phase system directly by the ALD method [4]. LIB's operation conditions can also be improved by adding a thin intermediate functional layer of metal oxides, for example Li-Ta-O, applied by ALD between electrode and electrolyte [5]. The paper presents the results of a detailed analysis of the multilayer thin film cathode: a Ni-rich ALD cathode layer covered with an amorphous ALD Li-Ta-O layer on a steel substrate with a Cr buffer layer. Thin film cathodes with and without a deposited functional layer were compared through structure analysis on TEM and electrochemical studies. The cathode material was obtained by the ALD multilayer approach followed by heat treatment at 800°C for a minute [4]. Lithium

tert-butoxide, bis (cyclopentadienyl) nickel (II), and bis (cyclopentadienyl) cobalt (II), were used as lithium, nickel, and cobalt precursors, respectively. Tantalum(V) ethoxide ($\text{Ta}(\text{OEt})_5$), and lithium tert-butoxide (LiOtBu) were used to synthesis functional layer on the cathode [6]. Remote oxygen plasma was used as the oxidizing agent. The phase composition of the cathode film before cycling is $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ (R3m). The buffer layer is amorphous with stoichiometry varying from $\text{Li}_3\text{Ta}_{1.2}\text{O}_4$ at the electrolyte interface to $\text{Ta}_{1.7}\text{O}_5$ at the cathode interface. After cycling, the composition of the film near the surface changes. However, the rate of CEI layer formation lower compared to the uncoated sample. The structure of the cathode remained unchanged. Electrochemical studies demonstrate a preservation of the electrochemical capacity ($25 \mu\text{Ah} \cdot \text{mm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) and Coulomb efficiency (95%) in comparison with an uncoated cathode.

This research was done by Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University and supported under the strategic academic leadership program 'Priority 2030' of the Russian Federation (Agreement 075-15-2021-1333 dated 30.09.2021).

References:

1. Kotak, N.; Barai, P.; Verma, A.; Mistry, A.; Mukherjee, P.P. // *Journal of The Electrochemical Society* 2018, 165, A1064–A1083.
2. George, S.M. // *Chemical Reviews* 2010, 110, 111 – 131.
3. Maximov, M.; Nazarov, D.; Rumyantsev, A.; Koshtyal, Y.; Ezhov, I.; Mitrofanov, I.; Kim, A.; Medvedev, O.; Popovich, A. // *Energies (Basel)* 2020, 13
4. Vishniakov, P.; Medvedev, O.; Kim, A.; Maximov, M. // *Mat. Let.* 2022, 307.
5. Takada, K.; Ohta, N.; Zhang, L.; Fukuda, K.; Sakaguchi, I.; Ma, R.; Osada, M.; Sasaki, T. // *Solid State Ionics* 2008, 179, 1333–1337.
6. Vishniakov, P.; Shengjie, P.; Maximov, M. // *Materials Science. Power Engineering* 2021, 118

Phosphorus – single-walled carbon nanotubes hybrid materials as anodes for lithium- ion batteries

Vorfolomeeva A.A., Stolyarova S.G., Okotrub A.V.,
Bulusheva L.G.

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, 3 Acad.
Lavrentiev Ave., 630090, Novosibirsk, Russia

vorfolomeeva@niic.nsc.ru

Elementary phosphorus (P) has attracted significant attention as a promising anode material for lithium-ion batteries (LIBs) due to the strong affinity between P and the metal ion. During the redox reaction, phosphorus is able to accept three lithium ions (Li_3P) to give a theoretical capacity of 2596 mAh/g. Limitations in LIBs development of red phosphorus are related to its low electrical conductivity resulting in very slow electrochemical redox reactions and poor rate performance. Moreover, high initial capacity drops rapidly during charging/discharging due to volume expansion after reaction with lithium ions (>300%). As a result, red phosphorus anodes exhibit rapid capacity loss, low Coulombic efficiency, and electrode deterioration during cycling. To alleviate these problems, a carbon matrix is used. The combination of phosphorus and carbon is an opportunity to obtain a conductive material in which the carbon protects and/or stabilizes the phosphorus during device operation. The internal cavities of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) can serve as a container to prevent contact of phosphorus with environmental molecules, rapid degradation of the material and reduce the rate of phosphorus pulverization during cycling. In our work, the vaporization-condensation method has been used to produce phosphorus-SWCNTs hybrid materials. In the synthesis process, phosphorus penetrates into the internal cavity of SWCNTs to give a mixture of 1D-chains of P_8P_2 and $\text{crl-}[\text{P}_8\text{P}_2[\text{P}_9]\text{P}_2]$. However, external precipitation of phosphorus is inevitable during gaseous encapsulation processes in the form of phosphorus oxides and crystalline phosphorus. Since this “unprotected” phosphorus can deteriorate the material properties, we have developed a technique for removing external phosphorus using sodium hydroxide solution. The study of materials using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) showed that purification

in NaOH reduces the phosphorus content in the sample from ~16 at% to ~8 at%.

The electrochemical performance was demonstrated by comparing composites with phosphorus inside and/or outside of SWCNTs as anode materials for LIBs. The sample without purification from surface phosphorus (P@SWCNTs/P) contained predominantly oxidized forms of phosphorus according to XPS data (more than 63% of the total phosphorus content). It demonstrated capacity values of 650 and 140 mAh/g at current densities of 0.1 and 5 A/g, respectively, which, in terms of the capacity contribution of phosphorus, gives values of 1033 and 209 mAh/g. For the sample after purification in NaOH (P@SWCNTs), in which elemental phosphorus was the predominant form (more than 75% of the total phosphorus content), the capacity values were 470 and 210 mAh/g at current densities of 0.1 and 5 A/g. However, in terms of the capacity contribution of phosphorus, they gave 1053 and 581 mAh/h, respectively.

This work was supported by the Russian Science Foundation (project No.22-13-00219).

The mechanism of lithium whisker growth: the role of microstructure and surface diffusion

Alexey Rulev¹, Yevgeniya Kondratyeva¹

¹ Semenov Institute of Chemical Physics, Kosygina str., 4, 119334 Moscow, Russia

a.rulev@chph.ras.ru

Lithium metal is the most desirable anode material for any lithium-based power sources such as all-solid-state batteries or Li-S batteries. While it is successfully utilized in non-rechargeable cells, in secondary batteries it faces several issues, which hinder its wide application. The most serious problem is non-uniform deposition of lithium upon charging, which leads to irreversible capacity loss and safety problems.

Some detailed observations of lithium deposits reveal that the problem known as “lithium dendrite growth” is in fact deeper and is governed by mechanisms other than usual dendrite growth. Instead, lithium forms thin

whiskers or needles [1] which tend to grow from the base or in between kinks [2]. The mechanism of such morphological instability remains unclear, but most observations highlight the importance of a passivation layer (SEI) on the surface of Li electrode and high atomic mobility within the electrode.

We have observed relatively smooth lithium electrodeposition for a prolonged period and the development of lithium whiskers. Basing on these observations we proposed a mechanism of morphology development and whisker growth. According to the proposed mechanism, lithium deposits under the SEI forming mechanical stress; this stress leads to transfer of atoms to inclined grain boundaries, where stress is released by uplifting of the topmost grain, which grants relatively smooth deposition without whisker growth. When the process is no longer possible, secondary nucleation occurs on the surface, and whiskers start to grow by the same mechanism via atomic transfer to the base.

The mechanism shows that smooth electrodeposition of lithium is possible, which was not shown in literature before. The proposed mechanism also highlights key points, which may be manipulated in order to achieve stable deposition of lithium. For example, we show that decreasing of grain size significantly extends the first stage of deposition which is smooth lithium deposition without whisker growth.

References:

1. Y. Li, Y. Li, A. Pei, K. Yan, Y. Sun, C.-L. Wu, L.-M. Joubert, R. Chin, A.L. Koh, Y. Yu, J. Perrino, B. Butz, S. Chu, Y. Cui // *Science* 2017, 358, 506–510
2. J. Steiger, G. Richter, M. Wenk, D. Kramer, R. Mönig, // *Electrochem Commun.* 2015, 50 11–14.

Influence of 3d-metal content on thermal stability of cathode materials for sodium-ion batteries

Samigullin R.R.¹, Drozhzhin O.A.^{1,2}, Antipov E.V.^{1,2}

¹ Moscow State University, Leninskie gory GSP-1, 119991 Moscow, Russia

² Skolkovo Institute of Science and Technology, Bolshoy Boulevard 30, bld. 1, 143026 Moscow, Russia

ruslan.samigullin@chemistry.msu.ru

Lithium-ion batteries (LIBs) exhibit the largest energy/mass ratio and energy/volume ratio among commercial types of batteries. These features, which are extremely useful from the point of view of the operability of portable devices, raise the question of the safety of using such an energy density. Sodium-ion batteries (SIBs) are considered as an alternative to LIBs capable of reducing the price per kilowatt-hour for large-scale applications. They use the same operational principles as LIBs, and the safety issues are even more pressing for SIBs since the average battery size is supposed to vary between several kilowatt-hours and megawatt-hours. It is known that electrochemical properties of cathode materials can be changed by varying their chemical composition. Thus, for sodium layered oxide $\text{NaNi}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, a change in the composition of 3d-metals leads to a change in the average working potential. Increasing manganese content in the layered oxide changes the character of the charge-discharge curve, a plateau appears at 2.25 V, corresponding to the $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ transition [1]. For a material with the NASICON-type structure $\text{Na}_{3+x}\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, increasing the manganese content leads to increasing of the average operating potential and allows to extract additional Na^+ ion with additional specific capacity [2]. We expect that a change in the chemical composition will also lead to a change in the thermal stability of materials in a charged form.

We have shown that increasing the manganese content of the layered oxide improves its safety under thermal abuse conditions, but for NASICON-type structure increasing the manganese content decrease its thermal stability.

This work was supported by the Russian Science Foundation (Grant 17-73-30006) and the Russian

References:

1. Kubota K., Kumakura S., Yoda Y., Kuroki K., Komaba S. Electrochemistry and Solid-State Chemistry of NaMeO_2 (Me = 3d Transition Metals) // *Adv. Energy Mater.* 2018. Vol. 8, № 17. P. 1–30.
2. Zakharkin M. V., Drozhzhin O.A., Ryazantsev S. V., Chernyshov D., Kirsanova M.A., Mikheev I. V., Pazhetnov E.M., Antipov E. V., Stevenson K.J. Electrochemical properties and evolution of the phase transformation behavior in the NASICON-type $\text{Na}_{3-x}\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) cathodes for Na-ion batteries // *J. Power Sources.* Elsevier B.V., 2020. Vol. 470, № February. P. 228231.

Comprehensive investigation of synthesis, crystal structure and electrochemistry of NASICON-related mixed sodium-lithium vanadium phosphates
 $\text{Na}_{3-x}\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

D.O. Semykina¹, O.A. Podgornova¹, N.V. Kosova¹

¹ Institute of Solid-State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Kutateladze 18, 630090 Novosibirsk, Russia

rezeпова_do@yahoo.com

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ are well-known electrode materials for lithium- and sodium-ion batteries. They possess NASICON-related crystal structures with the framework composed of $[\text{V}_2(\text{PO}_4)_3]$ units known as “lanterns”. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ can be obtained in two structural modifications: thermodynamically stable monoclinic ‘anti-NASICON’ form with the P21/n space group (S.G.) [1] and metastable rhombohedral NASICON one (*R*-3 S.G.) [2]. The latter is obtained by chemical ion-exchange [2] from NASICON-structured $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (*R*-3c S.G.), while conventional solid-state synthesis yields a monoclinic -phase. It was shown that $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ is suitable for electrochemical cycling in a Li cell, forming mixed Na/Li phase $\text{Na}_{3-x}\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as a result, with a structure being similar to that obtained by chemical ion exchange [3]. At the same time, despite the higher working potential (~3.8 V vs. Li^+/Li),

intercalation of Na^+ in $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ has not been studied yet. Mixed vanadium phosphates are of interest as new matrices for intercalation of alkaline ions.

In the current work, three methods to obtain $\text{Na}_{3-x}\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ were compared: direct mechanically assisted solid-state synthesis, chemical and electrochemical ion exchange starting from $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (P21/n S.G.) and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (R-3c S.G.). The bond valence site energy method (BVSE) showed the possibility of Na^+ diffusion in $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. As-prepared $\text{Na}_{3-x}\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy, and energy dispersive spectroscopy. Electrochemical properties, mechanism of (de)intercalation of alkaline ions, and diffusion coefficients were investigated by galvanostatic cycling, galvanostatic intermittent titration technique (GITT), operando XRD, electrochemical impedance spectroscopy, and cyclic voltammetry. It was shown that mechanically assisted solid-state synthesis does not allow obtaining single phase $\text{Na}_{3-x}\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. On the contrary, non-equilibrium chemical and electrochemical ion exchange approaches lead to formation of $\text{Na}_{3-x}\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ with $1 < x < 3$ via high-rate reactions. The structure of the $\text{Na}_{3-x}\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ samples obtained from $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ or $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ has differences. When prepared from $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, the structure changes from R-3c S.G. to R-3 S.G., while when starting from $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, the S.G. of mixed compositions preserves unchanged (P21/n). Reversible intercalation of alkaline ions in mixed Na/Li electrochemical half-cells was shown to proceed by a two-phase mechanism in both systems.

The work is supported by Russian Science Foundation, project 22-43-02028.

References:

1. Patoux, S.; Wurm, C.; Morcrette, M.; Rousse, G.; Masquelier, C. // *J. Power Sources* 2003, 278, 119–121.
2. Gaubicher, J.; Wurm, C.; Goward, G.; Masquelier, C.; Nazar, L. // *Chem. Mater.* 2000, 12, 3240.
3. Saravanan, K.; Kalaiselvi, N. // *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 13101–13105.

Исследование влияния разных составов и условий электрохимических испытаний на функциональные свойства Li-rich катодных материалов

Печень Л.С.¹, Махонина Е.В.¹, Медведева А.Е.¹, Политов Ю.А.¹, Румянцев А.М.², Коштял Ю.М.²

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Российская Федерация, 119991 Москва, Ленинский пр., 31

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Российская Федерация, 194021 Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26

lidia.s.maslennikova@gmail.com

Обогащенные литием (Li-rich) сложные оксиды переходных металлов на данный момент остаются одним из перспективных классов катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) [1, 2]. Их преимуществами перед промышленно используемыми являются прежде всего значительно большие значения емкости и энергии за счет сочетания катионной (переходные металлы) и анионной (кислород) редокс-активности в процессе заряда-разряда. Падение емкости и напряжения, связанные со сложностью структуры таких материалов и происходящими структурными изменениями в процессе циклирования, не позволяют в настоящее время применять их в промышленном масштабе.

Для того, чтобы улучшить электрохимические характеристики данного класса катодных материалов, прежде всего нужно понять природу структурных перестроек и найти способы подавления этих процессов. Варьирование состава по основным компонентам является одним из методов исследования структуры и свойств Li-rich материалов. В данной работе мы исследовали влияние разных соотношений $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Ni}+\text{Co})$ на морфологию, структуру и электрохимические показатели. Найден оптимальный состав с точки зрения конечных функциональных свойств катодных материалов. Исследован также вклад низких и высоких напряжений в деградацию материалов, для этого материалы были испытаны в трех различных диапазонах (2.5-4.7, 2.5-4.3 и 3.0-4.8 В). Сделаны выводы о процессах, происходящих во

время циклирования Li-rich материалов в разных диапазонах напряжений, и о необходимом окне напряжений для достижения высоких показателей емкости и энергии и стабильного циклирования. Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФ (20-13-00423). Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Список литературы:

1. Ji, X.; Xia, Q.; Xu, Y.; Feng, H.; Wang, P.; Tan, Q. // *JPS* 2021, 487, 229362.
2. Makhonina, E. V.; Pechen, L. S.; Medvedeva, A. E.; Politov, Yu. A.; Rumyantsev, A. M.; Koshtyal, Yu. M.; Volkov, V. V.; Goloveshkin, A. S.; Eremenko, I. L. // *Nanomaterials* 2022, 12, 156.

Влияние температуры синтеза тонких защитных пленок TiO_2 , полученных методом молекулярного наслаивания на электрохимические характеристики катодных материалов литий-ионной энергетики

Ольховский Денис Александрович^{1*}, Ежов И.С.¹, Иванова Д.А.¹, Максимов М.Ю.^{1}**

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, г. Санкт-Петербург, Россия

* Odl-ne@yandex.ru, ** maximspbstu@mail.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) в своей нынешней технологической реализации являются одними из лучших химических источников тока (ХИТ) по соотношению мощность/долговечность-компактность, из-за чего повышение их электрохимических характеристик является ежегодной конкурентно-приоритетной задачей науки и технологии. Перспективным методом повышения рабочих характеристик ЛИА является нанесение тонких функциональных покрытий на катодный материал или готовые катоды (электроды), при этом показано [1] улучшение таких характеристик как: циклический ресурс аккумуляторов, емкость при больших токах разряда, потенциал циклирования аккумулятора и др. На сегодняшний день существует множество методов

получения покрытий (золь-гель метод, химическое осаждение из газовой фазы, магнетронное распыление и т.д.), но среди их множества метод молекулярного наслаивания (МН) имеет ряд преимуществ: получение тонких покрытий толщиной вплоть до одного атомарного слоя, прецизионный контроль толщины, получаемых пленок, равномерность элементарного распределения в пленках, низкие температуры синтеза и возможность получения равномерного покрытия подложек со сложной геометрией и/или морфологией.

При получении защитных неорганических пленок методом МН в среднем используются температуры 200-300 °С. В данной работе показано влияние покрытия TiO_2 на электроды (катоды) NMC111 с ПВДФ, в качестве связующего вещества, при температурах синтеза покрытий от 140 до 250 °С. В рамках исследований было выявлено, что температура синтеза защитных покрытий на катодах напрямую влияет на энергоемкость электродов при повышенных токах разряда (удельная емкость покрытых катодом выше на 5% при токе их разряда 0,5С и на 19% – 1С). Также были получены данные о стабильности макетов в ходе электрохимического циклирования, которое показало возможность увеличения ресурса катодных материалов. Исследование выполнено Санкт-Петербургским политехническим университетом Петра Великого и поддержано в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Российской Федерации (Договор 075-15-2021-1333 от 30.09.2021).

References:

1. Koshtyal Yu.M., Olkhovskii D.A., Rumyantsev A.M., Maximov M.Yu. Coatings produced by atomic layer deposition for lithium-ion batteries' cathodes: application and advantages. Review // *Batteries* 2022 – in press.

Декорирование поверхности углеродных нанотрубок оксидом никеля с использованием метода атомно-слоевого осаждения для электрохимических применений

Ежов И.С.¹, Филатов Л.А.¹, Ольховский Д.А.¹, Чумак М.А.¹, Максимов М.Ю.¹

1 Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Политехническая ул., 29, 195251, Санкт-Петербург, Россия

iezhov1994@gmail.com

Покрытия, состоящие из организованных массивов углеродных нанотрубок (УНТ) декорированные оксидами различных металлов, представляют особый интерес для применения их в различных приборах и устройствах. В частности, покрытия, состоящие из УНТ/MeO могут активно применяться в качестве электродных материалов в литий-ионных аккумуляторах и суперконденсаторах. УНТ за счет своей высокой электрической проводимости и большой удельной площади поверхности представляют собой хороший пористый каркас для последующего декорирования оксидом металла, который в свою очередь может привести к увеличению емкости. Но важным аспектом для промышленного применения такого типа материалов является разработка технологии получения организованного массива УНТ с последующей возможностью модификации поверхности оксидами различных металлов методами тонкопленочной технологии. В данной работе рассмотрено получение УНТ за счет самосборки основанного на принципах их каталитического роста из газовой фазы с последующим нанесением функционального оксида (NiO) [1] методом атомно-слоевого осаждения (АСО). В самом начале методом АСО проводилось осаждение тонкой пленки NiO как катализатора для роста УНТ. Осаждение проводилось на установке R-150 (Picosun Oy) при температуре 250 °С и давлении 800–1200 Па. В качестве исходного металлсодержащего реагента использовался бис(циклопентадиенил) никеля, который помещался в контейнер из нержавеющей стали и нагревался до температуры 110 °С. В качестве окислителя использовался – озон. Материалом подложек являлся монокристаллический кремний (100). Было

установлено, что наиболее предпочтительная толщина для получения сплошного и однородного массива УНТ составляет 3.8 нм. Затем подложки с покрытием катализатора NiO загружались в реактор для химического осаждения из газовой фазы, в котором они выдерживались при температуре 740°C (300 Па) в течение 10 мин в рабочей среде, состоящей из аммиака и ацетилена. Разряд тока составлял 7.5 мА, при анодном напряжении 480 В. Модификация поверхности УНТ с помощью NiO проводилась при тех же условиях, что и при получении катализатора.

Исследования структуры, морфологии и химического состава были изучены с применением растровой электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Кристаллическая структура полученных образцов была исследована с помощью рентгенодифракционного анализа. Электрохимические свойства изучались, с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА).

Финансирование: Исследование выполнено Санкт-Петербургским политехническим университетом Петра Великого и поддержано в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Российской Федерации (Договор 075-15-2021-1333 от 30.09.2021).

Список литературы:

1. Koshtyal, Y.; Nazarov, D.; Ezhov, I.; Mitrofanov, I.; Kim, A.; Rymyantsev, A.; Lyutakov, O.; Popovich, A.; Maximov, M. // *Coatings* 2019, 9, 16.

Novel vanadium phosphate-based cathode materials for sodium-ion batteries

Shraer S.D.¹, Fedotov S.S.¹, Trussov I.A.¹, Luchinin N.D.¹, Nikitina V.A.^{1,2}, Abakumov A.M.¹, Antipov E.V.^{1,2}

¹ Skoltech Center for Energy Science and Technology, Skolkovo Institute of Science and Technology, Bolshoy Boulevard 30, bld. 1, 121205 Moscow, Russia

² Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russian Federation

s.shraer@skoltech.ru

The invention of metal ion-type batteries has entirely changed the global attitude to rechargeable power sources. Today among three main alkali metals the focus of research works is intensively shifting from lithium towards sodium due to its resources' abundance and accessibility. The crucial part is to find a suitable cathode material which is mainly responsible for energy density. Polyanionic compounds are recognized as a very promising class of materials because of the two or three dimensional robust structures which possess good stability. Noteworthy, a huge recognition is given to vanadium-based phosphates within last decades mainly due to a number of stable oxidation states and wide opportunities for crystal chemistry design.

The purpose of this work is to synthesize and investigate electrochemical properties of the group of compounds with a general formula of NaVPO_4X ($\text{X} = \text{F}, \text{O}$) having an appealing KTiOPO_4 -type structure [1] and positioned as high-energy and high-power cathode materials for sodium-ion batteries due to a number of prerequisites, such as high theoretical specific capacity and expected working potential.

A group of materials NaVPO_4X ($\text{X} = \text{F}$ [2], O) was obtained via facile two-step ion-exchange approach. For this, hydrothermally synthesized $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{O}$) were chosen as precursors [3]. Synchrotron X-ray diffraction patterns collected for single-phase samples were fully indexed in the $Pna2^1$ space group with a subsequent crystal structure refinement using the Rietveld method in GSAS-II package. According to the results of infrared spectroscopy (FTIR) neither residual NH_4^+ nor OH-group modes, considered as possible evidence of vanadyl bond hydration, are detected. For electrochemical properties study, the composite materials $\text{NaVPO}_4\text{X}\backslash\text{C}$ (X

= F, O) were synthesized in a different way depending on vanadium oxidation state, polyacrylonitrile (PAN) being a carbon source. When tested in swagelok and coin-type cells the materials demonstrate decent characteristics delivering up to 136 mAh/g of specific capacity at 0.1C rate with a working potential close to 4.0 V, setting a new benchmark of energy density for polyanionic cathode materials in sodium-based batteries.

The details of synthesis approaches used, all data analysis and discussion of current results will be presented in the oral report.

This work is supported by Russian Science Foundation (RSF grant # 20-73-10248)

References:

1. Fedotov, S.S.; Samarin, A.S.; Antipov E.V // *J. Power Sources* 2020, 480, 228840.
2. Shraer, S.D.; Luchinin, N.D. et al // *Nat. Commun.* 2022, 13, 4097.
3. Dembitskiy, A.D.; Aksyonov, D.A. et al // *Solid State Ionics* 2022, 374, 115810.

Investigation of capacity changes in ncm–graphene oxide composite

Vladislav Chernyavsky¹, Maximov Maxim¹

¹ Peter the Great St.Petersburg Polytechnic University Polytechnicheskaya st., 29, 195251, St.Petersbur, Russia

vlad.djxdr@gmail.com

Graphene-like materials has excellent conductivity, which is why it is often used as a conductive additive in cathodes, as well as to create composites graphene - cathode material. In our work, we used commercially available graphene oxide to create a composite with NCM 111. The characterization of the initial graphene oxide was carried out using Raman spectroscopy, XRD and XPS. The following synthesis technique was used: 150 mg of graphene oxide was dissolved in 75 ml of isopropyl alcohol during ultrasound treatment for 2 hours. Then NCM111 was added to the resulting solution in a mass ratio to GO 95:5 and stirred in a magnetic stirrer for 4 hours at a temperature

Electrochemical properties and structural transformations in $\text{O}_3\text{-NaFe}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ as cathode materials for Na-ion batteries

of 50°C, followed by exposure at 90°C for 12 hours. For preparation of the electrode, the previously obtained active mass was mixed with PVDF binder and carbon black in a ratio of 92:3:5, using N-methylpyrrolidone as a solvent. Electrodes were tested in lithium half-cells. A cyclic charge/discharge was carried out in the voltage range of 4.2-2.5 V at a current density of 0.1C and 0.05C.

It was investigated that the discharge capacity decreases and reaches a minimum on cycle 5. Then, it begins to increase and after the 20th cycle reaches values higher than on the first cycle. Compared to pure NCM (the capacity of which is 140 mAh/ g), NCM-GO reaches same level after 35th cycle. After 100 cycles capacity becomes 5% higher compared to first cycle. The same effect was observed for mid-voltage too.

Funding: This research was done by Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University and supported under the strategic academic leadership program "Priority 2030"; of the Russian Federation (Agreement 075-15-2021-1333 dated 30.09.2021).

[V.A. Shevchenko](#)^{1,2}, [O.A. Drozhzhin](#)^{1,2}, [I. S. Glazkova](#)¹, [O.V. Kenobi](#)¹, [A.V. Sobolev](#)¹, [I.A. Presniakov](#)¹, [I. Skvortsova](#)², [A.M. Abakumov](#)², [E.V. Antipov](#)^{1,2}

¹ Department of Chemistry, Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

² Center for Electrochemical Energy Storage, Skolkovo Institute of Science and Technology, Nobel Str. 3, 143026 Moscow, Russia

shev110195@rambler.ru

Li-ion battery is the most efficient technology for electrochemical energy storage. However, there are many research devoted to development of sodium-ion batteries due to large abundance and low cost of sodium compared with lithium. O3-type $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (111NFM) and related compositions are promising cathode materials for Na-ion batteries due to the high potential of $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ -couple and suppression of iron cations migration at desodiated state. $\text{NaFe}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$

solid solution materials can deliver 130 mAh/g of reversible capacity in a voltage range of 2–4 V versus Na⁺/Na, yet it shows very smooth charge/discharge curves with no significant voltage hysteresis, which may be attributed to stable electrochemical behavior [1]. O₃NaFe_{1-x-y}Ni_xMn_yO₂ (111NFM, 121NFM, 112NFM and 211NFM) materials were synthesized by co-precipitation method followed by annealing of Fe_{1-x-y}Ni_xMn_yCO₃ and Na₂CO₃ precursors. Electrodes demonstrate 120-130 mAh/g of reversible capacity (fig.1). Features of Ni^{2+/3+/4+} and Fe^{3+/4+} redox process during charge-discharge were studied by means of operando X-ray diffraction, X-ray absorption and low temperature Mössbauer spectroscopy.

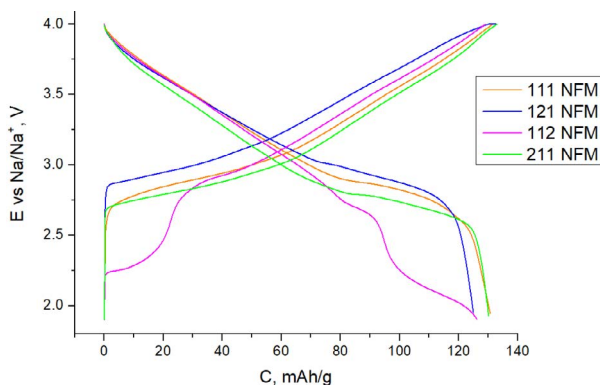


Fig. 1: Charge-discharge curves of
 $\text{NaNi}_{0.33}\text{Fe}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ (NFM 111),
 $\text{NaNi}_{0.25}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ (NFM 121),
 $\text{NaNi}_{0.25}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ (NFM 112),
 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ (NFM 211) cathode materials

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 17-73-30006).

References:

1. Yabuuchi, N.; Yano, M.; Yoshida, H.; Kuze, S; Komaba, S. // *J. Electrochem. Soc.* 2013, 160, A3131–A3137.

Изучение
проводящих свойств
 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ –
твердого
электролита для
твердотельных
натрий-ионных
аккумуляторов

Шиндров А.А., Косова Н.В.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск, 630090

A.Shindrov@yandex.ru

На сегодняшний день большое внимание уделяется твердотельным металл-ионным аккумуляторам, поскольку замена обычных жидких электролитов твердыми неорганическими электролитами существенно повышает безопасность и надежность таких аккумуляторов. Помимо твердотельных литий-ионных аккумуляторов особый интерес представляют твердотельные натрий-ионные аккумуляторы, благодаря своей низкой себестоимости за счет широкой распространенности соединений натрия в природе и доступности сырья. $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSP) является одним из наиболее перспективных твердых электролитов благодаря высокой ионной проводимости ($\sim 10^{-4} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$) [1] и химической устойчивости к кислороду воздуха и влаге [2]. Модифицирование NZSP путем допирования или введения легкоплавких добавок позволяет добиться увеличения его ионной проводимости до $4,0\cdot 10^{-3} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ [3] и $1,72\cdot 10^{-3} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ [4] соответственно. В настоящей работе нами разработан простой механически стимулированный твердофазный способ получения NZSP, позволяющий достичь значения ионной проводимости $1,3\cdot 10^{-3} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ путем повышения дисперсности и создания аморфизованного поверхностного слоя. Стабильность NZSP была оценена методом гальваностатического циклирования в симметричной натриевой ячейке. Исходя из зависимости напряжения от времени, значение поляризации составляет 9 мВ при плотности тока $0,1 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$ и практически не изменяется на протяжении 200 часов. Высокая плотность спеченных таблеток NZSP ($\sim 3,0 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) и низкая электронная проводимость ($4,9\cdot 10^{-9} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$) являются препятствием для роста натриевых дендритов, что подтверждается данными по определению числа переноса ионов натрия в ходе

циклирования ($t_{Na^+} = 0,99$). Ионная проводимость, полученная при измерении на постоянном токе (DC) и из расчета профиля напряжения, равна $1,13 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ и $1,09 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, что приблизительно соответствует проводимости на переменном токе (AC) - $1,30 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Таким образом, разработанный метод позволяет получать NZSP с характеристиками, которые соответствуют мировому уровню.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 22-43-02028).

Литература:

1. Ruana, Y.; Guo, F.; Liu, J.; Song, S.; Jiang, N.; Cheng, B. // *Ceram. Int.* 2019, 45, 1770–1776.
2. Mauvy, F.; Siebert, E.; Fabry, P. // *Talanta* 1999, 8, 293–303.
3. Zhao, Y.; Wang, C.; Dai, Y.; Jin, H. // *Nano Energy* 2021, 88, 8–14.
4. Wang, C.; Gao, J.; Gao, X.; Zhao, Y. // *Cell Reports Phys. Sci.* 2021, 2, 100478.

04

**Стендовые
доклады**

Cyclometalated Ruthenium Complexes as Redox Mediators for Li–O₂ batteries

Isaev V.V.^{1,2}, Golovnenkova E.K.¹, Lavrova M.A.¹, Itkis D.M.², Yashina L.V.^{1,2}

¹ Lomonosov MSU, Leninskie gory GSP-1, 119991 Moscow, Russia

² Semenov FRCCP RAS, Kosygina 4, 119991 Moscow, Russia

v.isaev@chph.ras.ru

A huge drawback of promising aprotic Li–O₂ batteries arises from insulating nature of the main discharge product – Li₂O₂, which deposits on cathode surface and needs to be decomposed upon charge. However, the oxidation of solid lithium peroxide is hindered, which leads to high overvoltage, poor cycling efficiency and early cell death. One of possible solutions may be addition of redox-mediators (RM) – soluble catalysts that act as charge carriers changing electrochemical Li₂O₂ oxidation to chemical reaction. Number of compounds were introduced in the literature for the role of RM including inorganic salts, organic compounds and various d-metal based complexes [1]. Herein, we introduce novel Ru-based cyclometalated complexes as candidates for the role of Li–O₂ RM of charge. A series of complexes with general formula [Ru(dmdcbpy)₂L]PF₆ were obtained, where L = 1-phenyl-2-aryl-benzimidazole with -H, -NMe₂, -CH₃, -CN, and -CF₃ substitutes in 2-aryl ring, dmdcbpy - 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine dimethyl ether. These complexes are believed to be cyclometalated proven by ¹H NMR and X-Ray crystallography. [2]

Key criteria for RM are its redox potential (it has to be greater than 3.0 V to oxidize Li₂O₂), large diffusion coefficient (to maintain suitable charge rate) and stability in Li–O₂ operational potential range. These parameters were determined by cyclic voltammetry in 0.1 M TBAP in DMSO under Ar and O₂ atmosphere. The potentials of all the complexes were in desired range and well-correlated to substituent donicity (E–NMe₂ < E–H < E–CH₃ < E–CN < E–CF₃). Besides, their diffusion coefficients determined by Randles-Sevchik equation were close to ones of other reported RMs. Some of complexes revealed parasitic reactions that were proved to be caused by redox processes in their ligands. Complexes without side reactions showed stable behavior for more than

100 CV cycles in both Ar and O₂ conditions and were investigated as RM in model Li-O₂ cells. They showed noticeable decrease in charge overvoltage up to 0.4 V and prolonged cycle life, moreover, the charge potential is in good agreement with the redox potential of used RMs. The discharge product morphology is not affected by RM addition and no sign of side products as LiOH or Li₂CO₃ was observed in XRD *post mortem* analysis. Thus, a number of stable Ru-based complexes that act as RM for Li-O₂ battery are obtained. Furthermore, their redox potential may be tuned by substituent in imidazolium ligand.

References:

1. Park, J.-B., Lee, S. H., Jung, H.-G., Aurbach, D. & Sun, Y.-K. // *Advanced Materials* 2017, 30, 1704162–13.
2. Lavrova, M. A., Mishurinskiy, S. A., Smirnov, D. E., Kalle, P., Krivogina, E. V., Kozyukhin, S. A., ... & Bezzubov, S. I. // *Dalton Transactions* 2020, 49(46), 16935-16945.

Повышение стабильности анодов на основе НК Ge за счет добавки винилкарбоната в электролит при обратимом внедрении лития и натрия

Кудряшова Ю.О.¹, Гаврилин И.М.^{1,2}, Кулова Т.Л.¹, Скундин А.М.¹

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект д. 31 к. 4, 119071, г. Москва, Россия

² Национальный исследовательский университет «МИЭТ», пл. Шокина 1, г. Москва, г. Зеленоград, Россия

yulia.kudryashova@mail.ru

После многочисленных исследований была установлена главная проблема деградации литий- и натрий-ионных аккумуляторов с электролитами на основе пропиленкарбоната (ПК) – большая необратимая емкость, связанная с дефектностью SEI. Успешным решением данной проблемы стала добавка винилкарбоната (ВК), которая позволила добиться снижения необратимой емкости и повышения стабильности при циклировании отрицательных электродов на основе

нитевидных нанокристаллов германия (ННК Ge), синтезированных как описано в [1], в растворах 1 М LiClO₄ в смеси ПК-диметоксиэтан (ДМЭ) (7:3) с 2 мас.% ВК и 1 М NaClO₄ в смеси этиленкарбонат (ЭК)-ПК (1:1) с 2 мас.% ВК для литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов, соответственно. Необратимая емкость в литийсодержащем электролите без добавки ВК составила около 1900 мАч/г, добавка 2 % ВК к электролиту привела к снижению необратимой емкости до 360 мАч/г. Кроме того, обратимая (анодная) емкость ННК Ge в электролите с добавкой ВК составила около 1500 мАч/г, а в электролите без добавок не превышала 1000 мАч/г. Необратимая емкость на первом цикле нитевидных наноструктур германия в натрийсодержащем электролите, составила 75 и 21.5 мАч/г в электролите без добавки винилкарбоната и с добавкой винилкарбоната, соответственно.

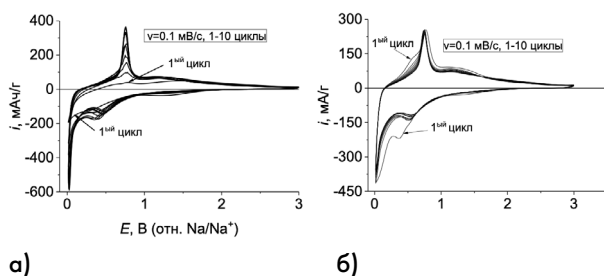


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы ННК Ge в натрийсодержащем электролите без добавки (а) и с добавкой 2 % винилкарбоната (б). Скорость развертки потенциала и номера циклов указаны на рисунках

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 20-79-10312).

Список литературы:

1. I. M. Gavrilin, V. A. Smolyaninov, A. A. Dronov, S. A. Gavrilov, A. Yu. Trifonov, T. L. Kulova, A. A. Kuz'mina, and A. M. Skundin. Study of the Process of Reversible Insertion of Lithium into Nanostructured Materials Based on Germanium. // *Russ. J. Electrochem.* 2018. 54. 907–912.

**Разработка
новой методики
синтеза катодных
материалов
со структурой
оливина LiMPO_4
($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) из
натрийсодержащих
прекурсоров и
исследование их
электрохимических
свойств**

Курашкина А.А.¹, Дрожжин О.А.^{1,2}, Алексеева А.М.¹,
Антипов Е.В.^{1,2}

¹ Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова, химический факультет, мкр. Ленинские
горы, д.1, стр.3, г. Москва, Россия.

² Сколковский институт науки и технологии, ул. Нобеля,
3, Москва, Россия.

anna.kurashkina@chemistry.msu.ru

Литий-ионные аккумуляторы являются наиболее эффективными электрохимическими источниками тока. В настоящее время в качестве катодного материала используются слоистые оксиды и их производные, литий-марганцевая шпинель и сложный фосфат железа-лития со структурой оливина LiFePO_4 [1]. LiFePO_4 безопасен с точки зрения экологии, а также экономически выгоднее слоистых оксидных катодов, т.к. не содержит токсичного и дорогого кобальта. Кроме того, материал является безопасным за счет прочного связывания кислорода в фосфатные группы. Замена железа на марганец и получение изоструктурного LiMnPO_4 позволяет увеличить рабочий потенциал до 4.1 В отн. Li/Li^+ , что обуславливает существенное повышение энергоемкости материала. Гидротермальный/ сольватермальный метод синтеза стал основным методом получения материалов со структурой оливина в лабораторных условиях, позволяя достигать электрохимических характеристик, близких к теоретическому значению. Наиболее популярная схема синтеза заключается в смешивании LiOH , H_3PO_4 и FeSO_4 в различной последовательности по следующему уравнению:



Остающиеся в растворе два катиона лития на формульную единицу значительно удорожают процесс производства материалов, поэтому крайне актуальной является проблема понижения соотношения $\text{Li}:\text{M}$ ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) в методике сольватермального синтеза оливина и его производных. В ходе исследований, проведенных нашей группой, было выдвинуто

предположение о том, что «лишние» катионы лития могут быть заменены на катионы натрия.

Для доказательства данной гипотезы была проведена серия сольвотермальных синтезов LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) с различным соотношением LiOH и NaOH в реакционной смеси. В результате были получены однофазные образцы состава LiMPO_4 со структурой оливина, которые были охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, мессбауэровской спектроскопии. Электрохимические характеристики полученных материалов, исследованные методом гальваностатического циклирования, демонстрируют характеристики, сопоставимые с коммерческими, что в будущем позволит использовать данную методику синтеза. Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-73-10078.

Литература:

1. Armand M., Axmann P., Bresser D., Copley M., Edström K., Ekberg C., Guyomard D., Lestriez B., Novak P., Petranikova M., et al. // *J. Power Sources* 2020, 479, 228708.

Исследование низкотемпе- ратурных свойств электролитных систем для металл-ионных аккумуляторов

Луценко Д.С.¹, Дрожжин О.А.^{1,2}, Антипов Е.В.^{1,2}

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Химический факультет, 119991 Москва, Россия

² Сколковский институт науки и технологий, Большой бульвар д.30, стр.1, Москва, 121205, Россия

lutsenkods161@yandex.ru

Температурный диапазон работы большинства металл-ионных аккумуляторов находится в интервале от -20°C до $+60^\circ\text{C}$, причем для наиболее распространенных LIB оптимальным считается от $+15^\circ\text{C}$ до $+35^\circ\text{C}$ [1]. Однако для России, ввиду географического расположения страны, особое значение имеет задача производства таких устройств, стабильно работающих при температурах ниже

-20°C. А в связи с активным изучением и развитием технологий создания натрий-ионных аккумуляторов эта проблема становится крайне актуальной и для них. Известно, что состав растворителя в электролитной системе сильно влияет на низкотемпературные характеристики металл-ионных аккумуляторов [2]. В данной работе проводилось исследование свойств двухкомпонентных систем растворителей: EC:DEC, EC:DME, EC:DMC (температура плавления чистых компонентов возрастает в ряду: DEC<DME<DMC<EC); а также растворов в них соли NaPF₆ различной концентрации.

Методом дифференциального термоанализа было установлено, что 1М растворы NaPF₆ в EC:DEC, EC:DME, EC:DMC с соотношением растворителей по объему 1:1 начинают затвердевать при температурах -8±1°C, -13±1°C, -21±1°C соответственно. Однако затем в сравнительно большом температурном интервале остаются в состоянии «мокрого снега», подобное наблюдалось в работе [3] у 0,8М NaPF₆ в EC:DEC = 2:3 с 2% FEC. Сопоставляя данные, полученные методами ДСК и спектроскопии электрохимического импеданса двухэлектродных ячеек при температурах +20°C...-40°C, было показано, что существенное изменение удельной электропроводности происходит только после достижения температуры, соответствующей активному переходу соли в твердую фазу. Для систем с концентрацией соли 1М при температурах ниже -25°C величины удельной электропроводности всех образцов оказались близки, а на интервале -25°C...0°C лучшие значения демонстрирует 1М раствор NaPF₆ в смеси EC:DMC.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 17-73-30006-П)

Список литературы:

1. Pesaran, A.; Santhanagopalan, S; Kim G.H. // *NREL «Proceedings of the 30th International Battery Seminar»* 2013, 20.
2. Smart M.C.; Ratnakumar B.V.; Surampudi S. // *J. Electrochem. Soc.* 1999, 146, 486–492.
3. Che H.; Yang X.; Yu Y.; Pan C.; Wang H. et.al. // *Green Energy & Environment* 2021, 6, 2, 212–219.

Восстановление ёмкости литий-ионных аккумуляторов при помощи замены электролита

Кузовчиков Сергей¹, Вадим Зефиоров², Даниил Иткис³

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы д. 1, стр. 3, 119992, Москва, Россия

² МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы д. 1, стр. 2, 119992, Москва, Россия

³ ФИЦ ХФ РАН, ул. Косыгина, 4, 119991, Москва, Россия

s.kuzovchikov@chph.ras.ru

Литий-ионные аккумуляторы, благодаря своей высокой ёмкости, рабочему потенциалу и большому времени службы находят применение в портативных электронных устройствах. Согласно прогнозам, ожидается рост их объёмов производства в 10 раз к 2030 году благодаря широкому распространению электромобилей [1]. В связи с этим пропорционально будет увеличиваться и количество отработанных литий-ионных аккумуляторов, которые без подходящей утилизации могут причинять огромный вред окружающей среде. Для переработки литий-ионных аккумуляторов используют в основном гидро- и пирометаллургические методы, при которых электродные материалы и компоненты электролита разрушаются [2].

Для сохранения электролита применяют жидкостную и сверхкритическую экстракцию, которая позволяет получать и разделять его основные компоненты (LiPF_6 , органические карбонаты) [3, 4]. Также можно использовать деградированные аккумуляторы для маломощных и не требовательных к удельной ёмкости областях (например, стационарных накопителях энергии), но такое использование также не бесконечно откладывает проблему утилизации, и увеличивает риск термического разгона и возгорания аккумуляторов [5]. Также с циклированием скорость падения ёмкости растёт, что связано с осаждением лития на аноде и деградацией электролита [6]. Мы адаптировали методы сверхкритической и жидкостной экстракции для вымывания электролита, и использовали их для замены электролита в состаренных литий-ионных аккумуляторах. В результате такой замены удалось добиться роста ёмкости в среднем на 150% при жидкостной

промывке, на 85% при сверхкритической промывке для сильно состаренных аккумуляторов с 20-40% от начальной ёмкости. Также при помощи электронной микроскопии и рентгеновской дифракции показано, что вымывание электролита не влияет на структуру электродных материалов и их электрохимические свойства.

Список литературы:

1. Thompson, D. L.; Hartley, J. M.; Lambert, S. M.; Shiref, M.; Harper, G. D. J.; Kendrick, E.; Anderson, P.; Ryder, K. S.; Gaines, L.; Abbott, A. P. // *Green Chemistry*, 2020, 22, 7585-7603.
2. Zhou, L.-F.; Yang, D.; Du, T.; Gong, H.; Luo, W.-B. // *Front Chem*, 2020, 8, 578044
3. Liu, Y.; Mu, D.; Zheng, R.; Dai, C. // *Rsc Adv*, 2014, 4, 54525–54531
4. Grützke, M.; Mönnighoff, X.; Horsthemke, F.; Kraft, V.; Winter, M.; Nowak, S. // *Rsc Adv*, 2015, 5, 43209-43217
5. Xiong, R.; Pan, Y.; Shen, W.; Li, H.; Sun, F. // *Renew Sustain Energy Rev*, 2020, 131, 110048
6. Han, X.; Lu, L.; Zheng, Y.; Feng, X.; Li, Z.; Li, J.; Ouyang, M. // *Etransportation* 2019, 1, 100005

Электрохимические исследования титаната лития, допированного неодимом

[Кузьмина А.А.¹](#), [Кулова Т.Л.¹](#), [Корнев П.В.²](#), [Кошель Е.С.³](#)

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, корп. 4, 119071, Москва, Россия

² ОАО «Красноярский завод цветных металлов им. В.Н. Гулидова», Транспортный проезд, д. 1, г. 660123, Красноярск, Россия

³ Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Ленинский просп., 31, 119991, Москва, Россия

nyurka_92@mail.ru

Известно, что допированный титанат лития способен обратимо циклироваться в интервале потенциалов от 3 до 0.01 В, и эта способность зависит как от природы допанта, так и от уровня допирования.

В настоящей работе исследованы образцы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, допированные Nd в количестве от 0.5 до 2.0%. В гальваностатических опытах при малой плотности тока заметна деградация при циклировании даже на первых пяти циклах. Характерно, что при этом, по мере циклирования уменьшается количество электричества в двухфазной области, а количество электричества в диапазоне потенциалов от 0.01 до 1.55 В. С увеличением плотности тока циклирования характер гальваностатических кривых изменяется: практически исчезает деградация при циклировании на первых циклах. Также с ростом плотности тока уменьшается ёмкость как в катодном, так и в анодном полуциклах, а общая необратимая ёмкость при всех плотностях тока более 100 мА/г становится ничтожной (рис. 1).

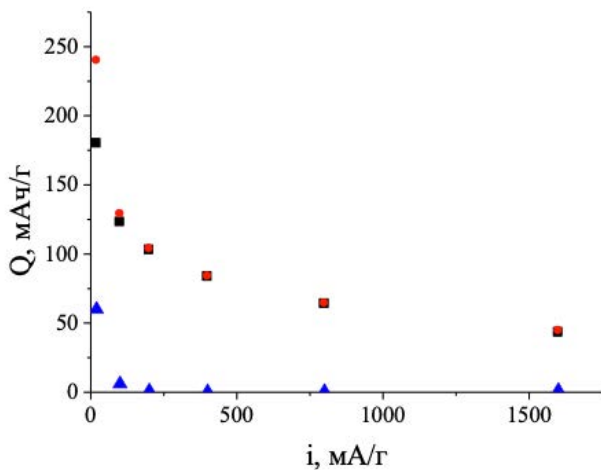


Рис. 1. Изменение катодной (кружки), анодной (квадраты) и необратимой (треугольники) ёмкости Q с ростом плотности тока i .

Установлено, что образцы с содержанием неодима 0.5–1.5% способны к обратимому циклированию в диапазоне потенциалов от 0.01 до 3 В (относительно литиевого электрода), причём наибольшей ёмкостью обладают образцы с содержанием неодима 0.5 и 1.0%.

Manufacturing and assessing the lifetime RuO₂/TiO₂/Ti electrode for hydrogen-bromate flow battery

Kartashova N.V.^{1,2}, Pustovalova A.A.¹, Roschupkina D.A.¹, Konev D.V.^{1,3,4}, Antipov A.E.^{1,2}, Vorotyntsev M.A.^{1,2,3,4}

¹ Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya square, 9 125047 Moscow, Russia

² Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory GSP-1, 119991 Moscow, Russia

³ Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Ac. Semenov Avenue 1, 142432 Moscow region, Chernogolovka, Russia

⁴ Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Leninsky prospect, 31 119071 Moscow, Russia

kartashova9natali@gmail.com

A topical task for modern energy is the search and study of new materials and processes that underlie chemical current sources. One of such promising technology is a hydrogen-bromate battery, on the anode during the discharge of the membrane-electrode assembly (MEA) the hydrogen oxidation reaction occurs and on the cathode the reduction of the bromate-ion in an acidic medium reacts by the EC'' mechanism, where the redox-couple is bromine/bromide performs a mediator function, while the reaction proceeds at a high rate and with a relatively small overvoltage [1]. When charging of hydrogen-bromate battery, hydrogen is released on the negative electrode and on the positive electrode bromate is generated from bromide at sufficiently high potentials that have a destructive effect on the electrode material. As it's shown in [2], the current efficiency of the bromide electrooxidation reaction was optimized, but this reaction was not considered as part of an energy-storing cycle. Thus, the purpose of this work is to manufacture and evaluate the lifetime of the RuO₂/TiO₂/Ti electrode for a hydrogen-bromate battery. The morphology, phase and elemental composition of the RuO₂/TiO₂/Ti electrode were studied using scanning electron microscopy, Raman spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. Accelerated aging of the material surface was tested, which indicates the potential possibility of increasing the positive electrode lifetime in the composition of the hydrogen-bromate flow battery. Acknowledgment: The work was financially supported by the Russian Science Foundation, project №21-73-30029.

A new potassium ion conductor with KTiOPO₄-type structure for solid-state potassium batteries

References:

1. Modestov A.D., Konev D.V., Tripachev O.V., Antipov A.E., Tolmachev Y.V., Vorotyntsev M.A. // *Energy Technol.* 2018, V. 6, P. 242-245.
2. Grgur B.N. // *J. Electrochem. Soc.*, 2019, V. 166, E50-E61.

[Sergey Marshenya](#)¹, [Stanislav S. Fedotov](#)¹, [Evgeny V. Antipov](#)²

¹ Center for Energy Science and Technology, Skoltech, Bolshoy Boulevard 30, bld. 1, 121205, Moscow, Russia

² Chemistry Department, Moscow State University, Leninskie gory GSP-1, 119991 Moscow, Russia

Sergey.Marshenya@skoltech.ru

The ever-growing demand for energy storage forces scientists and engineers to develop cheap, safe, and environmentally friendly technologies. Solid-state batteries (SSB) are considered as a one of the most promising ways of further development in the electrochemical energy storage. Replacing flammable organic electrolyte by a thin film of inorganic ceramic allows to make batteries absolutely safe. In such a technology, the solid electrolyte becomes one of the most important parts of the battery, so, discovering new families of solid conductors is a key for a successful application of the SSB. Moreover, this technology may be implemented in all types of metal-ion batteries. Made of abundant elements, potassium-ion batteries (PIB) have attracted much attention as a large scale electrochemical storage device, therefore, a significant increase of the safety is an important step for commercialization of PIB. Today, a typical potassium ion conductor operates at elevated temperatures. For example, potassium β'' -Al₂O₃ (K-BASE) shows sufficient values of conductivity and good wettability of potassium only at 150°C. Other inorganic materials suffer from either low ionic conductivity or narrow electrochemical stability window [1]. Therefore, new materials with high values of potassium ion conductivity and good stability under operation conditions are widely sought. In previous decade, KTiOPO₄ (KTP)-structured materials received much attention as electrodes

for PIBs [2]. Unfortunately, previously discovered materials have 1D diffusional pathway, so, its application as a solid electrolyte is difficult [3]. Nevertheless, increasing unit cell parameters may lead to the 3D diffusion of potassium in the KTP–framework.

In this work, scandium-based KScPO_4F adopting the KTP structure was synthesized via a hydrothermal route. The unit cell parameters of obtained material are significantly higher than those for Ga- or transition metal-based counterparts ($Pna21$, $a = 12.2267(2) \text{ \AA}$, $b = 6.5464(1) \text{ \AA}$, $c = 11.0249(2) \text{ \AA}$, $V = 954.6 \text{ \AA}^3$). The BVEL method shows that activation energies of potassium ion migration are 0.89 eV along the a and b axes, and 0.25 eV along the c one rendering KScPO_4F the only KTP-structured material with a 3D potassium-ion diffusion, such that low values of activation energies allow us to expect a high ionic conductivity.

In this presentation, synthesis aspects, structural features and its correlation to transport properties of firstly synthesized KScPO_4F material will be described.

This work was supported by Russian Foundation for Basic Research (21-53-12039).

References:

1. Zhou, M.; Bai, P.; Ji, X.; Yang, J.; Wang, C.; Xu, Y. // *Advanced Materials* 2021, 33, 1–22.
2. Fedotov, S. S.; Samarin, A. Sh.; Antipov, E. V. // *J. Power Sources* 2020, 480, 228840.
3. Lian, R.; Dashuai, W.; Ming, X.; Zhang, R.; Wei, Y.; Feng, J.; Menga, X.; Chen, G. // *Journal of Materials Chemistry A* 2018, 6, 16228.

Optimization of the Synthesis and Properties of a LAGP Solid Electrolyte

[Viktor.A.Markov¹](#), [M.Y. Maximov¹](#)

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
195251, St.Peterburg , Russia

Markov.va@spbstu.ru

One of the most pressing issues for lithium-ion batteries is improving their safety. The transition to fully solid state lithium-ion batteries will increase their safety, as well as expand the range of operating parameters of operation

and increase energy intensity in case of a metal lithium anode.

Among oxide systems, one of the most promising candidates for the role of a solid electrolyte is polycrystalline structures of the NASICON type. Among the systems with this type of structure $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) and $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) are the most preferable [1], [2]. According to the Scopus database, the number of publications devoted to these systems continues to grow.

The main problems in these systems are high temperature and synthesis time when the material is obtained by melting components in a crucible, as well as a high grain boundary resistance. In the paper [3] for the LATP system obtained by the mechanochemical method, it was shown that doping with tellurium increases the lithium-ion conductivity and leads to a decrease in the activation energy. For the LAGP system, no such data were found in the literature.

The study describes a method for obtaining a bulk polycrystalline material of the LAGP type at a temperature of 1270°C (against 1350°C in the traditional way), the effect of introducing tellurium into the LAGP system on the diffusion properties of lithium ions, phase composition and electrochemical stability is studied.

Funding: This research was done by Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University and supported under the strategic academic leadership program 'Priority 2030' of the Russian Federation (Agreement 075-15-2021-1333 dated 30.09.2021).

References:

1. A. Manthiram, X. Yu, and S. Wang // Nature Reviews Materials, vol. 2, no. 4.
2. G. Yang et al. // Applied Sciences 2020, 10, 14, Jul. 2020.
3. Q. Wang et al. // Electrochimica Acta, 399, 139367.

Электрохимические характеристики – MnO_2 , покрытого проводящим полимером, в составе катодных материалов цинк-ионных аккумуляторов

Каменский М.А.¹, Елисеева С.Н.¹, Кондратьев В.В.¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9, 199034, Санкт-Петербург, Россия

kamenskymisha@yandex.ru

Несмотря на широкое применение литий-ионных аккумуляторов, остаются важными и актуальными проблемы высокой стоимости таких аккумуляторов, ограниченности запасов лития и пожароопасности вследствие использования легковоспламеняющихся органических электролитов. Альтернативой являются мультивалентные металл-ионные аккумуляторы, среди которых можно выделить водные цинк-ионные системы ввиду высокой гравиметрической и объемной емкости цинкового анода, низкого потенциала редокс-перехода (-0.76В), использования водных электролитов и низкой стоимости.

Для цинк-ионных аккумуляторов активно исследуются катодные материалы на основе диоксида марганца ввиду достаточно высокого потенциала редокс-перехода (≈ 1.4 В отн. Zn/Zn^{2+}), низкой стоимости и малой токсичности. Отдельно можно выделить кристаллическую модификацию слоистого оксида марганца со структурой бирнессита ($\delta\text{-MnO}_2$) с большим межслоевым расстоянием ($\approx 7 \text{ \AA}$), что облегчает диффузию ионов цинка в кристаллическую решетку материала. Однако к недостаткам оксида марганца относятся низкая ионная проводимость ($\approx 10^{-6} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$) и возможность растворения марганца в ходе циклирования. Одним из способов улучшить функциональные свойства катода и снизить долю побочной реакции растворения является создание тонкослойных покрытий на поверхности электрода или активного материала, в том числе на основе проводящих полимеров.

В данной работе были исследованы два подхода к модификации катодных материалов на основе $\delta\text{-MnO}_2$: химическое покрытие

частиц δ -MnO₂ проводящим полимером поли (3,4-этилендиокситиофеном) (PEDOT) с последующим приготовлением и электрохимическое осаждение пленок PEDOT на поверхность электродных материалов. Синтез δ -MnO₂ проводился гидротермальным методом по методике, описанной в [1]. Полученные материалы были протестированы в составе катодов в макетах цинк-ионных аккумуляторов с анодом из металлического цинка, сепаратором Whatman GF/A в водном электролите 2 M ZnSO₄/0.1 M MnSO₄. В докладе обсуждаются результаты структурно-химических и электрохимических свойств полученных катодных материалов.

Работы были выполнены при поддержке гранта РФФИ № 21-53-53012. Авторы выражают благодарности ресурсным центрам «Рентгенодифракционные методы исследования», «Нанотехнологии», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» и «Физические методы исследования поверхности» Научного парка СПбГУ.

References:

1. Zhang, F.; Wang, C.; Pan, J.; Tian, F.; Zeng, S.; Yang, J.; Qian, Y. // *Mater. Today Energy* 2020, 17, 100443.

Development of RAFT-polymerized carboxymethyl cellulose membranes as gel polymer electrolytes for lithium-ion batteries

[Kamenskii M.A.¹, Salami-Kalajahi M.^{2,3}, Eliseeva S.N.¹](#)

¹ St Petersburg State University, Universitetskaya nab., 7/9, 199034, Saint Petersburg, Russia

² Faculty of Polymer Engineering, Sahand University of Technology, P.O. Box 51335-1996, Tabriz, Iran

³ Institute of Polymeric Materials, Sahand University of Technology, P.O. Box 51335-1996, Tabriz, Iran

kamenskymisha@yandex.ru

Lithium-ion batteries (LIBs) are still the most widely used power sources for portable devices because of their high energy and power density. Nevertheless, high flammability of liquid carbonate

ester-based electrolytes and their toxicity are major drawbacks of LIBs. Gel polymer electrolytes (GPEs) are one of the foremost effective ways to overcome these issues and increase the safety of batteries. They demonstrate high ionic conductivity as liquid electrolytes and high mechanical integrity of solids. Among different polymers, cellulose and its derivatives are attracted especial attention. It is renewable, biodegradable, and affordable macromolecule. Carboxymethyl cellulose is abundant polymer which has high amount of electron donor atom in polymer chain.

This work aimed to develop novel types of modified carboxymethyl cellulose-based polymers as matrixes for GPEs. To achieve this, natural polymer was modified with reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) agent to perform RAFT polymerization of poly (ethylene glycol) methyl ether methacrylate (PEGMA) in different ratios of molar agent: 10:1, 20:1, 50:1. The membranes obtained were dried under vacuum at 50 °C. Before the electrochemical measurements, all membranes were swollen in 1 M LiPF₆ solution in ethylene carbonate:diethyl carbonate (EC:DEC, 1/1 vol. ratio).

Ionic conductivity σ , lithium ions transference number t_{Li} and compatibility with lithium electrode were measured by electrochemical impedance spectroscopy in different symmetrical cells (steel/GPE/steel for evaluation of σ and Li/GPE/Li for determination of t_{Li}). Electrochemical stability range of the GPEs was evaluated by cyclic voltammetry in the potential range 0.8 – 4.6 V vs Li/Li⁺.

The values of ionic conductivity obtained are in the range 0.3 – 1 mS·cm⁻¹ which is high for GPEs and comparable with conductivities of liquid electrolytes. It was observed that in the potential range 1.5 – 4.5 V all GPEs studied are electrochemically stable. The values of t_{Li} obtained are close to 0.6 which allow us to suppose that these GPEs are perspective for their further applications in LIBs.

The financial support from RFBR (grant N° 20-53-56069) is gratefully acknowledged. The authors would like to thank the Interdisciplinary Center for Nanotechnology of Research Park of Saint Petersburg State University.

Nitrogen fixation with high Coloumbic efficiency during discharge of Li-N₂ battery with aprotic electrolyte

Zakharchenko T.K.¹, Dernov G.V.²

¹ Semenov FRCCP RAS, Kosygina 4, 119991 Moscow, Russia
² Lomonosov MSU, Leninskie gory GSP-1, 119991 Moscow, Russia

t.zakharchenko@chph.ras.ru

The nitrogen fixation from the atmosphere is one of the topical issues of the chemical industry. 90% of the world's ammonia is produced by the Haber-Bosch process from N₂ and H₂ at high pressure and temperature. However, this process does not meet modern environmental requirements. At present, a search is underway for alternative methods for the production of ammonia and its derivatives from molecular nitrogen. One of the promising areas is the electrochemical reduction of nitrogen [1].

At the moment, the greatest attention is paid to the nitrogen reduction reaction (NRR) in an aqueous electrolyte, however, due to the closeness of the equilibrium potentials of nitrogen reduction and hydrogen release from water, as well as the low solubility of nitrogen in water, the Coulombic efficiency of this process rarely exceeds 10% even in the presence of catalyst. The use of aprotic electrolytes makes it possible to significantly increase the Coulombic efficiency of NRR. In case of use of an active metal as a negative electrode, NRR proceeds spontaneously, i.e. such an electrochemical cell is a chemical current source. Over the past few years, such current sources based on Li [2], Na [3], Al [4] have been demonstrated. Their NRR Coulombic efficiency was 59, 26, 51%, respectively. The main discharge products of such batteries are nitrides of the corresponding metals. However, the results presented above are based on single experiments, and there is no systematic study of the effect of the electrolyte composition on the NRR in aprotic electrolytes.

In this work lithium-nitrogen cells with an electrolyte based on LiClO₄ and LiOTf were tested in a number of aprotic solvents: dimethyl sulfoxide, propylene carbonate, monoglyme, diglyme, and tetraglyme. TGP-H-90 (Toray) and #4412 (SIGRACET) carbon

papers and nickel foam were used as the positive electrode. It was found in that, in contrast to the literature data, under similar conditions, the discharge capacity of model cells in an atmosphere of argon and nitrogen does not differ in any of solvent-salt-electrode systems. No NRR products were found on the positive electrode after the discharge. The introduction of the α - MnO_2 which is known as NRR catalyst in Na- N_2 batteries [3], also did not lead to differences in the electrochemical response of the cell in the Ar and N_2 atmosphere. Thus, it was found that NRR does not occur in standard lithium-containing electrolytes and, apparently, it is required to use a highly active catalyst. Financially support from the Russian President's Program for Young Scientist (Grant MK-3153.2021.1.3)

References:

1. Qing G. et al. // *Chem Rev* 2020, 120, 12, 5437–5516.
2. Ma J.-L. et al. // *Chem* 2017, 2, 525–532.
3. Guo Y. et al. // *Energ Environ Sci* 2020, 13, 2888–2895.
4. Ge B. et al. // *Energy Storage Mater* 2019, 23, 733–740.

Influence of hydrothermal carbonization on hard carbon electrochemical performance in sodium-ion batteries

[G.P. Lakienco¹](#), [Z.V. Bobyleva^{1,2}](#), [V.S. Gorshkov³](#), [O.A. Drozhzhin²](#).

¹ Department of Material Science, Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory GSP-1, 119991 Moscow, Russia

² Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory GSP-1, 119991 Moscow, Russia

³ Skoltech Center for Energy Science and Technology, Skolkovo Institute of Science and Technology, Nobel str.3, 143026, Moscow, Russia

bojk25@gmail.com

Nowadays, more and more electricity is generated using renewable energy sources. Due to the specifics of such sources, there is an increasing need for energy storage systems (ESS), which can be used as sodium-

ion batteries (SIBs). SIBs are the promising alternative to lithium-ion batteries (LIBs). The key problem in the commercialization of the technology is the search for electrode materials with satisfactory electrochemical characteristics. For SIBs anodes, hard carbons (or non-graphitizable carbons) appear to be the materials of choice for negative electrodes (anodes) [1]. Hydrothermal carbonization is a promising route to synthesize hard carbon materials. It allows to obtain hard carbon with small particle size ($\sim 1 \mu\text{m}$) and with the enhanced electrochemical characteristics [2]. Another advantage is varying the synthesis conditions over a wide range. But at the same time, the control of these parameters and the study of their influence on the properties of the final product is a difficult task. For this purpose, we synthesized hard carbon materials from glucose via hydrothermal carbonization. During the first stage of synthesis, the concentration of the glucose solution, residence time, and the stirring regime were varied. The second stage of synthesis was high temperature annealing in a tube furnace in an inert atmosphere. Hard carbons demonstrated the initial Coulombic efficiency in the range of 80–90% and the average discharge capacity of $\sim 320 \text{ mAh/g}$ at a current density $C/10$ (25 mA/g) in a sodium half cell. Hard carbon electrodes were also studied in coin-cells and pouch-cells with cathode material $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}$. Full cells showed good electrochemical characteristics: ICE of about 80% and a discharge capacity of about 100 mAh/g , as well as good cycling stability. This work was supported by the Russian Science Foundation (Project No. 17-73-30006-P).

References:

1. Saurel, D., Orayech, B., Xiao, B., Carriazo, D., Li, X., & Rojo, T. // *Advanced Energy Materials*. 2018, 8(17), 1703268.
2. Xu, Z., Wang, J., Guo, Z., Xie, F., Liu, H., Yadegari, H., Tebyetekerwa, M., Ryan, M. P., Hu, Y.-S., Titirici, M.-M. // *Adv. Energy Mater.* 2022, 12, 2200208.

Улучшение
электрохимических
характеристик
катодного
материала
 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.133}\text{Mn}_{0.534}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$ для
литий-ионных
аккумуляторов
путем
допирования Fe
и Al

Медведева А.Е.¹, Махонина Е.В.¹, Печень Л.С.¹,
Политов Ю.А.¹, Румянцев А.М.², Коштял Ю.М.²

¹ Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова РАН, Российская Федерация, 119991
Москва, Ленинский пр., 31

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Российская Федерация, 194021 Санкт-Петербург,
ул. Политехническая, 26

anna.ev.medvedeva@gmail.com

Катодный материал – ключевой компонент литий-ионного аккумулятора, определяющий его рабочие характеристики и вносящий наибольший вклад в стоимость аккумулятора. Обогащенные литием (Li-rich) слоистые оксиды $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($0 < x < 1$) зарекомендовали себя как наиболее перспективные потенциальные катодные материалы, обладающие способностью выдавать удельную разрядную емкость порядка $250 \text{ mA} \cdot \text{ч/г}$. Подобные материалы сочетают в себе слоистую LiMO_2 и моноклинную Li_2MnO_3 фазы; за счет активации последней при напряжении выше 4.4 В достигаются высокие электрохимические показатели. Основным недостатком этих материалов является эволюция структур до соединений типа шпинели, что снижает одновременно и емкость, и рабочее напряжение. Одним из способов стабилизации структуры, подавления фазового перехода в Li-rich материалах является допирование – замещение части переходных металлов или лития различными элементами.

В нашей работе проведено исследование замещения части Co (2 ат %) на Fe и Al в Li-rich материале состава $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.133}\text{Mn}_{0.534}\text{Co}_{0.133}\text{O}_2$ на его электрохимические свойства. Образцы синтезированы методом соосаждения с последующей твердофазной реакцией с источником лития; допанты вносили на стадии получения прекурсора. Замена части кобальта на алюминий и железо позволило улучшить циклируемость катода на основе допированных оксидов. Для недопированного оксида разрядная емкость после 100 циклов составила 72.6% от начальной, в то время как для

материала, допированного алюминием – 88.6%, и для материала, допированного железом – 79.2%. Введение допантов также замедлило падение разрядного напряжения в модифицированных материалах. Для допированных образцов разрядное напряжение после 100 циклов составило 3.3 В, в то время как для исходного образца – 3.07 В. Таким образом, допирование Fe и Al сдерживает нежелательный фазовый переход, тем самым улучшая электрохимические характеристики образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ (20-13-00423). Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

Plasma-assisted recycling of graphite anode from spent LIB for batteries application

[Evgenii V. Beletskii](#)¹, [Vladimir V. Pakalnis](#)², [Oleg V. Levin](#)¹

¹ Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, St. Petersburg, Universitetskaya Emb.7/9, 199034, Russian Federation

² Battery Company "Rigel", Professor Popov str., 38, 197022, St. Petersburg, Russian Federation

st803431@spbu.ru

The increase in battery demand and increased requirements for them has led to an increase in the consumption of natural resources and an increase in the amount of metal-containing hazardous waste generated. To date, the processing methods being developed are quite labor-intensive and resource-intensive. They include the stages of pre-sorting, additional discharge of batteries, extraction of electrolyte and polymer binder, dissolution of metals from cathode materials. In this paper we describe the plasma discharge treatment of a spent graphite suspension as a tool for recycling of Li-ion battery (LIB) anodes. Dispersion of graphite-based anode material from disposed LIBs (1%) in 5% hydrogen peroxide was used for plasma discharge treatment. When vacuuming, an electric discharge was formed between the surface of the solution and the anode above the solution at a voltage of about 600 V and a

current of 50 mA. We demonstrate that such treatment allows producing ready-to-use anode materials for LIB. The characterization of obtained materials by physico-chemical and electrochemical methods has made it possible to establish the nature of the change in the anode material and the reasons for the improvement of capacity and power characteristics, as well as stability during cycling, depending on the time of plasma discharge treatment (Fig. 1).

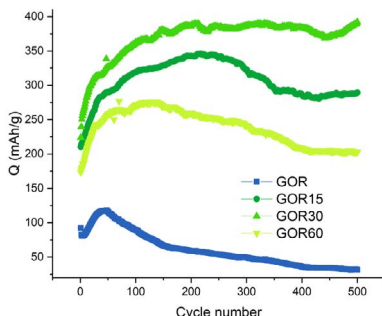


Fig. 1. Cyclic stability at 0.3 A/g charge/discharge current: GOR - graphite washed with distilled water from the ZTE Li3820T battery; GOR15...60 – GOR with 15...60 min plasma treatment

The XPS studies were performed on the equipment of the Scientific Park of St. Petersburg University: Resource Center “Physical methods of surface investigation”, the Resource Center “Nanotechnology”. This work is supported by scholarship of the President of the Russian Federation No. SP-1045.2022.1.

Исследование
электрохимического
поведения
симметричных
ячеек
 $\text{LiIn} \mid \text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12} \mid \text{LiIn}$

Ильина Е.А., Лялин Е.Д., Дружинин К.В.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
ул. Академическая-20, 620990 Екатеринбург, Россия

ilyina@ihte.uran.ru

В настоящее время исследователи во всем мире занимаются разработкой конструкции полностью-твердофазного источника тока [1]. Подобный источник тока может быть применен для питания

устройств в экстремальных условиях, в которых использование литий-ионных аккумуляторов не отвечает требованиям безопасности (например, из-за повышенных температур или наличия агрессивных компонентов среды). Одними из перспективных твердых электролитов для полностью-твердофазных аккумуляторов благодаря высоким значениям проводимости ($\sim 10^{-4}$ См/см при 25°C) и устойчивости к Li являются соединения на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [2]. Однако существует проблема высокого межфазного сопротивления и дендритообразования на границе Li | $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ в следствие плохой смачиваемости литием поверхности твердого электролита. Одним из решений данной проблемы может быть использование в качестве анода сплава на основе лития.

LiIn сплав с различным содержанием лития был получен с помощью двух методик: 1) варка LiIn сплава в печи – 10 и 18 ат.% Li; 2) нанесение In на поверхность твердого электролита и формирование сплава при нанесении сверху металлического Li с последующим нагревом (in-situ) – 40 и 90 ат.% Li. Были собраны симметричные ячейки LiIn | твердый электролит на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ | LiIn. Установлено, что сопротивление на границе между твердым электролитом и LiIn сплавом, полученным in-situ, составляет ~ 14 Ом см² при 200°C , в то время как симметричные ячейки с готовым сплавом имели более высокие значения сопротивления на границе – ~ 31 Ом см². Кроме того согласно данным циклической вольтамперометрии при наложении потенциала ± 500 мВ, сквозь ячейку при 200°C проходят токи ± 20 мА/см², что на три порядка выше по сравнению с симметричными ячейками с готовым сплавом. Собранные симметричные ячейки с 40 и 80 ат.% Li в сплаве показали стабильное поведение при гальваностатическом циклировании с приложенным током ± 1 и 8 мА (5 и 40 мА/см²), соответственно. Образование примесных фаз на границе раздела твердый электролит на основе $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ | LiIn сплав с различным содержанием лития (10-90 ат.%) не было обнаружено с помощью РФА, КР-спектроскопии и растровой электронной микроскопии. Таким образом, полученные

результаты могут быть в дальнейшем использованы для создания полностью-твердофазных источников тока с LiIn анодом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-4015.2021.1.3.

References:

1. Bates, A.M.; Preger, Y.; Torres-Castro, L.; Harrison, K.L.; Harris, S.J.; Hewson, J. // *Joule* 2022, 6, 742–755.
2. Ramakumar, S.; Deviannapoorani, C.; Dhivya, L.; Shankar, L.S.; Murugan, R. // *Prog. Mater. Sci.* 2017, 88, 325–411.

Влияние легирующих добавок серного рабочего электрода на характеристики литий-серных аккумуляторов

Ли С.А.^{1,2}, Ковтушенко Е.В.^{1,2}, Скундин А.М.^{1,2}, Кулова Т.Л.^{1,2}

¹ Лаборатория процессов в химических источниках тока ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

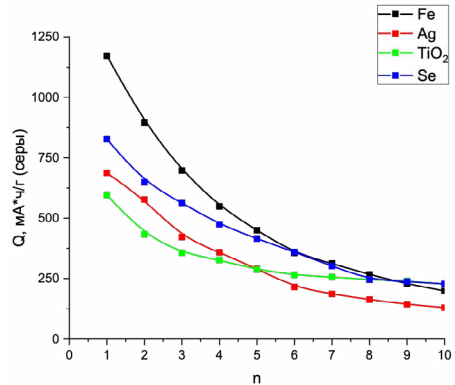
² Национальный исследовательский университет «МЭИ», 111250, Москва, Красноказарменная улица, д.14

li.sergey.99@mail.ru

Литий-серные аккумуляторы широко исследуются в последние годы, так как обладают высокой удельной ёмкостью 1675 мА*ч/г (серы), чем и привлекают внимание исследователей. Однако практические значения ёмкости такого аккумулятора значительно ниже теоретических. Поэтому, для решения данной проблемы прибегают к различным способам модификации серного электрода, например: использование различных углеродных модификаций, изменение состава электролита и легирование электрода различными добавками. Последним и посвящено данное исследование.

Для проведения были изготовлены серные рабочие электроды с мезопористым углеродом в качестве проводящей добавки и такими легирующими добавками, как железо, серебро, оксид титана и селен.

Рисунок 1. Сравнение разрядной ёмкости серного электрода с различными добавками



На рисунке 1 показано сравнение разрядной ёмкости серных электродов с легирующими добавками. Из рисунка можно увидеть, что наибольшую начальную ёмкость имел электрод с добавкой железа, однако это значение быстро уменьшалось и на 10 цикле сравнялось со значениями остальных образцов.

Наименьшую начальную ёмкость имеет электрод с оксидом титана, но этот образец имеет наилучшую циклическую стабильность среди представленных: после 6 цикла разрядная ёмкость практически перестала уменьшаться и вышла на плато.

Электроды с серебром и селеном не показали каких-то неординарных характеристик.

Исходя из полученных результатов, стоит отметить, что необходимо комплексное воздействие, которое обеспечит высокую ёмкость, как в случае с добавкой железа, и хорошие циклические характеристики, как при добавлении оксида титана.

Silylated reduced graphene oxide as an active material of negative electrode for lithium-ion battery

[Kislov D.A.¹](#), [Korchun A.V.¹](#), [Dobrovolsky Yu.A.¹](#)

¹ The Institute of Chemical Physics RAS, Academician Semenov av.1, 142432, Chernogolovka, Russia

Kislov98@yandex.ru

Silicon is a promising material for the role of the active material of the negative electrode of a lithium-ion battery. The specific gravimetric capacity of silicon is more than 11 times that of traditional graphite (4200 mAh/g for silicon against 372 mAh/g for graphite). However, the volumetric deformation of its crystallographic structure during the introduction of lithium ions reaches more than 300 %. The approach of creating composite materials based on the silicon-graphene system is considered promising [1]. In this paper, silylated reduced graphene oxide (Si-RGO) was proposed as the active material of the negative electrode. Silylation of graphene oxide was performed by the method of monomolecular deposition with the formation of siloxyl bonds (-C-O-Si-). Further, the material was reduced by placing it in hydrazine hydrate vapors. Graphene oxide used in this work was synthesized by the Hummers method. Electrochemical properties were studied in model electrochemical half-cells. The active mass consisted of an active material (Si-RGO), an electrically conductive additive (acetylene black, Super P), and a binder (PVDF) in a ratio of 8:1:1. The 1 M LiPF₆ in a mixture of ethylene carbonate (EC) and ethylmethyl carbonate (EMC) in ratio 1:1 by volume was used as an electrolyte. The material was studied by the galvanostatic cycling (Fig. 1). This work was performed in accordance with the state task, state registration № AAAA-A 19-119061890019-5.

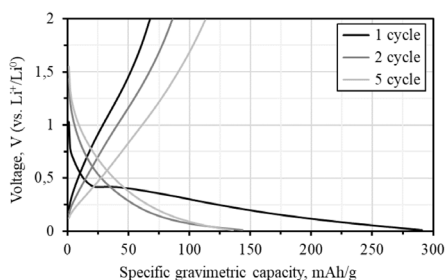


Fig. 1 – Galvanostatic charge-discharge curves (C/10)

References:

1. Raccichini, R.; Varzi, A.; Passerini, S.; Scrosati, B. // *Nature Materials* 2014, 14(3), 271–279.

Machine Learning – Based Prediction of Negative and Close-to-Zero Thermal Expansion Coefficients Towards the Materials with Enhanced Structural Stability and Safety

[Natalia Kireeva](#)¹, [Aslan Yu. Tsivadze](#)¹

¹ Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Leninsky prospect, 31, 119071 Moscow, Russia

kireeva@phyche.ac.ru

Nowadays, the ever-growing progress in materials science is supported by the computer-aided research. The search for new critically important functional characteristics of materials is one of the directions for which using the methods of the artificial intelligence is highly demanded.

Among the properties of materials that can ignite the new direction of research in the area of electrochemical energy storage is the physical property of negative and close-to-zero thermal expansion (NTE) [1]. Recently, it has been shown that these compounds can be used both as components and as separate materials resistant to thermal shock, which expands their possible fields of application. In this study, first, the analysis the known structure types demonstrating NTE was performed. It was supposed that describing the investigated structure types by the recently introduced and manifested parameter, Pauling number (PN) [2, 3], it would be possible to circumscribe the candidate compounds with NTE since the flexibility of the compounds framework and the lattice topology are highly associated with the possibility of materials do not expand the lattice parameters while heating and to limit the changes of the structure during the possible phase transitions by, e.g. polyhedra tilting [4]. We suggest that several families of compounds with PN value close to those of NTE materials can be considered as the targets for the investigation. Second, based on the experimental data for the $A_2M_3O_{12}$ family of compounds, we have developed the quantitative models to predict the CTE within this family with possible transfer on other, less investigated, structure types.

References:

1. Chen et al Negative thermal expansion in functional materials: controllable thermal expansion by chemical modifications. *Chem. Soc. Rev.* (2015) 44, 3522.
2. Overy et al Design of crystal-like aperiodic solids with selective disorder-phonon coupling. *Nature Commun.* (2016) 7, 10445
3. Kireeva et al Machine learning analysis of microwave dielectric properties for seven structure types: the role of the processing and composition. *J. Phys. Chem. Solids* (2021) 156, 110178.
4. Evans et al Negative thermal expansion in ZrW_2O_8 and HfW_2O_8 . *Chem. Mater.* (1996) 8, 2809.

Modification of Ni-rich NMC composite cathode materials via $Li_{2+x}S_{1-x}P_xO_4$ binder

[Mikheeva M.M.](#)^{1,2}, [Orlova E.D.](#)², [Savina A.A.](#)², [Abakumov A.M.](#)²

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047 Moscow, Russia

² Skolkovo Institute of Science and Technology, 143026 Moscow, Russia

maria210900@gmail.com

Ni-rich NMCs are already established as promising cathode material for Li-ion batteries (LIBs). They have a high practical capacity of over 200 mAh/g and possess a high energy density larger than 800 Wh/kg. These characteristics allow accommodating the need for longevity and fast recharging of LIBs much better than NMCs with lower amounts of Ni. Nevertheless, despite their higher performance, Ni-rich NMCs show a significant decrease in capacity after prolonged cycling. Modification of intergranular contacts via solid electrolytes, in particular the amorphous Li_2SO_4 binder, was established to increase ionic conductivity across the intergranular contacts, and improve mechanical integrity and electrochemical cycling stability. Therefore, it was decided to develop a Li_2SO_4 - Li_3PO_4 solid solution binder which is known to have even higher ionic conductivity [1]. In this work, we aim to introduce $Li_{2+x}S_{1-x}P_xO_4$

binder into the cathode materials based on the Ni-rich NMC ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$) in order to improve its electrochemical properties.

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811) cathode material was obtained via co-precipitation synthesis using sulfates of transition metals and $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ solution was used as a source of phosphate anions in concentrations from 10 to 120 mM. Using XRD analysis we noticed the presence of a minor additional phase in an otherwise well-crystalline layered structure (s.g. *R*-3m) that can be attributed to $\text{Li}_{2+x}\text{S}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ solid solution isostructural to $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$. Obtained EDX-STEM and EELS elemental distribution maps of phosphorus and sulfur indicate that in all samples binder is distributed throughout the whole material but mostly located at intergranular contacts of cathode materials primary particles.

Moreover, quantitative EDX analysis, supported by BET measurements of surface area, showed that the amount of binder, filling the voids between particles, changes non-monotonically within series. It rises up to ~2.2 mol.% for 60 mM modified sample, giving the lowest surface area of $1.15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, and then drops to ~1.3 mol.% for 120 mM modified sample, corresponding to the $1.76 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Those observations correlate with electrochemical properties, measured by galvanostatic charge/discharge cycling in the 2.7-4.3 V vs. Li/Li⁺ potential range at different current densities. The results show that composite cathode materials based on the NMC811 and $\text{Li}_{2.57}\text{S}_{0.43}\text{P}_{0.57}\text{O}_4$ possess slightly increased rate capability, compared to the one, modified by Li_2SO_4 , and significantly enhanced stability as the capacity retention over 300 cycles at 1C elevated from 68% to 81%.

This research was funded by the Russian Science Foundation, grant 20-13-00233.

References:

1. Wijayasekera, C. N. & Mellander, B. E. Phase transitions and ionic conductivity of the lithium sulphate-lithium phosphate system. *Solid State Ionics* 45, 293–298 (1991). doi:10.1016/0167-2738(91)90165-8

Комплексный
подход
к получению
высоко-
энергоемких
Li-избыточных
Mn-содержащих
оксифторидов
с разупорядоченной
структурой
каменной соли

Мищенко К.В.¹, Кирсанова М.А.², Слободюк А.Б.³,
Подгорнова О.А.¹, Шиндров А.А.¹, Семькина Д.О.¹,
Косова Н.В.¹

¹ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
Кутателадзе 18, 630090, Новосибирск, Россия

² Сколковский институт науки и технологий, Нобеля 3,
121205, Москва, Россия

³ Институт химии ДВО РАН, просп. 100-летия
Владивостоку 159, 690022, Владивосток, Россия

mishenko.k@solid.nsc.ru

В последние годы возрос интерес к катодным материалам на основе Li-избыточных оксифторидов переходных металлов с общей формулой $\text{Li}_{1+x}(\text{M1M2})_1\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ с разупорядоченной структурой каменной соли (F-DRX) как новый перспективный класс катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов с высокой удельной энергией. Частичное замещение кислорода на фтор в DRX оксидах приводит к повышению удельной емкости за счет увеличения содержания переходного металла (TM), предотвращает необратимое выделение кислорода из решетки в виде O_2 и способствует появлению диамагнитных кластеров лития, необходимых для диффузии лития за счет образования непрерывной перколяционной сети. Благодаря присутствию высоковалентных ионов TM (d^0), повышается содержание лития и улучшается структурная стабильность при циклировании. В настоящей работе проведено сравнительное исследование влияния природы d^0 металла на кристаллическую и локальную структуру, морфологию, электрохимические свойства и диффузию ионов Li^+ в F-DRX с общей формулой $\text{Li}_{1+x}(\text{MeMn}^{3+})_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$, где $\text{Me}=\text{Ti}^{4+}$ и Nb^{5+} , $0,2 \leq x \leq 0,288$ и $0,05 \leq y \leq 0,15$, полученных механохимически стимулированным твердофазным синтезом, с использованием методов РФА, ПЭМ, ЭПР и ЯМР, гальваностатического циклирования и ГИТТ. Все полученные образцы являются однофазными. Параметр решетки для Ti-содержащих оксидов уменьшается с увеличением в образце y , а для Nb-содержащих образцов изменение объема

решетки не столь заметно. Размеры частиц образцов $\text{Li}_{1+x}(\text{Ti}^{4+}\text{Mn}^{3+})_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ и $\text{Li}_{1+x}(\text{Nb}^{5+}\text{Mn}^{3+})_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ механически обработанных с углеродом, составляют 1-5 мкм и 0,5-3 мкм, соответственно.

Показано, что на кривых циклирования наблюдаются два плато в области напряжений 3,3 – 3,4 В и 4,1 – 4,3 В, соответствующие двум редокс парам: $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ and $\text{O}^{2-}/\text{O}^{\cdot-}$. При этом, в случае Ti-содержащих F-DRX вклад редокс пары $\text{O}^{2-}/\text{O}^{\cdot-}$ уменьшается с увеличением количества F в отличие от Nb-содержащих. Для обеих систем F-DRX установлено образование парамагнитных кластеров Mn, причем для Nb-содержащих F-DRX наблюдается большая степень кластеризации, что, по-видимому, отрицательно влияет на диффузию ионов Li^+ . Рассчитанный коэффициент диффузии для них на порядок ниже, чем для Ti-содержащих F-DRX. Увеличение скорости охлаждения в процессе синтеза F-DRX приводит к увеличению беспорядка в катионной подрешетке и подавляет локальное упорядочение.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 21-73-20064.

О безопасности электролитных систем для литиевых и литий-ионных аккумуляторов

Мишинкин В.Ю., Камалова Г.Б., Кузьмина Е.В., Колосницын В.С.

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, проспект Октября, д. 69, 450054 г. Уфа, Россия

kuzmina@anrb.ru, mishinkin-vadim@yandex.ru

В связи с массовым применением литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) высокой ёмкости на электротранспорте и системах хранения энергии особую актуальность приобретает их безопасность [1]. Безопасность ЛИА определяется свойствами активных материалов положительных и отрицательных электродов и компонентов электролитных систем [2]. Особое значение имеет безопасность электролитных систем поскольку они являются основным источником тепловыделения

при возгорании аккумуляторов [3]. Для оценки безопасности электролитных систем широко используют методы дифференциальной сканирующей калориметрии и синхронного термического анализа. Важным показателем безопасности электролитных систем является температура вспышки.

В докладе суммированы результаты комплексных исследований безопасности электролитных систем на основе растворов литиевых солей в сульфонах и их смесях с карбонатами, линейными и циклическими эфирами. Показано, что электролитные системы на основе сульфонов обладают высокой безопасностью и могут быть использованы в энергоёмких аккумуляторах большой ёмкости.

Работа выполнена в рамках Министерства науки и высшего образования Российской Федерации [Тема госзадания № 121111900148-3].

Использованная литература:

1. Duan, J.; Tang, X.; Dai, H.; Yang, Y.; Wu, W.; Wei, X.; Huang, Y. // *Electrochemical Energy Reviews* 2021, 3, 1-42.
2. Li, H.; Wang, H.B.; Xu, Z.; Wang, K.H.; Ge, M.Z.; Gan, L.; Zhang, Y. Y.; Tang, Y. X.; Chen, S. // *Small* 2021, 17, 2103679.
3. Deng, K; Zeng, Q.; Wang, D.; Liu, Z.; Wang, G.; Qiu, Z.; Zhang, Y.; Xiao, M.; Meng, Y. // *Energy Storage Materials* 2020, 32, 425-447.

A new high-voltage vanadium fluoride phosphate-based positive electrode material for Li-ion batteries

[Ivanov A.V.](#)¹, [Shraer S.D.](#)¹, [Fedotov S.S.](#)¹

¹ Skoltech Center for Energy Science and Technology, Skolkovo Institute of Science and Technology, 121205 Moscow, Russia

ivanov_alexey13@mail.ru

Lithium-ion batteries (LIBs) have achieved successful commercialization and become an integral part of portable electronics due to their high energy density and long lifespan. Nonetheless the search of more

advanced LIBs electrode materials leaves room for significant improvement in the power, stability, and safety characteristics.

Since the pioneering work on LiFePO_4 by Padhi et al., polyanion compounds have attracted much attention as potential new cathode materials for LIBs. Among them, fluoride-phosphates have been extensively investigated owing to a possibility of synergizing the advantages of both anion moieties. LiVPO_4F with the tavorite structure has a reasonable theoretical capacity of 156 mAh/g and a high redox potential of 4.2 V vs. Li/Li^+ which provides the highest theoretical energy density (i.e., 655 Wh/kg) among $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ redox couples in polyanion compounds. Unfortunately a significant change of the unit cell volume during the (de)intercalation of lithium ions, in view of the structural features of tavorite, leads to a rapid degradation of LiVPO_4F electrochemical performance during long-term cycling.

Recently, KTiOPO_4 (KTP)-structured electrode materials, have shown much promise as high-power and high-voltage electrode materials for metal-ion batteries, in particular, LIBs. Fedotov's and Ceder's groups demonstrated that the extraction of potassium ions from $\text{KTP-KVPO}_4\text{F}$ resulted in a steady $\text{K}_x\text{VPO}_4\text{F}$ framework suitable for reversible (de)intercalation of Li, Na and K ions [1, 2]. In this regard, there is a high possibility of stabilization of the LiVPO_4F composition in a KTP-type framework that would be of great practical interest. However, its direct synthesis remains unrealized presumably due to thermodynamic reasons.

In this work, we propose an elegant chemical approach to the targeted synthesis of a new KTP-type LiVPO_4F electrode material in two steps. At first, $\text{NH}_4\text{VPO}_4\text{F}$ precursor was produced by the hydrothermal method and then a solid phase ion exchange reaction was used to produce $\text{KTP-LiVPO}_4\text{F}$. The crystal structures of these compounds were refined by the Rietveld method using synchrotron X-ray diffraction data. The completeness of the ion exchange reaction was confirmed by FTIR spectroscopy. The composite material $\text{KTP-LiVPO}_4\text{F}/\text{C}$ demonstrated reversible (de)intercalation of lithium ions at an average voltage of about 4V. In this report, key aspects of the synthesis and crystal structure of a new KTP-type LiVPO_4F will be highlighted and discussed

with a special emphasis on their relationships with electrochemical properties.

This work was supported by Russian Science Foundation (Grant 20-73-10248).

References:

1. Nikitina, V. A., Fedotov, S. S., Vassiliev, S. Y., Samarin, A. S., Khasanova, N. R., Antipov, E. V. // *Journal of The Electrochemical Society* 2017, 164, 1, A6373.
2. Kim, H., Ishado, Y., Tian, Y., Ceder, G. // *Advanced Functional Materials* 2019, 29, 34, 1902392.

Применение Спектров Времён Релаксации для Анализа Электрохимического Импеданса Литиевого Электрода

[Д.В. Колосницын](#), [Д.А. Осипова](#), [Е.В. Кузьмина](#),
[Е.В. Карасева](#), [В.С. Колосницын](#)

Уфимский Институт химии Уфимского федерального
исследовательского центра Российской академии наук,
проспект Октября, д. 69, 450054 г. Уфа, Россия

dkolosnitsyn@gmail.com

Одним из способов анализа спектров электрохимического импеданса электрохимических объектов является метод распределения времён релаксации (Distribution of Relaxation Times – DRT) [1]. Использование метода DRT позволяет без априорных знаний об объекте определить количество и свойства его структурных элементов. В работе были проанализированы изменения в спектрах электрохимического импеданса симметричных Li-Li ячеек в зависимости от времени хранения и температуры. При хранении Li-Li ячеек при постоянной температуре количество пиков на функции DRT и их суммарная площадь уменьшаются, что является следствием выравнивания физических параметров слоёв поверхностной плёнки на литиевом электроде и уменьшения её сопротивления. При повышении температуры форма функций DRT становится более сложной, количество пиков увеличивается, но их суммарная

площадь уменьшается. Показано, что использование функций DRT при анализе импедансов Li-Li ячейек позволяет судить о строении поверхностных плёнок на литиевом электроде и оценивать свойства их отдельных слоёв, в отличие от классического метода анализа импеданса, когда оцениваются физические свойства плёнки на литиевом электроде в целом.

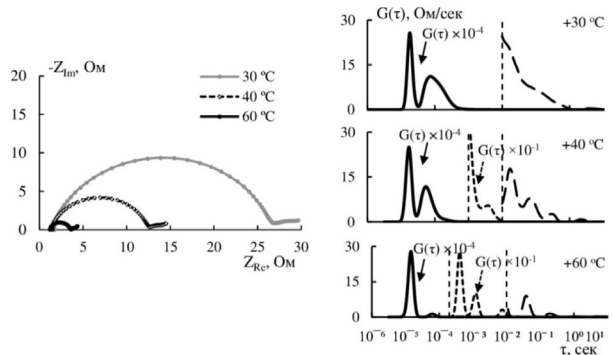


Рисунок. Годографы импеданса и функции DRT симметричных литий-литиевых ячейек при различных температурах.

Работа выполнена в рамках гос. задания по теме №122031400252-2.

Использованная литература:

1. Wan, T.H.; Saccoccio, M.; Chen, C.; Ciucci, F. // *Electrochimica Acta*, 2015, 184, 483–499.

Microcrack growth suppression in Mg-doped Ni-rich NMC cathode materials

I. A. Moiseev¹, A. D. Pavlova¹, A. A. Savina¹, A. M. Abakumov

¹ Skolkovo Institute of Science and Technology, Bolshoy Blvd., 30, p.1., 121205 Moscow, Russia

ivan.moiseev@skoltech.ru

Layered transition metal oxides (TM)

$\text{LiNi}^{2/3+}_x\text{Mn}^{4+}_y\text{Co}^{3+}_z\text{O}_2$ with a high nickel content ($x \geq 0.6$, so-called Ni-rich NMC), are considered promising

cathode materials for lithium new-generation ion batteries, because of a significantly high electrochemical capacity (up to 240 mAh/g). However, their practical application is limited due to the rapid specific capacity degradation during prolonged electrochemical cycling. This problem is a consequence of the accumulation of structural stresses in Ni-rich NMCs during electrochemical cycling, due to sharp changes in the interlayer distance and lead to significant deformation of the crystal lattice, which in turn leads to deterioration of the mechanical integrity of the cathode due to cracking of secondary particles, while the penetration of the electrolyte into the particles through microcracks accelerates the process of degradation of the material. A promising approach to suppress irreversible structural changes is the chemical modification of the cation sublattice. Elements that can occupy both lithium and TM positions are selected for doping into the cationic sublattice, however, the vast majority of published data on the cationic substitution of Ni-rich NMC is purely empirical in nature, without clarifying the role of doping additives.

Within this research, Mg-doped $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ NMC in the form of single crystal particles were obtained in order to suppress the formation of microcracks at the level of primary particles during prolonged galvanostatic cycling, as well as to clarify the structural mechanism of chemical doping of Ni-rich NMC. The synthesis of samples was carried out by a flux-growth method using a mixed hydroxide precursor composition $(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})_{1-x}\text{Mg}_x(\text{OH})_2$ ($x=0, 0.05, 0.1$), previously obtained by co-precipitation method, and a mixture of lithium salts. According to powder X-ray diffraction data, all obtained the samples are single-phase. Rietveld refinement showed that the unit cell volume increases with an increase in the concentration of magnesium in the samples, which is an indirect confirmation of the successful substitution of 3d transition metals with Mg^{2+} cations. The cationic composition and homogenous distribution of Mg and TM within crystals volume of the obtained samples was confirmed by X-ray energy dispersive spectroscopy (EDX). Using the high-resolution EDX-STEM method, it was found that Ni, Mn and Co occupy their regular positions, while Mg in the structure occupies both

octahedral positions in the TM and lithium layers. Galvanostatic tests of the obtained samples showed that the presence of Mg improves the stability of materials during long-term cycling. For example, in the case of $x = 0.05$, the sample after 300 charge/discharge cycles demonstrates the capacity retention of 94%, while for the unsubstituted $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ this value is 88%. However, Mg-doped samples show lower values of the specific reversible discharge capacity compared to $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, which may be a consequence of blocking the diffusion pathways of Li^+ by Mg^{2+} ions present in the Li layer. Dark-field scanning transmission electron microscopy (STEM) method was applied to establish the mechanism of stabilization of Mg-doped samples during prolonged cycling, after 300 charge/discharge cycles. The report will show that Mg in Ni-rich NMC plays a role of "stabilizer" of the structure and suppresses microcrack formation and propagation through crystal structure.

Research funded by Russian Science Foundation (RSF) (Grant № 20-13-00233).

EQCM Study of Mass Transfer Processes into MnO₂ Electrode in Aqueous Zinc-Ion Battery Electrolyte

V.V.Kondratiev, A. I. Volkov, A. O. Efremova, E. G. Tolstopyatova

Saint Petersburg State University 7/9 Universitetskaya nab., St. Petersburg, 199034, Russia

vkondratiev@mail.ru

Manganese oxide films were obtained by electrodeposition and their electrochemical and mass transfer processes in aqueous zinc-ion battery electrolyte were studied by cyclic voltammetry and electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM). The investigations were conducted on Au-coated quartz crystal electrodes in aqueous electrolytes of different composition (2 M ZnSO_4 and 2 M $\text{ZnSO}_4 + 0.1$ M MnSO_4). Monitoring of electrode mass variation during potential cycling provides direct evidence that redox processes in MnO_2 electrodes co-occur with intercalation of protons and zinc ions in 2 M $\text{ZnSO}_4 + 0.1$ M MnSO_4 electrolyte.

Combined CV and EQCM studies reveal that electrodeposited films of MnO_2 are unstable in 2 M ZnSO_4 electrolyte. The repeated potential cycling in Zn-containing electrolytes leads to rapid deterioration of electrode capacity in the few initial cycles due to the Zn^{2+} insertion into subsurface structures of MnO_2 and blocking of electroactivity of MnO_2 film on Au substrate.

On the other hand, reversible processes of intercalation of protons and zinc ions occur in 2 M $\text{ZnSO}_4 + 0.1$ M MnSO_4 electrolyte. Two main steps of mass increase during the discharging process, taking place at 1.4 V (vs. Zn/Zn^{2+}) and in the potential range (1.3–1.0) V were demonstrated by EQCM. The first step of mass increase is mainly related to the intercalation of H^+ (as H_3O^+), whereas the second step of mass increase is mainly associated with formation of surface compounds like zinc sulfate hydroxide salts.

The magnitude of apparent molar mass of species transferred at the first cathodic peak (at 1.4 V) is approximately proportional to the molecular mass of H_3O^+ ions, testifying that the charge storage mechanism is mainly determined by proton intercalation. The analysis of the mass step at potentials (1.3–1.0) V gives the value of apparent molar mass much higher than that of Zn^{2+} ions, supporting the hypothesis of additional $\text{Zn}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (ZHS) precipitation/dissolution reactions. It is a consequence of gradual increase of the pH value of the electrolyte in the vicinity of electrode surface at discharge, which is associated with first H^+ insertion process. During the charging process the electrode reversibly loses part of its mass, indicating that ZHS surface deposits dissolve and leave the electrode at the positive scan due to the local pH changes at electrode/electrolyte interface.

These results show that the presented approach with *in situ* EQCM measurements is highly useful for further understanding of the intercalation processes in metal oxide cathodes of zinc-ion systems.

Acknowledgements: The financial support from Russian Foundation for Basic Research (grant № 21-53-53012) is gratefully acknowledged. The authors would like to thank the Center for X-ray Diffraction Methods and the Interdisciplinary Center for Nanotechnology of Research Park of Saint Petersburg State University.

Композитные электролиты на основе нановолокон оксида алюминия для твердотельных аккумуляторов

Кондратьева Евгения¹, Симунин Михаил Максимович²

¹ ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, 119334, Москва, Россия

² ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», ул. Академгородок, 50, 660036, Красноярск, Россия

ye.kondratyeva@chph.ras.ru

Твердотельные литиевые аккумуляторы являются одними из наиболее перспективных источников тока. Ожидается, что переход к твердым электролитам позволит разработать аккумуляторы, использующие металлический литиевый отрицательный электрод, что в свою очередь позволит повысить энергоемкость таких систем [1]. Твердые электролиты разделяют на неорганические керамические, полимерные и композитные. Наибольший интерес представляю композитные материалы (керамические частицы в полимерной матрице), так как они позволяют преодолеть основные недостатки двух других типов (нестабильный контакт с электродными материалами – у керамических электролитов; низкие механические модули и переход в вязко-текучее состояние – у полимеров).

В этой работе мы исследовали композитные материалы на основе комплекса полиэтиленоксид(ПЭО)-соль(LiTFSI), играющего роль полимерной матрицы, и неорганического наполнителя – нановолокон γ - Al_2O_3 . Добавление небольшого количества (менее 1 масс. %) нановолокон γ - Al_2O_3 в качестве наполнителя позволило добиться как улучшения механических свойств пленок (модуль упругости при испытаниях на разрыв возрастает примерно в 3 раза), так и повышения ионной проводимости материала, что может быть обусловлено как снижением степени кристалличности ПЭО, так и возникновением дополнительных путей ионной проводимости на интерфейсе ПЭО и Al_2O_3 .

Помимо этого, добавка нановолокон расширила диапазон существования самоподдерживающихся пленок, что позволило увеличить концентрацию соли без потери механической стабильности и,

следовательно, дополнительно повысить ионную проводимость материала за счет увеличения концентрации носителей заряда Согласно данным спектроскопии электрохимического импеданса ячейек с блокирующими электродами, полученные композитные электролиты обладают проводимостью до 10-3 См/см при комнатной температуре, что лишь на порядок уступает проводимости стандартных растворов электролитов, используемых в литий-ионных аккумуляторах.

Но основным преимуществом такого наполнителя является возможность модификации поверхности нановолокон [2], что открывает перспективы создания нового материала электролита с улучшенными свойствами.

Использованная литература:

1. Thorben Krauskopf, Felix H. Richter, Wolfgang G. Zeier, and Jürgen Janek // Chem. Rev. 2020, 120, 7745–7794
2. Simunin, M.M.; Voronin, A.S.; Fadeev, Y.V.; Mikhlin, Y.L.; Lizunov, D.A.; Samoilo, A.S.; Chirkov, D.Y.; Voronina, S.Y.; Khartov, S.V.// Polymers 2021, 13, 4374

Анодный материал Ge-Co-P для литий- и натрий-ионных аккумуляторов

[Ковтушенко Е.В.](#)^{1,2}, [Ли С.А.](#)^{1,2}, [Кулова Т.Л.](#)¹, [Скундин А.М.](#)¹

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия

² Национальный исследовательский университет «МЭИ», 111250 Москва, Россия

jeny4880523@gmail.com

Популярность разработок натрий-ионных аккумуляторов, приемников литий-ионных, растет с каждым годом, однако их технические характеристики (циклируемость, энергоемкость) уступают литий-ионным аналогам. Исследования направлены на получение электродных материалов с более высокой удельной емкостью и скоростными характеристиками, а также с малым падением

емкости при циклировании. В настоящей работе представлены данные о трехкомпонентной системе Ge–Co–P, касающиеся ее поведения в качестве отрицательных электродов (анодов) в литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторах.

Наноструктурные композиты Ge–Co–P состава $\text{CoGe}_2\text{P}_{0.1}$ были получены методом катодного осаждения из водного электролита. Морфология структуры композита была определена с помощью рентгенофлуоресцентного и рентгеноструктурного анализов.

Электрохимические измерения проводились в трехэлектродных ячейках, содержащих: рабочий электрод (Ge–Co–P) размером 1 см^2 , противоэлектрод и электрод сравнения. Последние были изготовлены из металлического лития или натрия, накатанных на никелевую сетку. Электроды разделялись сепаратором из полипропилена. Все операции по сборке ячеек и заливке их электролитом проводили в перчаточном боксе с атмосферой сухого аргона. В качестве электролитов использовались 1 M LiClO_4 в смеси пропиленкарбонат – диметоксизтан (7:3) и 1 M NaClO_4 в смеси пропиленкарбонат – этиленкарбонат (1:1). Содержание воды в обоих электролитах, измеренное методом кулонометрического титрования по Фишеру (917 Coulometer, Metrohm), не превышало 15 ppm . Измерения удельной емкости наноструктур Ge–Co–P проводились в гальваностатическом (зарядно-разрядные кривые) и потенциодинамическом (циклирующие вольтамперограммы) режимах. Плотности тока при гальваностатических экспериментах варьировали от 15 до 400 mA/g , скорости развертки при циклической вольтамперометрии составляли $0,05$, $0,1$ и $0,2 \text{ мВ/с}$. Пределы циклического потенциала составляли $0,01$ – $3,0 \text{ В}$.

По результатам циклирования выявлено, что исследуемые композиты способны к обратимому внедрению лития и натрия с удельной емкостью до 855 и 460 mAч/g соответственно и могут рассматриваться как перспективный материал для литий-ионных и особенно натрий-ионных аккумуляторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 21-13-00160).

Влияние состава смеси аргон-азот на морфологию и электрохимические свойства литиевых электродов, изготовленных магнетронным распылением

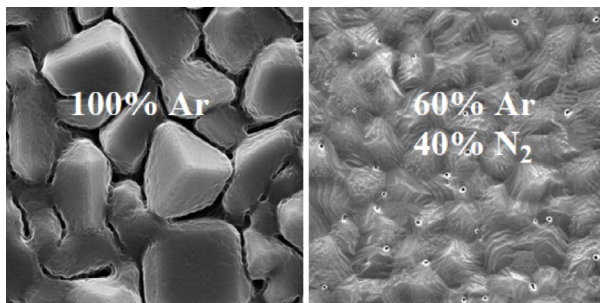
С.Э.Мочалов, Е.В.Кузьмина, Е.В.Карасева,
Г.Б.Камалова, В.С.Колосницын

Уфимский Институт Химии УФИЦ РАН, 450054,
Уфа, Россия

mochalov.sergey@googlemail.com

Применительно к литиевой энергетике магнетронное распыление различных материалов является наилучшим и наиболее перспективным из существующих технологий осаждения пленок из паровой фазы (PVD и CVD) по совокупности таких параметров как скорость осаждения, однородность слоев, стоимость оборудования [1]. Методом магнетронного распыления получают тонкие слои активных материалов положительных и отрицательных электродов, твердотельные электролиты и сепараторы а также функциональные слои различного состава и назначения на поверхности литиевых электродов. Магнетронное распыление является удобным методом изготовления тонкослойных литиевых электродов [2]. Структура и морфология поверхности литиевых электродов, изготовленных методом магнетронного распыления, оказывает существенное влияние на их физико-механические и электрохимические свойства.

В докладе суммированы результаты исследований влияния состава рабочей газовой смеси аргон : азот на морфологию и электрохимические свойства литиевых электродов, изготавливаемых магнетронным распылением из жидкофазной мишени. Литиевые электроды, полученные магнетронным распылением в среде аргона, не содержащего каких-либо примесей, имеют поликристаллическую структуру. Введение в состав газовой смеси приводит к уменьшению размеров кристаллов лития и, в предельном случае, к формированию микрокристаллической структуры литиевых электродов (рисунок).



Влияние азота на морфологию литиевых электродов объяснено образованием на поверхности растущих кристаллов лития слоя нитрида лития, нарушающего регулярность конденсирующихся слоев лития и затрудняющих рост кристаллов.

Литиевые электроды, полученные магнетронным распылением лития в смесях аргона с азотом, обладают лучшими электрохимическими свойствами по сравнению с электродами, полученными в чистом аргоне.

Использованная литература:

1. Ma, Y.; Li, L.; Qian, J.; Qu, W.; Luo R.; Wu, F.; Chen, R. // *Energy Storage Materials* 2021, 39, 203–224.
2. Mochalov, S.E., Nurgaliev, A.R., Kuzmina, E.V., Ivanov, A.L., Kolosnitsyn, V.S. // *Vacuum* 2019, 168, 108816.

Calibration-free Coulometric Sensors for Vanadium Redox Flow Battery Imbalance Monitoring

[Pavel Loktionov](#)^{1,2}, Roman Pichugov¹, Mikhail Petrov¹, Anatoly Antipov¹, Dmitry Konev²

¹ Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya sq. 9, 125047, Moscow, Russia

² Institute of Problems of Chemical Physics of RAS, Acad. Semenov av. 1, 142432, Chernogolovka, Russia

paul.loktionov@gmail.com

The vanadium redox flow battery (VRFB) technology is gradually fill a niche in the stationary energy storage market. In recent years, great progress has been made in increasing the discharge characteristics and energy capacity of electrolytes, but the problem of a gradual

decrease in the available capacity during its long-term operation has not yet been solved. The main reason of the VRFB capacity fade is the gradual increase in the average oxidation state (AOS) of the negolyte due to electrochemical and chemical side reactions. This problem is proposed to be solved by carrying out periodic rebalancing of electrolytes – in this case, partial electrochemical reduction of posolyte is carried out in a special membrane-electrode assembly (MEA) cell. Ideally, such a process can fully restore the battery capacity to its nominal value. However, the efficiency of such a process is highly dependent on the accuracy of information about the composition of both VRFB electrolytes and their AOS. The literature presents many methods for analyzing the composition of vanadium electrolytes, but all of them have their drawbacks. The presented methods are either relevant only for a specific composition of supporting electrolyte, or for dilute solutions, or demonstrate low accuracy in the analysis under the electrolyte imbalance conditions. In this work, we propose a unique method for assessing the vanadium electrolytes AOS – in-situ coulometry. According to this method, the electrolysis of the studied sample of vanadium electrolyte is carried out in a special symmetrical cell of the MEA. In this case, the investigated sample of is first electrooxidized to VO^{2+} , and then electroreduced to V^{+2} . Based on the amount of charge spent in both steps, the AOS is estimated. The proposed sensors were tested for the analysis of the composition of 1 and 1.6 M vanadium electrolytes. AOS estimates were verified by 3 methods – conventional coulomb-counting, spectrophotometry and ex-situ coulometric titration. The sensors showed good accuracy both in ideal conditions of a single charge of electrolytes and in conditions of long-term battery cycling under the unbalance conditions. The data obtained confirmed that during cycling, the negolyte AOS increases due to the appearance of a side electrochemical process of hydrogen evolution during charging at high voltage. It has been shown that the proposed in-situ coulometric titration cells can be successfully used for laboratory studies of VRFB, as well as integrated with an electrolyte rebalancing system for obtaining stable long-duration battery cycling.

Acknowledgement:

This research was financially supported by the Russian Science Foundation (project № 21-73-30029).

Трититанат натрия с иерархической структурой, организованной посредством самосборки нанотрубок, для натрий-ионных аккумуляторов

А.И. Неумоин, С.Л. Синебрюхов, Д.П. Опра,
А.Б. Подгорбунский, С.В. Гнеденков

Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
пр-т 100-летия Владивостока, 159, 690022,
Владивосток, Россия

anton_neumoин@ich.dvo.ru

Создание функциональных материалов с иерархической структурой, имеющих значительный потенциал практического использования, является активно развивающимся направлением нанотехнологий и индустрии наносистем. Такие материалы состоят из элементов разного масштаба, организованных таким образом, что элементы меньшего масштаба вставлены в элементы большего масштаба.

В настоящем исследовании разработан способ получения материалов на основе трититаната натрия, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, с иерархической двухуровневой (микро / нано) архитектурой, составленной из тонкостенных нанотрубок с внешним диаметром 6–9 нм, толщиной стенок 2–3 нм и длиной в несколько сотен нанометров. Синтез проведен в гидротермальных условиях в сильнощелочной среде. Полученные образцы $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ обладают высокоразвитой поверхностью, имеют поры с преимущественным размером в диапазоне мезопор. Изучено фазообразование в ходе прокаливании: при 500 °С зафиксировано превращение $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ в TiO_2 , отжиг до 350 °С не приводит к кардинальным изменениям в фазовом составе. Установлено, что в ходе термообработки при 350 °С материалы сохраняют структуру мезопористой системы, агрегации нанотрубок не наблюдается. Продукты характеризуются относительно высокой удельной электропроводностью (вплоть до 10–3 См/см) при комнатной температуре, термообработка способствует ее увеличению в 3 раза. Иерархическая архитектура на основе $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ демонстрирует многообещающие циклические и скоростные характеристики в качестве анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов. После 50 циклов заряда/разряда при плотностях тока 50, 150, 350 и 800 мА/г достигнуты,

Key Features of Hybrid TEMPO- Containing Redox-Conductive Polymers for Organic Batteries

соответственно, следующие значения обратимой ёмкости: 145, 120, 100 и 80. В ходе продолжительного циклирования при 350 мА/г обнаружена ёмкость около 95 мА·ч/г на 200-м цикле с эффективностью почти 100.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-00912).

[Vereshchagin Anatoliy](#)¹, [Lukyanov D.A.](#)¹, [Levin O.V.](#)¹

¹ Saint Petersburg State University, 199034, Saint Petersburg, Russia

Anatoliy_Ve@mail.ru

Nowadays lithium-ion batteries are the most widely used class of energy storage devices for both portable electronics and electric vehicles. Currently used inorganic electrode materials, suitable mainly for lithium-containing electrolytes, lead to gradual increase in the mining volume to satisfy the growing demand. The production of such batteries, as well as their disposal, requires much more energy than they can store, and generates a large amount of thermal and CO₂ emissions [1]. This problem of ecological safety stimulates the creation of new environment friendly energy technologies that would be devoid of the disadvantages of the commonly used batteries [2].

Redox-conductive nitroxyl-containing polymers (RCP) are promising candidates for replacement of inorganic-based energy storage materials, due to their high energy density and fast redox kinetics [3]. Unfortunately, charge transfer processes in such materials are poorly studied. Herein the main features of novel RCPs (Fig. 1) are reported. The in-depth analysis of these features provided insight into the link between RCPs structure and properties.

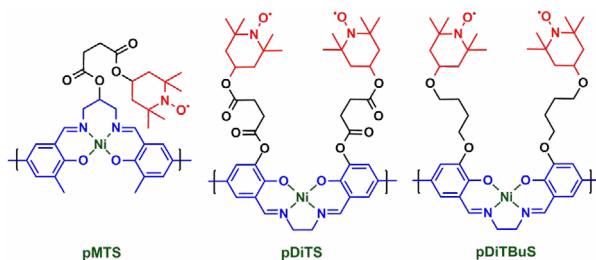


Fig. 1. Structure of studied RCPs.

Scientific research was partially performed at the centers of Physical Methods of Surface Investigation, Nanotechnology, Magnetic Resonance, Chemical Analysis and Materials Research of SPSU Research Park. Project was funded by RSF (#22-43-04414), supported by scholarship of the President of the Russian Federation No. SP-691.2021.1. and G-RISC funded by the German Federal Foreign Office via the German Academic Exchange Service (DAAD). EPR research was performed at Freie Universität Berlin (Prof. Dr. Jan Behrends – Berlin Joint EPR Lab)

References:

1. G. Majeau-Bettez, T.R. Hawkins, A.H. Strømman // *Environ. Sci. Technol.* 2011, 45, 10, 4548-4554.
2. P. Poizot, J. Gaubicher, S. Renault, L. Dubois, Y. Liang, Y. Yao // *Chem. Rev.* 2020, 120, 14, 6490–6557.
3. S. Muench, A. Wild, C. Friebe, B. Häupler, T. Janoschka, U.S. Schubert // *Chem. Rev.* 2016, 116, 9438-9484.

Differences in Electrochemical Behavior of Molybdenum Disulfide Electrode Materials in Alkyl Carbonate and Dioxolane/Dimethoxyethane Electrolytes

[A. I. Volkov¹](#), [E. G. Tolstopjatova¹](#), [V. V. Kondratiev¹](#)

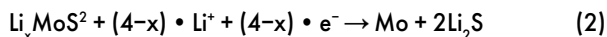
¹ Saint Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7/9, 199034, Saint Petersburg, Russia

a.i.volkov@spbu.ru

Layered two-dimensional materials, such as molybdenum disulfide (MoS₂) have earned widespread attention in multiple research areas, including various energy storage devices, most prominently in lithium-ion

batteries and supercapacitors [1].

The main advantage of MoS₂ in energy storage applications is its high theoretical specific capacity (670 mA h g⁻¹), owing to a series of reactions (1–3):



As the conversion reaction (2) is irreversible, the process (3) – the same one as in lithium-sulfur batteries – is predominantly responsible for the charge storage in the device after a few initial cycles. Firstly, this makes molybdenum disulfide a suitable initial component of the cathodes in lithium-sulfur batteries after the transformation of the material into S/Li₂S redox pair. The molybdenum metal nanoparticles synthesized in situ via (2) can serve as covalent binding agents, reducing polysulfide shuttling, which is a common problem within lithium-sulfur batteries. Secondly, the emergence of S \rightleftharpoons Li₂S as the main redox process means that 1,3-dioxolane/1,2-dimethoxyethane mixtures (DOL:DME), typical for lithium-sulfur batteries, might be more suitable electrolytes [2]. In addition, the presence of nanosized sulfur could effectively alleviate sulfur volume expansion during charge/discharge.

In this work, we study MoS₂-based electrode materials in CR2032 cells with lithium anode and either typical ethylene carbonate/diethyl carbonate (EC:DEC) with 1 mol dm⁻³ LiPF₆ electrolyte or DOL:DME with 1 mol dm⁻³ LiTFSI and 0.2 mol dm⁻³ LiNO₃. The electrochemical studies show that the cells cycled in (0.6–2.7) V range in DOL:DME electrolytes demonstrate the initial specific capacity values of up to 815 mA h g⁻¹ at a current density of 100 mA g⁻¹, and retain 69% of the initial capacity value after 100 GCD cycles. In contrast, the electrodes cycled in EC:DEC in (0.05–3.0) V range provided 847 mA h g⁻¹ initially, yet retained only 23% of the initial capacity after 100 GCD cycles. This shows the indisputable benefit of DOL:DME electrolyte use with MoS₂-based electrodes, which may be promising for further application of such electrodes in lithium-ion or lithium-sulfur batteries.

The authors would like to thank the Centre for X-ray

Diffraction Studies, the Interdisciplinary Resource Centre for Nanotechnology, the Centre for Physical Methods of Surface Investigation of the Research Park of Saint Petersburg State University. The work was funded by RFBR (grant № 20-33-90143).

References:

1. Wu, J.; Ciucci, F.; Kim, J. K. // *Chem. Eur. J.* 2020, 26(29) 6296–6319.
2. Lacey, M. J.; Yalamanchili, A.; Maibach, J.; Tengstedt, C.; Edström, K.; Brandell, D. // *RSC Adv.* 2016, 6(5) 3632–3641.

Metal Ions Pre-Intercalated Vanadium Oxides for Aqueous Zinc-Ion Batteries

[A. I. Volkov¹](#), [S. N. Eliseeva¹](#), [E. G. Tolstopjatova¹](#),
[F. S. Volkov¹](#), [L. Fu²](#), [V. V. Kondratiev¹](#)

¹ Saint Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7/9, 199034, Saint Petersburg, Russia

² State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, Jiangsu Province, China

a.i.volkov@spbu.ru

The past decade has seen the rapid development of aqueous zinc-ion batteries (AZIB), which show promise due to their low cost, environmental safety, high specific capacity and rate capability. The layered structure of vanadium oxide (V_2O_5) and the possibility of multielectron redox processes with formation of V^{5+} , V^{4+} , and V^{3+} species provide high theoretical capacity of 586 mA h g^{-1} via mixed intercalation of zinc ions and protons. However, repetitive intercalation along with incorporation of water molecules into the interlayer space causes the gradual degradation of the crystal structure of V_2O_5 with weakly bound layers, and amorphization of the material occurs, negatively affecting cycling stability.

One strategy to improve the functional properties of vanadium oxide cathodes is to tune the interlayer space of the host material by doping it with guest metal

ions. This approach of incorporating strongly bound species that expand and stabilize the layered structures is known as pillaring [1]. In such structures, only the reversible increase of the linear dimensions of the crystal perpendicular to the layers occurs upon recharging. The expansion of layers via pillaring both improves diffusion of zinc ions in the interlayer space and stabilizes crystal structure [2].

Here we report the results of the experimental studies on the synthesis, structure, and electrochemical properties of vanadium oxides pre-intercalated with metal ions (Na^+ , Co^{2+}) as cathode materials for zinc-ion batteries. The structure, composition, and morphology of the materials have been studied using X-ray diffraction, scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray analysis, and X-ray photoelectron spectroscopy. The electrochemical properties of the obtained pre-intercalated vanadium oxides ($\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$) were studied in CR2032 cells with zinc anode, aqueous 3 mol dm^{-3} ZnSO_4 electrolyte, and Whatman GF/A glass fiber separators by cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge methods. Among these, the best specific capacity values were obtained for $\text{Co}_x\text{V}_2\text{O}_5$ electrodes, which provided up to 380 mA h g^{-1} at a current density of 0.1 A g^{-1} , while the specific capacitance values for $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ reached 299 mA h g^{-1} .

The authors would like to thank the Centre for X-ray Diffraction Studies, the Interdisciplinary Resource Centre for Nanotechnology, the Centre for Physical Methods of Surface Investigation of the Research Park of Saint Petersburg State University. The work was funded by RFBR and NSFC (grant № 21-53-53012).

References:

1. Khairy, M.; Tinet, D.; van Damme, H. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1990, 12, 856–857.
2. Vujković, M.J.; Mladenović, D.; Milović, M.; Petrović, T.; Bajuk-Bogdanović, D.; Paunković, B.Š.; Mentus, S. // *Electrochim. Acta* 2022, 425, 140603.

Vanadium oxide doped with alkali metal cations as a cathode material for zinc-ion batteries

Volkov F.S.¹, Eliseeva S.N.¹, Kamenskii M.A.¹, Kondratiev V.V.¹

¹ Saint Petersburg State University, 7/9 Universitetskaya Emb., 199034, Saint Petersburg, Russia

Sokkorat@gmail.com

Lithium-ion batteries remain the main source of energy storage today, however, they have significant disadvantages associated with their explosiveness due to the use of organic electrolytes. Metal-ion batteries with water-based electrolytes, in particular zinc-ion batteries, are gaining more and more attention due to their advantages such as environmental friendliness, safety and lower price compared to lithium-ion batteries.

The issue of choice the cathode material for zinc-ion batteries is the most important for ensuring high capacitive characteristics of the battery and stability during long cycling. Layered metal oxides, especially vanadium ones, demonstrate good electrochemical performance because of reversible zinc intercalation in their crystal lattices. Vanadium(V) oxide is expected to have the highest theoretical capacity (589 mAh/g) due to the two-electron reaction [1]. Nevertheless, due to its drawbacks like long activation process and insufficient stability, it needs to improve it [2]. The introduction of alkali metal ions into the layered structure of vanadium oxide can increase the interlayer distances, which gives the stability and faster intercalation/deintercalation kinetics of Zn^{2+} [3].

M-doped V_2O_5 ($M = Li, Na, K, Cs$) was obtained as a result of a two-step synthesis. At the first stage, the corresponding alkali metal metavanadates were synthesized by mixing equimolar weights of V_2O_5 and alkali metal carbonates M_2CO_3 in water solution with subsequent boiling. In the second stage, MVO_3 was mixed with $VOSO_4 \cdot xH_2O$ in a molar ratio of 1:2 (pH = 3-4) in an aqueous solution and transferred in an autoclave at 180 °C for 5 days [4]. The obtained black powder was washed with water, ethanol and dried at room temperature.

The resulting powders were characterized by X-ray diffraction (XRD). The structure was established

by scanning electron microscopy. Electrochemical measurements (galvanostatic cycling, cyclic voltammetry) were performed in aqueous 3 M ZnSO₄ in the potential range of 0.3–1.5 V (vs. Zn/Zn²⁺). Acknowledgements: The financial support from RFBR (grant № 21-53-53012) is gratefully acknowledged. The authors would like to thank the Research Park of Saint Petersburg State University: 1) the Center for X-ray Diffraction Methods, 2) the Interdisciplinary Center for Nanotechnology.

References:

1. Chen, L.; Yang, Z.; Cui, F.; Meng, J.; Chen, H.; Zeng, X. // *Appl. Surf. Sci.* 2020, 507, 145137.
2. Mao, F.; Li, Y.; Zou, Z.; Huang, B.; Yang, J.; Yao, J. // *Electrochim. Acta* 2021, 397, 139255.
3. Zhang, W.; Zuo, C.; Tang, C.; Tang, W.; Lan, B.; Fu, X.; Dong, S.; Luo, P. // *Energy Technol.* 2021, 9(2), 2000789.
4. Zakharova, G. S.; Podval'Naya, N. V.; Kuznetsov, M. V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011, 56(2), 267-272.

Influence of conditions for the synthesis of organometallic polymeric materials on their electrochemical properties

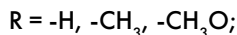
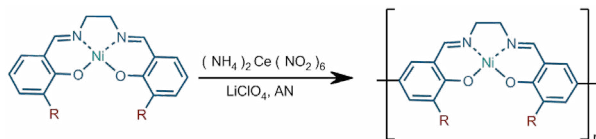
[Novoselova J.V.¹](#), [Levin O.V.¹](#), [Lukyanov D.A.¹](#)

¹ St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

julivit.n@gmail.com

Organic materials for electronic devices have attracted much research interest in the last decade. Due to various molecular structures, organic materials can be used in different fields from optoelectronic systems to batteries [1]. Polymeric nickel complexes with Schiff base ligands ([MRSalen]) are widely explored as prospective materials for energy storage, electroanalytical or optoelectronic applications. Variation of the substituents in the ligand bridge, imine functionalities and the aromatic core may easily tune the electrochemical properties of these complexes [2]. The key factor of successful development of electrode materials is rationalization of molecule design. Thus, a significant

increase in the stability, capacity and a change in materials morphology were shown for a series of Ni-based complexes with substituents in phenyl rings [3].



The electrochemical polymerization is a commonly used deposition method which allows the formation of thin polymer films on the electrode surface. One of the main disadvantages of this method is the inability of conductive polymer deposition on a non-conductive surface, as well as limitation on the electrode area that prevents the scaling of the polymerization process. As alternative approach the chemical polymerization method can be used, since it allows obtaining large amounts of polymer with a high yield with minimal energy costs for the process. Nevertheless, to date there is only slight analysis of the electrochemical properties identity of polymers obtained using different approaches was performed. In this work, we consider two methods for obtaining Schiff-based polymers using chemical and electrochemical polymerization, and study their composition, structure, and the effect of the synthesis conditions on electrochemical and energy-storing properties. Scientific research was partially performed at the centers of Physical Methods of Surface Investigation, Nanotechnology, Magnetic Resonance, Optical and Laser Materials Research of SPSU Research Park. Project was funded by RSF (#19-19-00175).

References:

1. Poizot, P., Gaubicher, J., Renault, S., Dubois, L., Liang, Y., Yao, Y. // *Chem. Rev.* 2020, 120, 6490–6557.
2. Freire, C., Nunes, M., Pereira, C., Fernandes, D. M., Peixoto, A. F., Rocha, M. // *Coordination Chem. Rev.* 2019, 394, 104–134.
3. Eliseeva, S. N., Alekseeva, E. V., Vereshchagin, A. A., Volkov, A. I., Vlasov, P. S., Konev, A. S., Levin, O. V. // *Macromol. Chem. Phys.* 2017, 218, 1700361.

Semiconductor Properties and Band Structure of the Anode Material Si@O@Al

A.S. Rudy¹, A.A. Mironenko¹, V.V. Naumov¹, S.V. Kurbatov¹, Yu.S. Egorova¹, A.V. Novozhilova¹

¹ Department of Nanotechnologies in Electronics, P.G. Demidov Yaroslavl State University, Sovetskaya Street 14, Yaroslavl 150003, Russia

rudy@uniyar.ac.ru

Silicon is of interest as a promising material for negative electrodes of lithium-ion batteries, since it has the maximum theoretical capacity with respect to the reversible lithium intercalation. The main obstacle to its application as an electrode material is considered to be the rigidity of the diamond-like silicon lattice. The introduction of lithium into the silicon lattice leads to a rapid rise in mechanical stresses and destruction of the anode long before reaching its theoretical capacity. To overcome this obstacle, a nanocomposite material Si@O@Al was developed, which main component is amorphous silicon α -Si (~70%) [1]. However, when it was used as an anode material in thin-film solid-state lithium-ion batteries, it turned out that instability is not the only disadvantage of silicon. It was found that in the process of charging the battery at a high degree of lithiation (Li concentration of about $6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), a hike appears on the flat part of the charging curve, which means an increase in the internal resistance of the battery. An explanation of this phenomenon from the point of view of the amorphous silicon band structure was given in [2]. The explanation was based on the assumption that the Si@O@Al main component is the α -Si(Al) solid solution, which has p-type conductivity, and when the anode is lithiated, the α -Si(Al) changes its conductivity type. As a result, the Ti| α -Si ohmic contact, initially forward-biased, becomes rectifying and reverse-biased, as a result of which its resistance increases. In the galvanostatic charging mode, this leads to an increase in the voltage applied to the battery, which manifests itself as a hike on the charging curve. The validity of the assumption about the hole conductivity of α -Si(Al) is confirmed by the results of [3], where the current-voltage characteristics of the Ti| α -Si transition were studied. In this report, a generalization

of the results of works [1-3] is given and the results of a study of the parameters of the band structure of the a-Si(Al) solid solution are presented.

Funding: This research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation grant number 0856-2020-0006.

References:

1. Mironenko, A.A.; Fedorov, I.S.; Rudy, A.S.; Andreev, V.N.; Gryzlov, D.Yu.; Kulova, T.L.; Skundin, A.M. Charge–discharge performances of the Si–O–Al electrodes // *Monatshefte fur Chemie – Chemical Monthly* 2019, 150, 1753-1759.
2. Rudy, A.S.; Mironenko, A.A.; Naumov, V.V.; Churilov A.B. Schottky Barrier in Si–M Structures of Solid-State Lithium-Ion batteries // *Tech. Phys. Lett.* 2022, 48, 32-35.
3. Rudy, A.S.; Churilov A.B.; Mironenko, A.A.; Naumov, V.V.; Kurbatov, S.V.; Kozlov, E.A. Features of the I-V characteristics of the Ti-Si@O@Al junction // *Tech. Phys. Lett.* 2022 (in press).

Examination of self-discharge phenomenon for hard carbon anode materials in sodium ion-batteries

Sultanova Y.V.¹, Bobyleva Z.V.^{1,2}, Lakienko G.P.¹, Drozhzhin O.A.²

¹ Department of material science, Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory GSP-1, 119991 Moscow, Russia

² Chemistry department, Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory GSP-1, 119991 Moscow, Russia

Lithium-ion batteries (LIBs) are successfully used in portable devices, but due to the high cost of lithium raw materials there is a need to develop alternative systems. Sodium–ion system draws the most attention, since sodium is widespread in nature, and the cost of sodium-containing raw materials is two orders of magnitude lower than lithium ones [1]. For the successful commercialization of sodium-ion batteries, several fundamental and practical issues in the development of anode materials need to be solved [2]. A number of general requirements are imposed on anode materials:

inexpensive cost, simplicity of synthesis, high specific capacity and Coulomb efficiency, good cyclability and durable charge retention, in other words low self-discharge rate.

Non-graphitizable carbon (also known as hard carbon) is the most promising anode material for SIBs [3]. Hard carbon is class of carbonaceous materials with highly amorphous structure consisted of curved graphene layers in strong cross-linking bonds, defect sites and open surface and internal pores. Though many electrochemical parameters of HCs are studied and presented in the literature, there is lack of information about the self-discharge phenomenon and its mechanism for this type of materials. However, several authors hypothesized higher rates of self-discharge in SIBs than in LIBs due to the higher solubility of the SEI components in electrolyte [4]. This work is devoted to the study of self-discharge of various hard carbon material. For this study, we have selected several HC samples with different nature of precursors and the synthesis method. Before the self-discharge study, electrochemical cells with hard carbon were precycled against sodium metal. After hard carbons were fully charged, open circuit potential of the cell had been recorded for one month. It was found that different HC samples demonstrate different self-discharge rates. The work presents our conclusions about the influence of the synthesis method, morphology and microstructure on the self-discharge rate of different HC samples. This work was supported by the Russian Science Foundation (Project No. 17-73-30006-P).

References:

1. Kulova, T.L. A Brief Review of Post-Lithium-Ion Batteries // *International Journal of Electrochemical Science*. 2020. P. 7242–7259.
2. Li, J. et al. Materials processing for lithium-ion batteries // *Journal of Power Sources*. 2010. Vol. 196(5). P. 2452–2460.
3. Bobyleva, Z. V. et. al. Unveiling pseudocapacitive behavior of hard carbon anode materials for sodium-ion batteries // *Electrochimica Acta*.
4. Mogenson R., et. al. Solubility of the Solid Electrolyte Interphase (SEI) in Sodium Ion Batteries// *ACS Energy Lett*. 2016, 1, 6, 1173–1178.

Влияние добавки фторэтиленкарбоната к электролиту ТС-Е918 на электрохимические характеристики макропористых кремниевых анодов

Г.В. Ли¹, А.М. Румянцев¹, Е.В. Астрова¹, М.Ю. Максимов²

¹ ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Политехническая 26, 194021, Санкт-Петербург, Россия

² СПбПУ Петра Великого, Политехническая 29, 195251, Санкт-Петербург, Россия

GalynaFedulova@mail.ioffe.ru

Кремниевые аноды, получаемые методом электрохимического травления, демонстрируют высокие удельные емкости и могут успешно использоваться для ЛИА. Ранее мы продемонстрировали, что упорядоченные структуры с вертикальными Si стенками толщиной 300 нм, могут стабильно работать в течение тысячи циклов в режиме ограничения зарядной емкости величиной $Q_{ch}=1000$ mAh/g [1]. Промышленное использование подобного рода структур ограничено из-за высокой стоимости материала и процессов фотолитографии. Переход на более дешёвый солнечный n-Si, и получение на его основе неупорядоченных структур [2], позволило сохранить высокие емкостные характеристики в течении 200-320 циклов [3]. Циклические и емкостные характеристики Si анодов могут быть увеличены за счет покрытия его поверхности проводящими материалами и (или) добавкой в электролит различных компонентов. В данной работе исследовано влияние добавки в электролит 3wt% фторэтиленкарбоната (ФЭК). Установлено, что ФЭК приводит к снижению скорости деградации: для образца без добавки разрядная емкость $Q_{dch}=1000$ mAh/g оставалась неизменной в течение 210 циклов, а для такого же образца с добавкой ФЭК в течение более 500 циклов (на момент написания тезисов). ФЭК улучшает на 20-30% и мощностные характеристики анодов. Исследования годографов импеданса в зависимости от напряжения ячейки (рис. 1) и от числа циклов показало, что добавление ФЭК уменьшает более чем в два раза общий импеданс системы, сопротивления электролита, SEI и переноса заряда. С числом циклов параметры SEI мало меняются, а сопротивление переноса заряда увеличивается в обоих электролитах.

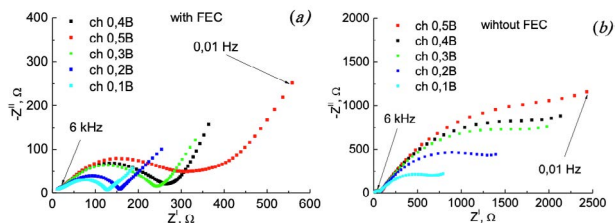


Рис. 1. Годографы импеданса S_i анода от напряжения на 300 цикле с (а) и без (б) ФЭК.

Использованная литература:

1. Li G.V.; Rummyantsev A.M.; Levitskii V.S.; Beregulín E.V.; Zhdanov V.V.; Terukov E.I.; Astrova E.V. // *Semicond. Sci. Technol.* 2016, 31, 1, 014008
2. Astrova E.V.; Preobrazhenskiy N.E.; Lihachev A.I.; Li G.V. // *J. Micromech. Microeng.* 2018, 28, 115014.
3. Ли Г.В.; Астрова Е.В.; Преображенский Н.Е.; Румянцев А.М.; Павлов С.И.; Берегулин Е.В. // *ЖТФ* 2019, 89, 5, 711-716.

Hydrogen-vanadium flow battery as a promising stationary energy storage device

Ruban E.A.^{1,2}, Konev D.V.^{1,2}

¹ Institute of problems of chemical physics RAS, Ac. Semenov avenue 1, 142432, Chernogolovka, Russia

² Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, Leninsky prospect 31 k4, 119071 Moscow, Russia

evgeny.ruban991@gmail.com

Nowadays new energy sources are required to overcome the ever-increasing demand for energy carriers and to solve the environmental problems of the present time. One of the promising chemical power sources can be the combination of a gas-diffusion hydrogen electrode of a hydrogen-air fuel cell and a liquid flow electrode of a vanadium flow battery (VFB) in one device, called a hydrogen-vanadium flow battery (HVFB) [1]. In this study, an experimental laboratory HVFB cell was assembled, its voltage characteristics were studied and charge-discharge cyclic tests were carried out.

The membrane-electrode assembly used graphite monopolar plates, an LNGPF GEC-102 ion exchange membrane with a thickness of 50 microns with a Freudenberg H24C3 gas diffusion electrode pressed on the hydrogen side with a deposited catalytic layer (Pt/C loading of 0.232 mg/cm²) and carbon paper SGL 39AA on the side of a liquid electrode with an electrode area of 2x2 cm². The electrolyte was a 4M sulfuric acid solution of 1M vanadyl sulfate, flow rate 93 ml/min. The high-frequency resistance of the cell at an open circuit voltage was 0.36 Ohm * cm². The maximum specific power at SOC 50% vanadium electrolyte exceeded 423 mW/cm² at 550 mA/cm².

HVFB can be successfully used as a replacement for VFB, since it uses only half of the expensive vanadium electrolyte [2], there are no negative effects associated with cross-contamination of electrolytes by crossover of vanadium compounds (the need for electrolyte rebalancing disappears), etc.

The work was carried out within of the State Assignment (state registration № AAAA-A19-119061890019-5).

References:

1. Barun Kumar Chakrabarti et al. // *ACS Appl. Nano Mater.* – 2021, 4, 10, 10754–10763.
2. C. A. Pino-Muñoz et al. // *J. Electrochem. Soc.* – 2019, 166 (15), 3511-3524.

Электроосаждение кремния из расплавленных солей для литий-ионных источников тока

[Суздальцев А.В., Гевел Т.А., Жук С.И., Устинова Ю.А., Павленко О.Ю.](#)

Уральский федеральный университет, Мира 28, 620002 Екатеринбург, Россия

a.v.suzdaltsev@urfu.ru

Возможность применения кремния для изготовления анодов литий-ионных источников тока активно исследуется ввиду того, что теоретическая удельная емкость кремния по литию может достигать 4200 мАч/г, что на порядок превышает емкость

используемого в настоящее время графита (372 мАч/г). Одним из препятствий использования кремниевых анодов в литий-ионных источниках является разрушение кремния в ходе циклирования, которое приводит к нарушению контакта анода с токоподводом. В этом случае для повышения емкости при сохранении устойчивости работы могут быть использованы композитные аноды (в частности, Si/C) с субмикронными и наноразмерными частицами кремния, которые могут быть получены или нанесены непосредственно на токоподвод путем электроосаждения из расплавленных солей. В настоящее время наибольшее внимание сосредоточено на получении кремния при электролизе хлоридно-оксидных ($\text{CaCl}_2\text{-CaO-SiO}_2$), фторидно-оксидных ($\text{NaF-LiF-Na}_2\text{SiO}_3\text{-SiO}_2$) и фторидно-хлоридных ($\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$) расплавов при температуре от 700 до 850 °С [1-3]. Несмотря на полученные авторами положительные результаты при литировании/делитировании полученного кремния в составе литий-ионных источников тока стоит отметить, что присутствие в расплавах оксидов может приводить к их включению в объем частиц кремния, а присутствие в расплавах фторидов – к повышенной коррозии материалов электролизера и появлению нежелательных примесей в кремнии.

Нами была проведена серия экспериментов по электроосаждению кремния из хлоридных расплавов на основе смесей KCl, CsCl и LiCl с добавкой до 5 мас.% K_2SiF_6 в диапазоне температур от 300 до 790 °С. Преимуществами выбранных расплавов являются возможность очистки солей методом зонной перекристаллизации, их высокая растворимость в воде и пониженная химическая агрессивность по отношению к конструкционным материалам электролизера. В результате были определены параметры управляемого получения микроразмерных и субмикронных осадков кремния в виде волокон, трубок, игл и сплошных пленок, которые были использованы для изготовления анодов экспериментальных образцов литий-ионных источников тока.

Работа выполнена в рамках соглашения №075-03-2022-011 от 14.01.2022 (FEUZ-2020-0037).

Single crystal Ni-rich NMC cathode materials with high tap density for lithium-ion batteries

Использованная литература:

1. Yu, Q.; Liu, J.; Liang, Y.; Liu, T.; Zheng, Y.; Lai, Zh.; Liu, X.; Chen, J.; Zhang, Q.; Li, X. // *Electrochim. Acta* 2022, 422, 140515.
2. Shen, L.; Wang, D.; Ali, K.; Li, M.; Shi, Zh. // *J. Electrochem. Soc.* 2021, 168, 120509.
3. Yasuda, K.; Kato, T.; Norikawa, Yu.; Nohira, T. // *J. Electrochem. Soc.* 2021, 168, 112502.

[A. Pavlova](#)¹, [I. Moiseev](#)¹, [A. Savina](#)¹, [A. Abakumov](#)¹

¹ Skolkovo University of Science and Technology, 121205 Moscow, Russia

Alina.Pavlova@skoltech.ru

Nowadays one of the most promising electrodes (cathodes) for Li-ion batteries are Ni-rich layered oxides $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x \geq 0.6$, so-called Ni-rich NMC) which demonstrate high specific capacity (≥ 220 mAh/g) and energy density (≥ 800 Wh/kg). However, insufficient cyclic and thermal stability as well as low tap density hinder broad commercial application of commonly used polycrystalline Ni-rich NMCs. One of the promising approaches to solve these problems is to design primary particles with the size of $> 1-2$ μm consisting of a single crystalline domain, so-called "single crystal" Ni-rich NMCs. The single crystal primary particles demonstrate diminished surface reactivity towards electrolyte, improved resistance to mechanical cracking and higher compacting density that contributes to increasing capacity retention and volumetric energy density, respectively.

Within this work high energy density cathode materials based on Ni-rich NMCs in the form of single crystal particles with spherical and spherical-like shapes were developed. Powder X-ray diffraction confirmed that materials have α - NaFeO_2 type crystal structure with $R\text{-}3m$ symmetry without any impurity phases. Rietveld refinement was performed and revealed that the occupancy of Li^+ positions by transition metal atoms is

less than 1%, which indicates a low degree of cationic disorder in the structure of the obtained materials. According to STEM-EDX, the obtained materials possess the homogeneous distribution of the transition metals Ni, Co, Mn. The quantified cationic compositions correspond well their nominal stoichiometries. It has been demonstrated that the morphology of the obtained single crystal particles is presented in the form of truncated octahedra and spheres with a size of 1-15 μm . The spherical shape of the particles and the wide size distribution of particles result in a high tap density (3.0 g/cm^3), which has an extremely positive effect on the volumetric energy density of the obtained materials. In addition, they demonstrate outstanding cycling stability in both half-cell and full-cell configurations. For instance, single crystal Ni-rich NMC $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ provides the improved capacity retention from about 70% to more than 80% after 300 charge-discharge cycles (vs. Li/Li^+), while the discharge capacity at high current density (corresponding to battery charge and discharge during only 20 min) increased by 20% compared to polycrystalline analog.

The research work is supported by Russian Science Foundation (RSF) (#20-13-00233).

**Физико-Химические
Свойства
Сольватных
Ионных Жидкостей
на Основе
Бис-(трифтор-
метансульфонил)
имида Лития
и Сульфолана**

[А.А. Саввина](#)¹, [Е.В. Карасева](#)¹, [В.С. Колосницын](#)¹

¹ Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, Пр. Октября, 69, 450054, г. Уфа, Россия

asavvina@gmail.com

Сольватные ионные жидкости (СИЖ) являются новым типом электролитных систем, представляющий большой интерес для энергоемких накопителей электрической энергии [1-2]. СИЖ обладают высокой удельной электропроводностью, широким температурным диапазоном работоспособности, безопасностью и низкой стоимостью. По своей химической природе СИЖ представляют

собой сольватные комплексы литиевых солей с апротонными диполярными растворителями (АДР). В системе «АДР – литиевая соль» возможно существование сольватных комплексов нескольких составов, различных по своим физико-химическим свойствам [3].

В работе изучены состав и физико-химические свойства сольватных комплексов, существующих в системе сульфолан (SL) – бис-(трифторметансульфонил)имид лития (Lilm). Методом вакуумной гравиметрии показано, что при температуре изотермического испарения сульфолана 40° - 50° С образуется Lilm · 3SL, а 60° - 70° С – Lilm · 2SL. Сольватный комплекс Lilm · 3SL обладает более высокой электропроводностью, чем Lilm · 2SL (рисунок).

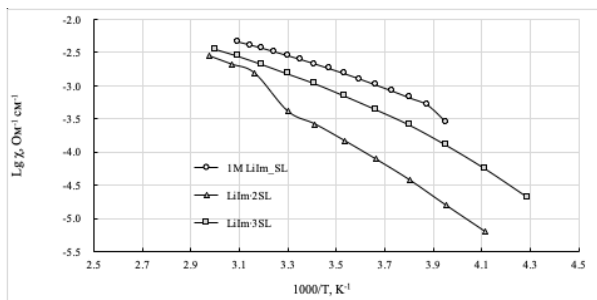


Рисунок – Температурные зависимости электропроводности 1М раствора Lilm в SL и сольватных комплексов Lilm · 2SL, Lilm · 3SL.

Низкотемпературные свойства СИЖ были изучены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Установлено, что термограмме ДСК сольвата Lilm · 3SL в диапазоне температур от -70° до $+60^{\circ}$ С отсутствуют тепловые эффекты, что указывает на его нахождение в жидкофазном состоянии. На термограмме ДСК сольвата Lilm · 2SL наблюдаются три тепловых эффекта, соответствующие процессам плавления при -61° и $+27^{\circ}$ С и застывания при -8° С.

Работа выполнена в рамках гранта РНФ, проект RSF-NSFC №21-43-00006.

Использованная литература:

1. Azov, V.A.; Egorova, K.S.; Seitkalieva, M.M.; Kachin, A.S.; Ananikov, V.P // *Chem. Soc. Rev.* 2018, 47, 1250–1284.
2. Ueno, K.; Yoshida, K.; Tsuchiya, M.; Tachikawa, N.; Dokko, K.; and Watanabe, M. // *J. Phys. Chem.* 2012, B 116, 11323–11331.
3. Карасева, Е.В.; Саввина, А.А.; Кузьмина, Е.В.; Мочалов, С.Э.; Колосницын, В.С. // *Журнал физической химии* 2022, 96, 93–98.

Insights into boron modification of Ni-rich NMC cathode materials for lithium-ion batteries

[Orlova E.D.¹](#), [Skvortsova I.¹](#), [Savina A.A.¹](#), [Abakumov A.M.¹](#)

¹ Skolkovo Institute of Science and Technology, 143026 Moscow, Russia

Elena.Orlova2@skoltech.ru

Lithium-ion batteries (LIBs) have become nowadays an important tool for electric vehicles and various portable devices. One of the most promising cathode materials for LIBs is Ni-rich layered transition metals oxides, in particular, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811) delivering a high practical capacity of ~200 mAh/g. However, the practical application of Ni-rich NMCs is limited due to the problem of a rapid decrease in specific capacity over the battery life. Currently, the perspective approach facing the stability problems is doping. Among the frequently-used elements, boron is one of the most appealing but ambiguous dopants. It is believed to stabilize the structure introducing stronger B-O bonds, compared to Ni-O, and demonstrated to enhance the electrochemical stability. At the same time, the doping itself, the distribution of dopant and intrinsic mechanisms of the reported improvements remain unclear because of the difficult detectability of boron in very small concentrations, requiring further detailed investigations. Thus, the aim of the present work is to establish the influence of boron addition to the Ni-rich NMC ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$) on the structure, morphology, and electrochemical behavior of cathode materials.

Within the work, the series of cathode materials based on NMC811 with the addition of 1, 2, 3, and 10 mol.% of boron was prepared via solid-state synthesis by mixing co-precipitated hydroxide precursor $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$, lithium hydroxide and boric acid and annealing in an oxygen atmosphere. The PXRD patterns reveal that cathode materials samples, modified by 1, 2, and 3 mol.% of B, possess layered NaFeO_2 -type structure (sp. gr. $R\text{-}3m$) with no extra phase present, while the addition of 10 mol.% of B ends in the formation of spinel phase and Li_3BO_3 (sp. gr. $\text{P}21/a$). It is worth mentioning that as the boron content rises from 0 to 10 mol.%, the (006)/(012) and (108)/(110) peaks are gradually merging, indicating the increase of layered structure disordering that was also supported by results of PXRD profiles Rietveld refinement. That observation demonstrates that previously reported the B addition effect, proved with small lattice parameter changes, is mistakenly assigned to the doping rather than the increase of disordering in a layered structure, associated with Ni^{2+} and Li^+ ions positions exchange. Besides, due to SEM and HAADF-STEM imaging, it was demonstrated that B-modification of NMC811 leads to the oriented growth of primary particles in a form of elongated rods, compared to large equiaxed primary particles of unmodified NMC811, which assemble into spherical agglomerates, so that the Li layers have a radial orientation, enabling better Li^+ diffusion from the center to the surface of the spherical particles. A comparative study of the B-modified materials with HAADF-STEM and EELS revealed that the B-containing phase exists in the form Li_3BO_3 and covers the surface primary particles acting as a surface protective coating rather than doping. According to the prolonged galvanostatic charge/discharge cycling in the 2.7-4.3 V vs. Li/Li^+ cycling, this modification greatly improves the cycling stability up to 80% of the initial capacity after 300 cycles (vs. 69% for unmodified NMC811).

This research was funded by the Russian Science Foundation, grant 20-13-00233.

Исследование обратимого электрохимического внедрения лития в бор

Грызлов Д.Ю., Кулова Т.Л., Скундин А.М.

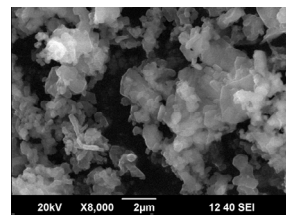
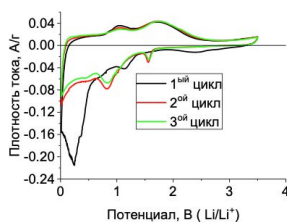
Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Россия, Москва,
Ленинский просп., 31, корп. 4

askundin@mail.ru

Привлекательность бора как функционального материала для отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов определяется его потенциально высокой теоретической ёмкостью по внедрению лития. В литературе упоминается возможность получения таких соединений бора с литием, как Li_7B_6 (что соответствует теоретической удельной ёмкости 2846 мАч/г), Li_5B_4 (3046 мАч/г), Li_2B (4873 мАч/г) и Li_3B (7309 мАч/г). Возможность внедрения лития в 2D материалы на основе бора была показана расчётами из первых принципов и предсказывается возможность достижения удельной ёмкости 1653 – 1720 мАч/г.

В этой работе изучено внедрение лития в электроды на основе аморфного бора. Установлено, что обратимая ёмкость при внедрении лития составляет около 750 мАч/г. Наиболее эффективными с точки зрения удельной ёмкости являются электроды, содержащие графен в качестве электропроводящей добавки.

На рисунке 1 представлены циклические вольтамперограммы электрода на основе бора при внедрении/экстракции лития и СЭМ-изображения морфологии исходного порошка бора. Средний размер частиц бора составлял около 500 нм. По данным электронно-дисперсионного анализа порошок бора содержал примеси С, О, Al, Mg, Si, P, Fe. Общее содержание примесей не превышало 4 масс.



а)

б)

Рисунок 1 – (а) циклические вольтамперограммы электродов из бора с использованием графена в качестве электропроводящей добавки ($\nu=0.025$ мВ/с), (б) изображение исходного порошка бора в сканирующем электронном микроскопе

Финансирование:

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ

Impact of SiO_2 on the crystallization kinetics and electrical conductivity of lithium aluminum germanophosphate glasses

S.V. Pershina¹, E.S. Kuznetsova^{1,2}

¹ Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, st. Akademicheskaya, 20, 620066 Ekaterinburg, Russia
² Ural Federal University, st. Mira, 19, 620002, Ekaterinburg, Russia

svpershina_86@mail.ru

High-conductivity Li^+ solid electrolytes are found among NASICON-structured conductors with the general formula $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{Ti, Ge, Zr, Hf}$ or Sn) for all-solid-state Li-metal and Li-ion batteries [1-3]. It is known that Al-doped lithium germanophosphates are chemically stable versus metallic Li and have a high Li-ion conductivity at room temperature of $\sim 10^{-4}$ S/cm for $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ composition [2]. The highest electrical conductivity of solid electrolyte is achieved by glass crystallization obtaining [2], so it is important to know the thermal properties of the initial glasses and their crystallization kinetics.

Glasses of $\text{Li}_{1.5+x}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($x = 0-0.5$) series were obtained by melt quenching method. The amorphous structure of the obtained samples was

determined by X-ray diffraction method. To determine the influence of SiO_2 on the thermal properties of the glass in $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ system, crystallization kinetics of Si-doped and Si-free glasses was studied by DSC at different heating rates. The activation energy for crystallization (E_c) of glasses was calculated by the Kissinger model [3]. The electrical conductivity of the samples was measured by the impedance method. We showed that E_c of Si-doped glasses is lower compared to that of Si-free glasses. The conductivity of the glasses increases with the growth of SiO_2 content. Also the conductivity of the glass-ceramics obtained from glasses doped with SiO_2 is $>10^{-4}$ S/cm at room temperature, therefore, they are promising for all-solid-state batteries. The reported study was funded by the Russian Science Foundation according to the research project № 22-23-01099.

References:

1. Zhang, Z.; Shao, Y.; Lotsch, B.; Hu, Y.-S.; Li, H.; Janek, J.; Nazar, L.F.; Nan, C.-W.; Maier, J.; Armand, M.; Chen, L. // *Energy Environ. Sci.* 2018, 11, 1945–1976.
2. DeWees, R.; Wang, H. // *ChemSusChem* 2019, 12, 3713–3725.
3. Pershina, S.V.; Antonov, B.D.; Farlenkov, A.S.; Vovkotrub, E.G. // *J. Alloys Compd.* 2020, 835, 155281.

Laser-induced degradation of oxide electrode materials for lithium battery

Alexander Ryabin, Alexei Nikiforov, Evgenii Korobov, Dmitry Pelegov

Ural Federal University, 19 Mira Street, 620002, Ekaterinburg, Russia

dmitry.pelegov@urfu.ru

Raman spectroscopy is a popular tool for structural characterization of various materials. Confocal Raman microscopes are relatively inexpensive, easy to use and maintain, and enables sample imaging with submicron

lateral resolution. It is common to consider Raman spectroscopy as a nondestructive method, but the point is that this can be challenged for most lithium battery materials.

In this work we study laser-induced processes for most popular oxide electrode materials – LiFePO_4 , LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (pristine and Mn-doped) and LiMn_2O_4 . We have revealed the variety of degradation processes and pathways. As a result of our extensive studies, we can conclude that the problem is not laser-induced degradation itself, but the lack of its research. And we believe that laser-induced degradation is not a shortcoming but the unique possibility to provide an insight into degradation processes of various origins.

The research was funded by the Russian Science Foundation (project No 22-22-00350, <https://rscf.ru/project/22-22-00350>).

The Distribution of Relaxation Times (DRT) Method Applied to Analysis of the Impedance of Lithium-Ion Battery Systems

D.Yu. Semerukhin, A.V. Kubarkov, O.A. Semenikhin, V.G.Sergeyev, E.V. Antipov

Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, 119991, GSP-1, 1-3 Leninskiye Gory, Moscow, Russia

fawn.ru@mail.ru

DRT conversion is a relatively new method of analysis of Electrochemical Impedance Spectrum (EIS), which based on the representation of the investigated system in the form of a distribution of serially connected RC (resistor and capacitor) elements [1]. The main advantage of the method is that the parameters of such elements need not be specified beforehand and are determined directly in the process of impedance analysis. Thus, the method does not require a-priori introduction of equivalent circuits, which is an undeniable advantage. The method is quite powerful as it can separate a large number of components of the impedance spectrum [2]. The number of these components also need not be introduced beforehand and is determined directly in the process of the DRT analysis. Thus, in the coming years DRT method

will certainly receive more attention at the forefront of the science of electrochemical energy storage systems. In this work, we have verified the correctness of the DRT conversion method and validated this method in relation to real lithium-ion battery systems. Validation took place by changing the system parameters such as composition and preparation conditions of electrode, degree of charge/discharge of the battery. In particular, we chose electrodes that were based on lithium iron phosphate but employed the binders that were radically differed in their properties (PEDOT: PSS and PVDF). Also, the effects of conductive additives such as single-walled carbon nanotubes and electrode treatment with heat or pressure up to 5 MPa were analyzed.

As a result, we were able to fully match the peaks of the resulting distribution with the processes occurring in the cell. Moreover, based on this analysis, we were able to detect some features that were not previously described in the literature. For example, we found that the impedance of highly conductive electrodes is determined by the conductive additive rather than the nature of the binder used. This is really an unexpected finding that could allow researchers to expand the range of binders used in lithium-ion battery systems as well as focus attention on the other binder characteristics such as adhesion to the current collector, flexibility, extensibility, etc. It has also been shown that pressing the electrode reduces only the resistance related to the binder but does not affect the capacity of the active material in the electrode and the transport of lithium ions in it. The work was supported by the Russian Science Foundation, project 17-73-30006-P.

References:

1. Ciucci F., Chen C. Analysis of electrochemical impedance spectroscopy data using the distribution of relaxation times: A Bayesian and hierarchical Bayesian approach // *Electrochimica Acta. Elsevier Ltd*, 2015. Vol. 167. P. 439–454.
2. Klotz D. et al. The Distribution of Relaxation Times as Beneficial Tool for Equivalent Circuit Modeling of Fuel Cells and Batteries // *ECS Transactions. The Electrochemical Society*, 2012. Vol. 41, № 28. P. 25–33.

Development of microwave-assisted hydrothermal synthesis techniques for obtaining a protective coating on the surface of Ni-rich layered oxides

Sitnikova L.A.¹, Dolzhikova E.A.^{1,2}, Savina A.A.¹, Abakumov A.M.¹

¹ Skolkovo Institute of Science and Technology, 121205, Moscow, Russia

² D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Russia

Lyutsia.Sitnikova@skoltech.ru, dolzhikova01@list.ru

Layered lithium and transition metals oxides

$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$) with high nickel content ($x > 0.6$) demonstrate high electrochemical capacity (~220 mAh/g at 2.7-4.3 V vs. Li/Li⁺) and high energy density (900 Wh/kg). However, due to low cycling life and low thermal stability, these materials are limited in practical application as a cathode material for lithium-ion batteries [1]. Using various methods for protecting the surface of cathode material particles (applying protective coatings, creating "core-shell" structures etc.), these problems can be solved, since protective coatings provide thermal and electrochemical stability while maintaining a high specific capacity of the active cathode material [2].

In this work, a microwave-assisted hydrothermal synthesis technique was developed and optimized to obtain a series of core-shell structured cathode materials with different thicknesses of the shell based on Ni-rich NMC with high Ni content ($x = 0.95$) as a core and Co-rich layered oxides. The obtained materials are single-phase and adopt a hexagonal α - NaFeO_2 structure (sp. gr. $R\bar{3}m$) with low anti-site disordering level (Ni²⁺ in Li⁺ positions 1.4 - 2.9%). According to the SEM and TEM data, the material is spherical particles with a narrow particle size distribution, where a denser core and a shell are distinguished in spherical agglomerates, consisting mainly of rod-shaped primary particles. Modified materials obtained by microwave-assisted hydrothermal method demonstrate high values of discharge capacity at different current densities and high cyclic stability (maintaining a specific discharge capacity of 97% of the initial for 100 cycles at 1C at 2.7 - 4.3 V rel. Li/Li⁺) compared to non-modified material (87%). This developed synthesis method is

also optimized to obtain protective coatings by metal oxides such as Al, Ti, Zr, Mg. A series of samples with different coating thicknesses has been obtained, primary characterization methods have been carried out, which show the formation of protective coatings on the surface of cathode materials.

The research work is supported by Russian Science Foundation (#20-13-00233).

References:

1. Ding Y, Cano ZP, Yu A, Lu J, Chen Z. Automotive Li-Ion Batteries: Current Status and Future Perspectives. *Electrochem Energy Rev.* 2019;2(1):1-28.
2. Cho Y, Oh P, Cho J. A new type of protective surface layer for high-capacity ni-based cathode materials: Nanoscaled surface pillaring layer. *Nano Lett.* 2013;13(3):1145-1152.

Structural and Electrophysical Features of Nickel-doped Sodium Tritisitanate

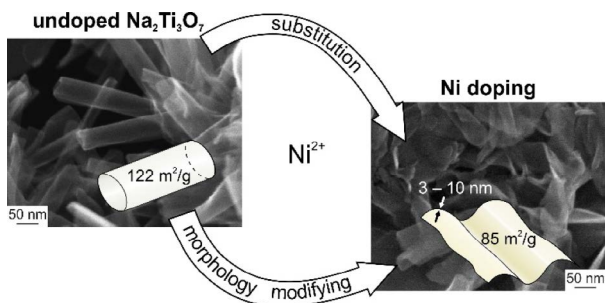
[Podgorbunsky A.B.¹, Opra D.P., Zheleznov V.V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V.](#)

¹ Institute of Chemistry FEB RAS, Pr. 100-letiya Vladivostoka 159, 690022 Vladivostok, Russia

pab@ich.dvo.ru

Layered titanates have been the focus of researchers' attention due to potential technological applications in various fields, such as sensors, photocatalysts, ion exchangers, electrodes for secondary batteries, bioactive ceramics, etc [1]. Sodium tritisitanate, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, remains a layered structure during ion-exchange even under strong alkaline or acid conditions. The study of ion-substituted sodium titanate ($\text{Na}_{2-x}\text{MxTi}_3\text{O}_7$) indicates a significant relationship between the stability of the microstructure of the resulting sodium titanate (including in the form of nanotubes) and the properties of chemical bonding [2]. At the same time, the issues of synthesis of nanostructures based on these materials and approaches requiring improvement of the electrophysical properties are still relevant.

In the present work, we studied the effect of nickel doping on the crystal and electronic structure, morphology, texture, and electrophysical properties of layered $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ceramics obtained in the form of mesoporous nanotubes and nanosheets.



Ni-doping effect on morphology, optical properties and specific surface area of the synthesized product

Using a simple and inexpensive method of hydrothermal synthesis material with a directional improvement in electrical characteristics was obtained. The obtained products can be described as solid solutions.

«Unfolding» nanotubular structures at the high doping levels reduces the specific surface area and porosity, whereas, both electronic properties (E_g narrowed to 2.43 eV) and conductivity (σ rises: $4 \cdot 10^{-6} \rightarrow 2 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$) are improving. Obtained layered Ni-doped sodium trititanates can be referred to as mixed ionic-electronic materials.

The synthesis and investigation of composite materials was supported by the Russian Science Foundation (grant N^o 19-73-10017). Additionally, authors thank Dr. Valery G. Kuryavii for the SEM analysis and Prof. A.Yu. Ustinov for XPS studies.

References:

1. Vattikuti, S.V.P.; Dang, N.N.; Shim, J. // *Ceram. Int.* 2020, 46, 18287–18296.
2. Yu, C.J.; Hwang, Y.C.; Pak, S.H.V.; Choe, J.S.; Kim, K.C.; Ri, J. // *J. Phys. Chem. C* 2020, 124, 17897–17906.

Влияние соотношения Nb^{5+}/Ti^{4+} на структуру и электрохимические свойства катодных материалов с разупорядоченной структурой каменной соли

Подгорнова О.А.¹, Мищенко К.В.¹, Кирсанова М.А.², Косова Н.В.¹

¹ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе 18, 630090 Новосибирск, Россия

² Сколковский институт науки и технологий, ул. Нобеля 3, 121205, Москва, Россия

podgornova.nsk@gmail.com

В настоящее время идет интенсивный поиск новых материалов для высокочемких и высокоомощных литий-ионных аккумуляторов. Начавшиеся недавно исследования показали, что перспективными катодными материалами являются литий-избыточные оксиды с разупорядоченной структурой каменной соли (DRX), где ионы Li и переходного металла (TM) с одинаковой вероятностью занимают одни и те же октаэдрические позиции в структуре. Данные катодные материалы с общей формулой $Li_y(M_1M_2)_2O_2$, где M_1 – электрохимически активный TM, M_2 – электрохимически неактивный d^0 TM ($Ti^{4+}, Nb^{5+}, Mo^{6+}$), обладают высокой теоретической емкостью, которая достигается за счет реализации многоэлектронных процессов с участием двух редокс пар: $TM^{n+}/TM^{(n+1)+}$ и O^{2-}/O^- . Сравнение DRX оксидов

$Li_{1+0,5y}Ti_yMn_{1-1,5y}O_2$ и $Li_{1+y}Nb_yMn_{1-2y}O_2$ показало, что d^0 TM оказывают значительное влияние на локальную структуру и диффузию ионов Li. Так, ионы Nb^{5+} способствуют образованию большего количества кластеров Mn, что приводит к ухудшению условий диффузии ионов Li, по сравнению с ионами Ti^{4+} [1]. Кроме того, ионы Nb^{5+} способствуют необратимому выделению кислорода в процессе заряда, тогда как ионы Ti^{4+} стабилизируют работу пары O^{2-}/O^- . В данной работе проведено сравнительное исследование структуры, морфологии и электрохимических свойств смешанных d^0 TM DRX катодных материалов на основе $Li_{1,2+y}Nb_{3y}Ti_{0,4-4y}Mn_{0,4}O_2$ ($0 < y < 1$), полученных с помощью механохимически стимулированного твердофазного синтеза. Все полученные материалы являются однофазными и кристаллизуются в кубической сингонии с пространственной группой Fm-3m.

С увеличением содержания Nb^{5+} в образцах параметры кристаллической решетки линейно увеличиваются и подчиняются закону Вегарда. Для всех образцов характерно наличие ближнего порядка и образование парамагнитных центров (п.ц.) Mn^{3+} - O - Mn^{4+} , ухудшающих диффузию ионов Li . Установлено, что количество п.ц. зависит от соотношения $\text{Nb}^{5+}/\text{Ti}^{4+}$ в образцах; минимальное количество наблюдается для состава с $y = 0,05$. На зарядно-разрядных кривых всех образцов в области 1,5-4,8 В наблюдается два плато, соответствующие двум редокс парам: $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ (3,3-3,4 В) и O^{2-}/O^- (4,3-4,5 В). Показано, что значения удельной емкости и коэффициента диффузии ионов Li максимальны для состава с $y = 0,05$, который характеризуется наибольшей стабильностью при циклировании.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФ, проект № 21-73-20064.

Использованная литература:

1. Semykina D. O.; Morkhova Ye. A.; Kabanov A. A.; Mishchenko K. V.; Slobodyuk A. B.; Kirsanova M. A.; Podgornova O. A.; Shindrov A. A.; Okhotnikov K. S.; Kosova N. V. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022, 24, 5823-5832

Нанокристаллический Кислород-Дефицитный $\text{TiO}_{2-\delta}$ (В): Синтез и Свойства

Соколов А.А., Опра Д.П., Синебрюхов С.Л., Ткаченко И.А., Зиатдинов А.М., Гнеденков С.В.

Институт химии Дальневосточного отделения РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, 690022 Владивосток, Российская Федерация,

aa.sokolov@ich.dvo.ru

Нанокристаллические материалы на основе полиморфных модификаций TiO_2 нестехиометрического состава, содержащего собственные и/или примесные структурные дефекты, привлекают значительный интерес

ввиду усиленной оптической и каталитической активности, улучшенных электронных свойств. Однако катионное или анионное допирование может изменять условия структурно-фазовых превращений в TiO_2 при нагреве, способствовать укрупнению наночастиц и снижению удельной поверхности, и пр. В тоже время, образования структурных дефектов в TiO_2 можно добиться беспримесным способом, например, термической обработкой в среде газа (например, водорода, аргона, азота) или в вакууме. В последние годы, дефектные формы TiO_2 ввиду наличия в них ферромагнетизма при комнатной температуре привлекают все больше внимания со стороны создателей полупроводниковых магнетиков. При этом до сих пор усилия сосредоточены во многом на фазах анатаз и рутил (в т.ч. в смеси).

В настоящей работе, за счет объединения методов гидротермальной технологии, ионообмена и высокотемпературного вакуумного отжига получен наноленточный кислород-дефицитный диоксида титана в модификации бронз. Обнаружено, что отжиг обеспечивает серый цвет у обрабатываемого материала, что обусловлено, согласно результатам ЭПР, образованием центров окраски в виде донорных вакансий кислорода в анионной подрешетке бронзового полиморфа. По данным спектрофотометрии, присутствие анионных вакансий повышает интенсивность поглощения в видимой области и ближнем инфракрасном диапазоне, приводит к «сужению» запрещенной зоны с 3,23 до 3,04 эВ. Полученный нестехиометрический $\text{TiO}_2(\text{V})$, относится к классу разбавленных магнитных оксидных полупроводников поскольку может проявлять ферромагнитные свойства при комнатной температуре. Отмечается, что с понижением температуры магнитные свойства дефектного $\text{TiO}_2(\text{V})$ не отличаются от таковых для квазистехиометрического (полученного в ходе термообработки на воздухе).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 19-73-10017).

Допированный марганцем, фтором и азотом диоксид титана со структурой бронз: получение и свойства

Опра Д.П., Синебрюхов С.Л., Соколов А.А.,
Подгорбунский А.Б., Зиатдинов А.М., Гнеденков С.В.

Институт химии Дальневосточного отделения РАН, пр-т
100-летия Владивостока, 159, 690022 Владивосток, Россия

dp.opra@ich.dvo.ru

К важнейшим сферам применения литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) относятся портативная и переносная электроника, медицинские устройства, бытовой электроинструмент, электротранспорт (в т.ч. автомобильный, железнодорожный, надводный и подводный), системы автономного и резервного энергообеспечения, технологии космического, специального и военного назначения и пр., темпы развития которых сегодня осуществляются с нарастающим итогом, что требует от накопителей все более высоких рабочих характеристик. На этом фоне следует учесть и то, что в отличие, например, от натрия, калия, магния, алюминия, которыми богата планета, литий – редкий металл (его доля в земной коре составляет лишь 0,0065%). Согласно прогнозам, его дефицит может стать ощутимым уже в ближайшие десятилетия (то же и с кобальтом, стоимость которого с развитием гибридного и электроавтотранспорта значительно возросла). На этом фоне, в последние годы есть тренд на освоение альтернативных технологий электрохимического преобразования и хранения энергии, как например, натрий-ионные аккумуляторы (НИА).

Данная работа направлена на создание новых и улучшенных материалов для электродов металл-ионных аккумуляторов. Так в рамках реализации обозначенной задачи разработаны и усовершенствованы подходы к получению нанотрубчатых материалов на основе диоксида титана со структурой бронз, допированного совместно марганцем, фтором и азотом, с улучшенными морфологическими и текстурными характеристиками, модифицированной структурой, оптимизированными электронными и электрофизическими свойствами. Синтезированные материалы прошли аттестацию в качестве активных

веществ отрицательных электродов для литиевых и натриевых аккумуляторов. Некоторые образцы продемонстрировали многообещающие результаты, указывающие на перспективность и возможность потенциального использования в технологическом секторе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 19-73-10017).

Нанопористый Германиевый Анод Для Литий-ионного Аккумулятора

С.М. Хантимеров¹, Т.П. Гаврилова¹, Нуждин В.И.¹,
Валеев В.Ф.¹, Рогов А.М.¹, Степанов А.Л.¹

¹ Казанский физико-технический институт
им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН,
Сибирский тракт, д.10/7, 420029, Казань, Россия

khantim@mail.ru

В настоящее время актуальна потребность в системах хранения и преобразования энергии, обладающих высокой энергетической плотностью и большим сроком службы. Растущие требования к высокой энергетической емкости стимулируют исследования новых материалов для создания электродов с целью повышения их удельных энергетических характеристик, времени жизни, цикличности заряда/разряда и снижению деградации [1, 2]. В данной работе представлены результаты создания и исследования наноструктурированного германия для его использования в качестве анода литий-ионного аккумулятора. Образцы нанопористого германия были синтезированы путем бомбардировки пластины монокристаллического Ge ионами Ag^+ в интервале доз $10^{16} - 10^{17}$ ион/см². Установлено, что имплантированная поверхность представляет собой слой губчатой структуры, состоящей из переплетающихся нанонитей Ge со средним диаметром около 20 нм. Гальваностатическим методом исследованы зарядно-разрядные характеристики полученных образцов при различных режимах гальваностатического циклирования (0.1-3 А/г). Установлено, что для образцов анодного материала наблюдается сохранение более 80%

разрядной емкости относительно начальной величины после 200 циклов заряда/разряда для всех режимов. Морфология образцов анодного материала была исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Обнаружено, что в результате внедрения ионов лития морфология пористой поверхности Ge претерпевает изменение, исходный губчатый пористый слой преобразовывается в нанопористую структуру, имеющую вид пчелиных сот, не претерпевая полного механического разрушения даже после 1000 циклов. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-79-10216).

Использованная литература:

1. Jung, S.-K.; Hwang, I.; Chang, D.; et al. // *Chem. Rev.* 2020, 120, 6684–6737.
2. Gavrilin, I. M.; Kudryashova, Yu. O.; et al. // *J. Electroanal. Chem.* 2021, 888, 115209.

**Получение
анодных
материалов из
углеродной ткани,
модифицированной
оксидами
переходных
металлов,
с использованием
переменного
асимметричного
тока, для
литий-ионных
аккумуляторов**

А.В. Храменкова¹, В.В. Мощенко¹, К.А. Пушница²,
А.А. Павловский², М.Ю. Максимов²

¹ Южно-Российский государственный политехнический Университет (НПИ) им. М.И.Платова, ул. Просвещения 132, 346428 Новочеркасск, Россия

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, ул. Политехническая 29, 195221 Санкт-Петербург, Россия

anna.vl7@yandex.ru

Углеродные материалы широко применяются в качестве анодов литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Отдельного внимания заслуживают углеродные волокна и ткани, которые обладают гибкостью и электропроводностью, что может быть использовано в гибких и носимых устройствах. Однако существенными недостатками такого рода углеродных тканей являются низкие значения удельной емкости.

Перспективным решением представляется нанесение на поверхность углеродной ткани слоев из оксидов переходных металлов, которые

характеризуются высокой теоретической емкостью, доступностью и дешевизной. При этом среди оксидов переходных металлов особый интерес представляют нестехиометричные фазы оксидов молибдена $\text{MoO}_3\text{-}\delta$ ($0 < \delta < 0.25$) и $\text{Mo}_n\text{O}_{3n-1}$, которые обладают более высокой способностью к интеркаляции лития по сравнению со стехиометрической фазой MoO_3 [1]. Также одними из наиболее многообещающих анодных материалов следует считать оксиды марганца, MnO_2 и Mn_3O_4 , ввиду их низкой стоимости, экологичности, высокой теоретической емкости и низкому плато разряда (около 0,5 В против Li/Li^+). Такие гибридные материалы на основе углеродной ткани, модифицированной оксидными соединениями переходных металлов, открывают большие перспективы в области создания анодных материалов ЛИА без связующего, где подложка из углеродной ткани может быть использована и как основа, и как токосъемник. В данной работе приведены результаты исследования возможности получения анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов без использования связующего на основе углеродной ткани марки Урал Т-22Р, модифицированной оксидными соединениями молибдена, с использованием переменного асимметричного тока. Основными фазами полученного гибридного материала по данным электронной дифракции являются смесь оксидов молибдена Mo_4O_{11} , MoO_3 , MoO_2 , Mo_8O_{23} , Mo_9O_{26} , оксиды вольфрама и марганца, WO_2 и MnO_2 . Полученные значения разрядной емкости для разработанного гибридного материала составили 135/144 и 42/43 мАч • г⁻¹ в диапазонах потенциалов 0,01-3В и 1-3 В, соответственно. Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента РФ СП-3068.2021.1. и программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Российской Федерации (Соглашение Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого 075-15-2021-1333 от 30.09.2021).

Использованная литература:

1. Lakshmi-Narayana, A.; Hussain, O.M.; Ramana, C. V.; Camacho-Lopez, M.; Abdel-Ghany, A.; Hashem, A.; Mauger, A.; Julien, C.M. // *Electrochem.* 2020, 1, 160-187.

Растворимость Элементарной Серы в Сульфолановых Растворах Перхлората Лития

Храмцова Л.А., Карасева Е.В., Шакирова Н.В.,
Колосницын В.С.

Уфимский Институт химии Уфимского федерального
исследовательского центра РАН, пр. Октября, 69,
450054 г. Уфа, Россия

khramtsovala@mail.ru

Сульфолановые растворы литиевых солей являются перспективными электролитными системами для литий-серных аккумуляторов [1-2]. Поскольку элементарная сера не обладает электрохимической активностью в твёрдом состоянии, ее вовлечение в электрохимические процессы осуществляется через раствор электролита. Поэтому растворимость серы в электролитных системах литий-серных аккумуляторов является их важной характеристикой.

Растворимость серы была определена методом электронной спектрофотометрии при 30 °С. В электронных спектрах элементарной серы наблюдается 5 полос поглощения в ультрафиолетовой области (рисунок). Введение перхлората лития приводит к увеличению молярных коэффициентов экстинкции и уменьшению растворимости серы. Так, растворимость серы в сульфолане составила 0,082М, а в 2,35М сульфолановом растворе перхлората лития – 0,006 М.

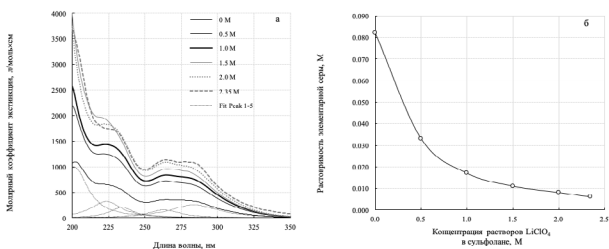


Рисунок. Влияние концентрации сульфолановых растворов LiClO_4 на электронные спектры поглощения (а) и растворимость элементарной серы (б) при 30 °С. В легенде указана концентрация LiClO_4 в сульфолане.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме №122031400252-2 «Электродные материалы и электролитные системы для перспективных накопителей энергии».

Использованная литература:

1. Karaseva, E.V.; Kuzmina, E.V.; Kolosnitsyn, D.V.; Shakirova, N.V.; Sheina, L.V.; Kolosnitsyn, V.S. // *Electrochimica Acta* 2019, 296, 1102–1114.
2. Nakanishi, A.; Ueno, K.; Watanabe, D.; Ugata, Y.; Matsumae, Y.; Liu, J.; Thomas, M.L.; Dokko, K.; and Watanabe M. // *J. Phys. Chem. C* 2019, 123, 14229–14238.

Синтез потенциальных Zn²⁺-твердых электролитов Zn₃B₂O₆ и Zn₃S₂O₉

Фролов Е.И.¹, Морхова Е.А.¹, Антонюк А.А.¹,
Кабанов А.А.^{1,2}

¹ Самарский государственный технический университет, Молодогвардейская, 244, 443100 Самара, Россия

² СФ ФИАН, Ново-Садовая, 221, 443011 Самара, Россия

frolov_zhenya@inbox.ru

Теоретические расчеты [1] показали, что вещества Zn₃B₂O₆ и Zn₃S₂O₉ могут быть использованы в качестве твердых электролитов в цинк-ионных аккумуляторах благодаря низким значениям энергии миграции рабочего иона (Zn²⁺) и наличию запрещенной зоны шириной порядка 3 эВ. В данной работе мы исследовали возможные способы синтеза указанных соединений. С этой целью был проведен обзор литературы и найдены методики, описанные в работах [2, 3]. Стоит отметить, что известных способов получения данных соединений оказалось мало. Синтез Zn₃B₂O₆ по методике из работы [2] не дал положительного результата (рис. 1, а). В качестве второго метода был выбран твердофазный синтез Zn₃B₂O₆ из оксидов цинка и бора: после тщательного смешения оксидов по уравнению реакции их взаимодействия был осуществлен отжиг в три стадии по следующей схеме: 900 °С, 2 часа → 950 °С, 1

час → 1000 °С, 30 минут. По завершению каждой стадии отжига смесь перетиралась, а ее фазовый состав проверялся на порошковом дифрактометре (Bruker D2). Наилучший результат показал образец, полученный на последней стадии отжига: он двухфазный, при этом содержание целевой фазы $Zn_3B_2O_6$ составляет 90% (рис. 1, а). Синтез $Zn_3S_2O_9$, практически не описан в литературе. В работе [3] указаны два варианта получения выбранного соединения. Первый – это частичное разложение сульфата цинка, осуществив который нами была получена многофазная смесь с содержанием требуемой фазы 5%. Во втором варианте в условиях синтеза есть реакция взаимодействия с оксидом цинка после процесса обезвоживания сульфата цинка. В результате получена трехфазная смесь с содержанием $Zn_3S_2O_9$ – 75% (рис. 1, в).

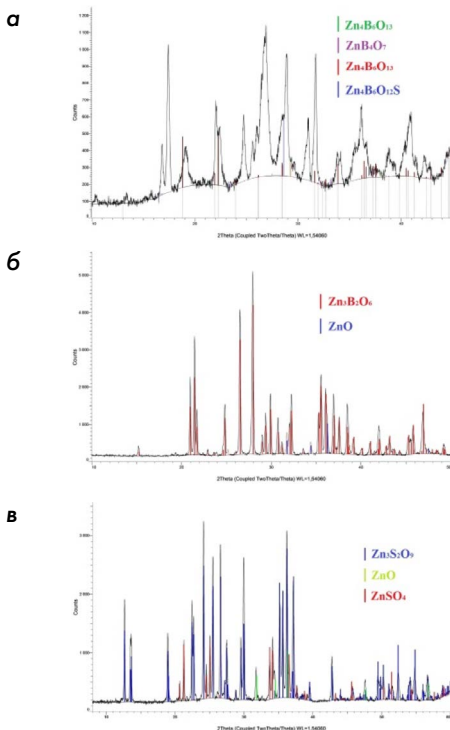


Рис. 1. а – результат синтеза $Zn_3B_2O_6$ по методике из [2], б – результат твердофазного синтеза $Zn_3B_2O_6$, в – $Zn_3S_2O_9$, синтезированный по методике из [3].

Использованная литература:

1. Morkhova, Y.A.; Rothenberger, M.; Leisegang, T.; Adams, S.; Blatov, V. A.; Kabanov, A. A. // *J. Phys. Chem. C* 2021, 125, 17590-17599.
2. Gülen, A. O.; Ömer F. Ö. // *Journal of Anatolian Chemistry and Chemical Education Research*, 2016, 1(1), 13-20.
3. Bald, L.; Grünh, R. // *Naturwissenschaften*, 1981, 68, 39–39.

SiO₂-template synthesis of hard carbon anode materials for sodium-ion batteries

[Fefelov M.A.](#)¹, [Lakienko G.P.](#)¹, [Bobyleva Z.V.](#)^{1,2}, [Drozhzhin O.A.](#)²

¹ Faculty of Materials Sciences of MSU by Lomonosov M.V., 119991 Moscow, Russia

² Department of Chemistry of MSU by Lomonosov M.V., 119991 Moscow, Russia

fefelovm19@gmail.com

Sodium-ion batteries (SIBs) can be a possible alternative to lithium-ion batteries (LIBs) due to sodium availability and low cost. Commercialization of SIBs requires electrode materials with high specific capacity, good cycling stability, low cost and low toxicity.

Hard carbon (HC) is one of the promising negative electrode material in NIBs, since HC demonstrates a high capacity in contrast to graphite [1]. Hard carbon (HC) is a non-graphitizable form of carbon material, which consist of curved graphitic domains and micropores.

There are a variety of methods to synthesize hard carbon, where template synthesis aims an increase the specific capacity of hard carbon through increasing the number of inner micropores. This approach helps to obtain HCs with extremely high specific capacity up to 480 mAh/g [2]. Porous SiO₂ is an attractive material for use as a nanoscale template because its porosity and average pore diameter can be easily adjusted [3]. This work is devoted to SiO₂-template synthesis of hard carbon. At first, the mixture of glucose and tetraethoxysilane (TEOS) as a source of SiO₂ was

pretreated in hydrothermal condition. The template was removed by hydrofluoric acid, and then the material was subjected to annealing at 1300 °C. The concentration of hydrofluoric acid was varied in order to achieve formation of maximum number of micropores instead of silicon dioxide. Influence of synthetic conditions, morphology on electrochemical performance was studied. Obtained SiO₂-templated HC demonstrated high specific discharge capacity of 372 mAh/g.

This work is supported by Russian Science Foundation (Project No. 17-73-30006-P).

References:

1. Dou, X., Hasa, I., Saurel, D., Vaalma, C., Wu, L., Buchholz, D., Passerini, S. et al. // *Materials Today* 2019, 23, 87-104.
2. Youn, Y., Gao, B., Kamiyama, A., Kubota, K., Komaba, S., & Tateyama, Y. et al. // *Angewandte Chemie International Edition* 2021, 60, 5114-5120.
3. Segal, Ester, Loren A. Perelman, Frédérique Cunin, Francesco Di Renzo, J-M. Devoisselle, Yang Yang Li, and Michael J. Sailor. et al. // *Advanced Functional Materials* 17.7 (2007): 1153-1162.

Exploring
the feasibility
of building all-solid-
state Li-ion battery
with garnet-type
solid electrolyte
and Li-rich layered
oxide as positive
electrode

Timusheva N.B.¹, Morozov A.V.¹, Savina A.A.¹,
Abakumov A.M.¹

¹ Skolkovo Institute of Science and Technology, Bolshoy
Boulevard 30, bld. 1, 121205 Moscow, Russia

Natalia.Timusheva@skoltech.ru

The growing interest toward the electric vehicle market requires the development of advanced high energy density electrochemical energy storage devices with improved safety. The state-of-the-art solution is LIBs with liquid organic electrolytes due to their high gravimetric and volumetric energy density. However, no further boost of LIB`s energy density is possible without implementation of next generation electrode materials like Li-rich NMC and metallic Li. In turn, such

solution is inevitably associated with flammability risks governed by gaseous O_2 liberation as well as short circuit promoted by Li dendrite growing through the electrolyte between positive and negative electrodes. All solid-state batteries (ASSBs) are a promising alternative to conventional batteries based on liquid organic electrolytes due to potentially higher energy density and diminished risks of fire and explosion. Among the variety of solid-state electrolytes for lithium-ion batteries, $Li_{6.4}(Al/Ga)_{0.2}La_3Zr_2O_{12}$ (Al/Ga-LLZO) with cubic garnet structure is of the particular interest due to the high lithium ions conductivity, wide electrochemical stability window (0.05–5 V vs. Li/Li⁺) and chemical stability against Li metal. Advantages listed allows the application of high energy density positive and negative electrode materials, like Li-rich layered oxides and lithium metal, respectively.

This work is aimed to establish the possibility of building ASSBs based on Al/Ga-LLZO electrolyte and Li-rich layered oxide $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ (Li-rich NMC) as high energy density cathode. At the first stage of this work, single-phase cubic garnet structure Al/Ga-LLZO electrolyte pellets with a high relative density of 90% were obtained by solid-state reaction synthesis with the implementation of ball-milling technique and isostatic presser to form dense pellets. To investigated the cathode material morphology influence on the transport properties of the cathode-electrolyte interface, $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ was obtained by co-precipitation and hydrothermal synthesis, which enable to get cathode powders with different particle size distribution. The phase purity, morphology, elemental composition, Li-ion transport properties, and local crystal structure of the obtained samples were probed with the large variety of modern analytical methods, like powder X-ray diffraction, impedance spectroscopy as well as scanning (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) with integrated energy dispersive X-ray analysis (EDX). The functional layer of $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ was applied on both sides of Al/Ga-LLZO membranes using screen printing. The investigation of the effect of co-sintering temperature (from 700 to 900 °C) on the interfacial resistance shows that at temperatures above 800 °C, conductivity drops due to the formation of the additional Ni and La rich insulating layer at the interface confirmed

by TEM. The cathode morphology influence on the Li transport properties of the cathode/electrolyte interface demonstrates the reduced interfacial resistance value for smaller particles of cathode material due to the better co-sintering and increased number of point-to-point contacts.

This work is supported by the Russian Foundation of Basic Research (grant № 20-33-90241)

Entropy studies of Ni-rich cathode material for lithium-ion batteries

Berik Uzakbaiuly^{1,2,3*}, Gulzat Nuroldayeva¹, Yerkin Serik¹, Zhumabay Bakenov^{1,2,3}, Desmond Adair^{1,2}

¹ Institute of Batteries LLC, Kabanbay Batyr Ave 53, S4, 511, Nur-Sultan, Kazakhstan

² Nazarbayev University, Kabanbay Batyr Ave 53, Nur-Sultan, Kazakhstan

³ National Laboratory Astana, Kabanbay Batyr Ave 53, S2, Nur-Sultan, Kazakhstan

* berik.uzakbaiuly@nu.edu.kz

Lithium-ion batteries (LIB) are frequently employed in energy storage and alternative fuel vehicles. Because of this, the user should be aware of the battery's state of charge (SOC) and state of health (SOH). While the SOH evaluates battery health, the SOC in the Battery Management System (BMS) indicates the percentage of battery capacity. In order to develop a sustainable model, LIBs face substantial difficulties in maintaining their saving capacity [1]. The major objective of this study is to accurately estimate the SOH and SOC of the battery cell in order to investigate the primary electrochemical properties of the cathode material and measure the entropy to calculate the battery's remaining useful life (RUL). Active materials based on $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ (NCA) cathode powders are the study's subject. To examine the capacity fading mechanism using thermodynamic characterization—entropy—a variety of NCA cathodes were evaluated. It is an effective technique for researching battery cycle life and safety [2]. The Universal Battery SOC equation has been applied for this purpose [3]:

$$\text{SOC} = + (K^* \text{ mol})/J + (\text{mol}/J) + S + H$$

This study demonstrates that the anisotropic volume change brought on by the phase transition at the charge-end was a significant contributor to the capacity fading of NCA cathodes.

References:

1. Topan, Paris Ali, et al. "State of Charge (SOC) and State of Health (SOH) estimation on lithium polymer battery via Kalman filter." *2016 2nd International Conference on Science and Technology-Computer (ICST)*. IEEE, 2016.
2. Yazami, Rachid, Yvan Reynier, and Brent Fultz. "Entropymetry of lithium intercalation in spinel manganese oxide: Effect of lithium stoichiometry." *ECS Transactions* 1.26 (2006): 87.
3. Manane, Yassine, and Rachid Yazami. "Accurate state of charge assessment of lithium-manganese dioxide primary batteries." *Journal of Power Sources* 359 (2017): 422-426.

Acknowledgments:

This research was funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP09261149) and by research grant #51763/ПЦФ-МЦРОАП РК-19 "New materials and devices for defense and aerospace applications" from the MDDIAI Republic of Kazakhstan.

Development
of microwave-
assisted
hydrothermal
synthesis techniques
for obtaining
a protective coating
on the surface
of Ni-rich layered
oxides

Sitnikova L.A.¹, Dolzhikova E.A.^{1,2}, Savina A.A.¹,
Abakumov A.M.¹

¹ Skolkovo Institute of Science and Technology, 121205,
Moscow, Russia

² D. Mendeleev University of Chemical Technology of
Russia, 125047, Moscow, Russia

Lyutsia.Sitnikova@skoltech.ru, dolzhikova01@list.ru

Layered lithium and transition metals oxides
 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$) with high nickel content
($x > 0.6$) demonstrate high electrochemical capacity
(~220 mAh/g at 2.7-4.3 V vs. Li/Li⁺) and high energy
density (900 Wh/kg). However, due to low cycling life

and low thermal stability, these materials are limited in practical application as a cathode material for lithium-ion batteries [1]. Using various methods for protecting the surface of cathode material particles (applying protective coatings, creating “core-shell” structures etc.), these problems can be solved, since protective coatings provide thermal and electrochemical stability while maintaining a high specific capacity of the active cathode material [2]. In this work, a microwave-assisted hydrothermal synthesis technique was developed and optimized to obtain a series of core-shell structured cathode materials with different thicknesses of the shell based on Ni-rich NMC with high Ni content ($x = 0.95$) as a core and Co-rich layered oxides. The obtained materials are single-phase and adopt a hexagonal α - NaFeO_2 structure (sp. gr. $R\bar{3}m$) with low anti-site disordering level (Ni^{2+} in Li^+ positions 1.4 – 2.9%). According to the SEM and TEM data, the material is spherical particles with a narrow particle size distribution, where a denser core and a shell are distinguished in spherical agglomerates, consisting mainly of rod-shaped primary particles. Modified materials obtained by microwave-assisted hydrothermal method demonstrate high values of discharge capacity at different current densities and high cyclic stability (maintaining a specific discharge capacity of 97% of the initial for 100 cycles at 1C at 2.7 – 4.3 V rel. Li/Li^+) compared to non-modified material (87%). This developed synthesis method is also optimized to obtain protective coatings by metal oxides such as Al, Ti, Zr, Mg. A series of samples with different coating thicknesses has been obtained, primary characterization methods have been carried out, which show the formation of protective coatings on the surface of cathode materials.

The research work is supported by Russian Science Foundation (#20-13-00233).

References:

1. Ding Y, Cano ZP, Yu A, Lu J, Chen Z. Automotive Li-Ion Batteries: Current Status and Future Perspectives. *Electrochem Energy Rev.* 2019;2(1):1-28.
2. Cho Y, Oh P, Cho J. A new type of protective surface layer for high-capacity ni-based cathode materials: Nanoscaled surface pillaring layer. *Nano Lett.* 2013;13(3):1145-1152.

On improvement of electrochemical performance of sodium-manganese-chromium phosphate

Dyakonov A.K.¹, Zakharkin M.V.¹, Drozhzhin O.A.¹, Antipov E.V.^{1,2}

¹ Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory GSP-1, 119991, Moscow, Russia

² Skolkovo Institute of Science and Technology, Bolshoy Boulevard 30, bld. 1, 121205 Moscow, Russia

andrei.diakonov@chemistry.msu.ru

Nowadays with the development of electric vehicles and portable devices the demand on cathode materials with high energy density, durability and safe cycling broadens. NASICON-type phosphates of d-metals and sodium may become a solution to the latest challenges, as its structure provides long and safe operation [1]. However, the common NVP () cathodic material provides relatively low energy density of about 400 Wh/kg, hence the NMCP () compound with energy density of more than 500 Wh/kg has been proposed. [2] Such high energy density comprise of three redox processes: at 3.7, 4.2 and 4.5 V (Figure 1). In order to improve the cyclic performance of NMCP in the potential range 2.5-5.0 V we have optimized the electrolyte composition. After obtaining the NMCP by sol-gel method and annealing, its electrochemical properties were studied using galvanostatic charge-discharge, unveiling the cyclic stability of (de)intercalation processes corresponding to different redox processes. Following that, the structural changes during the cell operation have been investigated using ex-situ and in-situ X-ray diffraction. This work was supported by the Russian Science Foundation (Grant No. 17-73-30006-P).

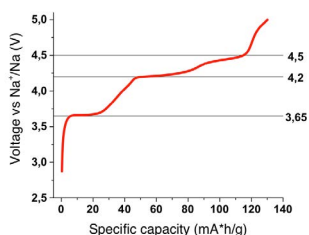


Figure 1. Galvanostatic charge curve of NMCP in 2.5-5.0 range

References:

1. Rajagopalan, R.; Zhang, Z.; Tang, Y.; Jia, C.; Ji, X.; Wang, H. // *Energy Storage Mater* 2021, 34, 171 – 193.
2. Wang, J.; Wang, Y.; Seo, D. H.; Shi, T.; Chen, S.; Tian, Y.; Kim, H.; Ceder, G. A. // *Adv. Energy Mater.* 2020, 10, 10, 1903968.

Sulfone-based systems as potential electrolyte solvents in Li-ion batteries

Shakirova J.D.¹, Bobyleva Z.V.¹, Belova E.V.¹, Drozhin O.A.¹, Uspenskaya I.A.¹

¹ Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory GSP-1, 119991 Moscow, Russia

Julia.d.shakirova@gmail.com

Aliphatic sulfones are organic compounds containing a sulfonyl functional group attached to two carbon atoms. These substances can be used as electrolyte solvents in lithium-ion batteries (LIBs) due to their polar and aprotic characteristics [1]. The main advantages of sulfones are a low vapor pressure at room temperature, a high boiling point, a chemical resistance, a safety to users and a stability at high voltages.

Nowadays, the most used solvents are carbonic esters and cyclic ethers which have a high flammability. But there are some studies concerned on some sulfones or ether-sulfone mixtures that add to these solutions stability and make them less flammable [2, 3, 4]. Sulfolane is one of the sulfone solvents which is currently used instead of its rather high melting point (m.p., 28-30°C) and hygroscopicity [4, 5]. However, the huge challenge of using sulfones as electrolyte solvents is their high melting point which causes low viscosity. There are two strategies to decrease the melting point: modification of substituents and preparation of a mixture. To achieve the goal to find efficient aprotic solvents based on aliphatic sulfones we investigated electrochemical properties of different electrolytes. We used 6 sulfones such as $(i-C_3H_7)_2SO_2$, $(i-C_3H_7)(i-C_4H_9)SO_2$, $(i-C_4H_9)_2SO_2$, $(i-C_5H_{11})(i-C_4H_9)SO_2$, $(i-C_5H_{11})_2SO_2$, $(i-C_5H_{11})(n-C_4H_9)SO_2$, and the mixture of $(i-C_4H_9)_2SO_2$ - $(i-C_5H_{11})_2SO_2$ which composition was around eutectic of this binary system.

Electrochemical stability of electrolytes based on 1 M and 3M LiBF_4 and 1 M LiPF_6 solution in sulfones were studied. The analysis was conducted by means of cyclic voltammetry (CV) with "idle" electrodes (composed of carbon black and PVDF). CV curves of the electrolytes based on aliphatic sulfones were compared with electrolytes based on sulfolane solution.

The essential results of this work are that:

- we have conducted electrochemical investigations of electrolytes based on sulfones which carbon radicals consist of 3-5 atoms for the first time;
- aliphatic sulfones with the melting temperature lower than 30 and their mixture may replace sulfolane used in Li-ion battery electrolytes;
- the most oxidative stability was observed for electrolytes based on 3M LiBF_4 dissolved in $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SO}_2$, $(i\text{-C}_5\text{H}_{11})_2\text{SO}_2$, and $(i\text{-C}_4\text{H}_9)(i\text{-C}_5\text{H}_{11})\text{SO}_2$. The stability is comparable to sulfolane one.

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 19-73-10078).

References:

1. Scheers, J.; Fantini, J. S.; Johansson, P. // *J. Power Sources* 2014, 255, 204–218.
2. Xu, K.; Angell, C.A. // *J. Electrochem. Soc.* 2002, 149 (7), A920-A926.
3. Sun, X.-G.; Angell, C.A. // *Electrochem. commun.* 2005, 7 (3), 261-266.
4. Yoon, S.; Lee, Y.-H.; Shin, K.-H.; Cho, S. B.; Chung, W. J. // *Electrochim. Acta* 2014, 145, 170–176.
5. Xu, K.; Angell, C.A. // *Electrochem. commun.* 2009, 11 (7), 1418-1421.

**Литий-ионный
аккумулятор
системы
«LiNi_{0.8}Co_{0.15}
Al_{0.05}O₂/Ge»
для низкотем-
пературных
применений**

Чиркова Е.В.¹, Кудряшова Ю.О.¹, Гаврилин И.М.^{1,2},
Кулова Т.Л.¹, Скундин А.М.¹

¹ Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект д. 31к. 4,
119071, г. Москва, Россия

² Национальный исследовательский университет
«МИЭТ», пл. Шокина 1, г. Москва, г. Зеленоград, Россия

kate.chirckova@yandex.ru

Улучшение характеристик литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), таких как повышение удельной энергии и расширение диапазона рабочих температур, возможно при замене традиционной электрохимической системы коммерческого литий-ионного аккумулятора на новую. В большинстве коммерческих ЛИА в качестве электролита используют 1 М раствор гексафторфосфата лития в смеси этиленкарбоната, диэтилкарбоната и диметилкарбоната (1:1:1), что приводит к потере работоспособности аккумулятора при температурах ниже минус 20 °С.

В настоящей работе предложена новая электрохимическая система для литий-ионного аккумулятора с положительным электродом на основе коммерческоо смешанного слоистого оксида никеля, кобальта и алюминия (LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂), отрицательным электродом на основе нитевидных наноструктур германия (Ge) [1] и электролитом на основе 1 М LiClO₄ в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана (7:3).

Макеты аккумуляторов имели призматическую конструкцию и содержали электроды размером 3x4 см². В качестве корпуса аккумулятора использовали ламинированную алюминиевую фольгу толщиной 150 мкм. Содержание воды в электролите, измеренное метом кулонометрического титрования по Фишеру (917 Ti-Touch, Metrohm, Switzerland) не превышало 15 ppm. Сборку макетов аккумуляторов проводили в герметичном перчаточном боксе (ЗАО «Спектроскопические системы», Россия) с содержанием воды и кислорода не более 1 ppm. Соотношение масс положительного и отрицательного электродов составляло 9:1.

Способность работать при пониженных температурах аккумулятора «LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂/Ge» обеспечивалась использованием электролита на основе пропиленкарбоната (температура замерзания электролита около -70 °С), который, в свою очередь, может быть использован в сочетании с германиевым электродом в отличие от углеродных электродов, используемых в коммерческих ЛИА. Разрядная емкость аккумуляторов системы «LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂/Ge» при токе 1С и температурах -20, -30, -40, -50 и -55 °С составила 1.34, 1.06, 0.64, 0.42 и 0.11 мАч, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 20-79-10312).

Использованная литература:

1. I.M. Gavrilin, V.A. Smolyaninov, A.A. Dronov, S.A. Gavrilov, A.Yu. Trifonov, T.L. Kulova, A.A. Kuz'mina, A.M. Skundin. *Mendeleev Communications*. 2018, 28, 659.

Наночастицы V₂O₅ как материал положительного электрода литий-ионного аккумулятора: синтез и исследование электрохимических свойств

Шиховцева А.В.^{1,2}, Корчун А.В.¹, Кислов Д.А.¹, Евщик Е.Ю.¹, Бушкова О.В.^{1,3}, Добровольский Ю.А.^{1,4}

¹ Институт проблем химической физики РАН, проспект академика Семенова 1, 142432, Черноголовка, Россия

² Сахалинский государственный университет, Коммунистический пр., 33, 693008 Южно-Сахалинск, Россия

³ Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, Россия

⁴ Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова, ул. Просвещения 132, 346428, Новочеркасск, Россия

annapesha@gmail.com

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) – одни из наиболее распространённых источников энергии для портативной электроники. Развитие ЛИА протекало очень бурно, их удельные характеристики за 10-

15 лет выросли более чем вдвое, а себестоимость снизилась в 5 раз [1,2].

Со времени появления ЛИА в 1991 году и до настоящего времени LiCoO_2 доминирует среди материалов положительного электрода в массовом производстве. Однако, электроды на основе кобальтита лития обладают рядом недостатков, в числе которых повышенная пожаро- и взрывоопасность ЛИА. Для создания более безопасного варианта ЛИА возможна замена LiCoO_2 в положительном электроде на пентаоксид ванадия. Это позволит не только повысить безопасность устройства, но и значительно увеличить ёмкость аккумулятора.

В данной работе была показана возможность получения наноструктур пентаоксида ванадия из ксерогеля $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ методом гидротермальной обработки. Согласно данным СЭМ, полученные образованные продукты имеют одномерную (1D) морфологию, игольчатую цельную структуру, без побочных фаз. Средний размер наночастиц составил до 10 мкм в длину и порядка 100 нм в ширину.

В данной работе была предпринята попытка в качестве связующего использовать литированную форму Нафиона (Li-Нафион) – гибкое, инертное, химически стабильное связующее, обеспечивающее дополнительную ионную проводимость по литию. Также была проведена оптимизация компонентного состава электродной массы для обеспечения необходимой проводимости. Было выявлено оптимальное количество электропроводящей добавки. Оптимальный состав электродного материала – активное вещество – 60 %, ацетиленовая сажа – 30 %, подобрано связующее – Li-Нафион – 10 %. Проведены электрохимические исследования катода, на основе наночастиц пентаоксида ванадия, разрядная удельная емкость исследуемого положительного электрода составила порядка 350 мАч/г на первом цикле. Работа (частично) выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5 и 122012500156-1.

Использованная литература:

1. Kuchibhatla S. V. N. T.; Karakoti A.S.; Debasis Bera; Seal S. // *Progress in Materials Science* 2007, 52, 699-913.
2. Jozwiak P.; Garbarczyk J.E. // *Solid State Ionics* 2005, 176, 2163-2166.

Физико-химические свойства Растворов Перхлората Магния в Апротонных Растворителях

А.Р. Юсупова, Л.Г. Голубятникова, Е.В. Кузьмина, В.С. Колосницын

Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН. 69 Проспект Октября, 450054, Уфа, Россия

alfia_yusupova@mail.ru, kuzmina@anrb.ru

За последние годы возрастает интерес к созданию электрохимических накопителей энергии на основе солей щелочноземельных элементов (Mg^{2+} и Ca^{2+}). Особый интерес вызывают накопители энергии на основе солей магния, удельная энергия которых близка к удельной энергии литий-ионных аккумуляторов, а стоимость существенно ниже [1]. Одной из наиболее важных проблем создания аккумуляторов с магниевым отрицательным электродом является проблема электролита, который с одной стороны должен обладать высокой электропроводностью, а с другой обеспечивать длительное циклирование магниевых электродов. Целью работы было исследование физико-химических свойств растворов перхлората магния в апротонных диполярных растворителях различной природы и строения сольватных оболочек катионов магния методом молекулярной динамики. Результаты моделирования физико-химических свойств растворов $Mg(ClO_4)_2$ суммированы в таблице. Наибольшей электропроводностью среди исследуемых систем обладает раствор $Mg(ClO_4)_2$ в пропиленкарбонате, а наименьшей – $Mg(ClO_4)_2$ в тетраглиме. Анализ функций радиального распределения атомов кислорода пропиленкарбоната и перхлорат-аниона вокруг катиона магния показал, что первую сольватную оболочку Mg^{2+} составляют 5 молекул пропиленкарбоната. Аналогичная картина

наблюдается в случае системы $Mg(ClO_4)_2$ /сульфолан. Однако, электропроводность данного раствора электролита существенно ниже.

В случае глимов наблюдается координация катиона магния как с молекулами растворителя, так и с перхлорат-анионом. С увеличением количества этиленоксидных звеньев (C_2H_4O) в глимах наблюдается уменьшение коэффициентов самодиффузии компонентов электролитов, а, следовательно, и величин ионной проводимости растворов электролитов (таблица).

Таблица – Физико-химические свойства растворов перхлората магния

растворитель	C, мольл ⁻¹	d, кгм ⁻³	δ, мСм см ⁻¹	D, 10 ⁻¹¹ м ² с ⁻¹	Mg ²⁺	X ⁻	раств
тетраглим	0.452	849.9	0.014	0.07	0.18	0.4	0.28
триглим	0.432	865.9	0.10	0.44	0.76	0.70	0.37
диглим	0.464	850.0	0.68	2.72	0.36	1.57	0.43
пропилен-карбонат	0.453	1026.8	14.9	14.2	37.5	64.5	0.28
сульфолан	0.508	1334.5	0.37	0.20	0.66	0.96	0.23

Работа выполнена в рамках Министерства науки и высшего образования Российской Федерации [Тема госзадания № 12111900148-3].

Использованная литература:

1. Deivanayagam, R.; Ingram, B. J.: Shahbazian-Yassar, R. // *Energy Storage Materials* 2019, 21, 136-153.

Электродный материал на основе карбонил-содержащих гетероциклических соединений с атомами O и S для литиевых аккумуляторов

Баймуратова Г.Р., Ярмоленко О.В., Козлов А.В., Трошин П.А., Шестаков А.Ф.

Институт проблем химической физики РАН, 142432, Черноголовка, Россия

oyarm@icp.ac.ru

Данная работа направлена на разработку электродного материала на основе ленточного

полимера с бензохиноновыми фрагментами для литиевых аккумуляторов, а также на исследование его совместимости с новым электролитом на основе смеси 1 M LiTFSI в диоксолан/диметоксизтан (1:1) и 1 M LiPF₆ в этиленкарбонат/диметилкарбонат (1:1). Данный подход исключает растворимость органического электродного материала в электролите во время циклирования, т.к. LiPF₆ вызывает полимеризацию диоксолана, и получается полимерный гель-электролит *in situ* [1]. Синтезирован полимер PQ (схема 1), который представляет собой полихинон с жестко фиксированной структурой, благодаря наличию дополнительных сульфидных мостиков. Теоретическая удельная емкость полихинона PQ составляет около 357 мАч/г.

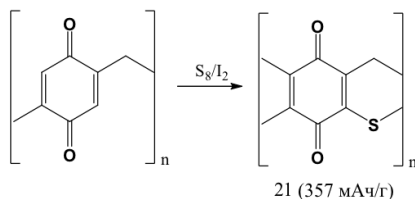


Схема 1. Синтез полихинона PQ

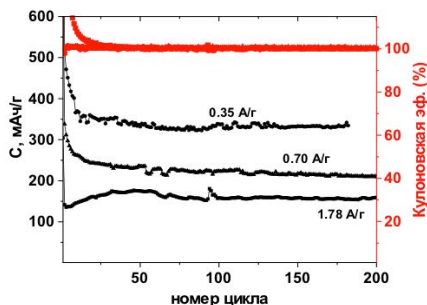


Рис. 1. Зависимость разрядной емкости и кулоновской эффективности ячеек Li//PQ

Были приготовлены электроды из полихинона PQ путем смешивания с сажей и связующим поливинилиденфторидом в массовом соотношении 45:50:10, которые наносили на графитизированную алюминиевую фольгу. Собраны литиевые ячейки

с материалом PQ и проведены их ресурсные испытания на заряд-разряд в диапазоне 0.5-2.5 В при разных плотностях тока 0.35 А/г (С/10), 0.70 А/г (С/5), 1.78 А/г (С/2) (рис.1).

Ресурсные испытания ячеек показали, что лучшая разрядная емкость достигается при плотности тока 0.35 А/г равной 336 мАч/г, что практически достигает теоретического значения. Использование совместно 2-х электролитов позволило увеличить разрядную емкость, средний потенциал и стабилизировать работу ячеек Li//PQ по сравнению со стандартным электролитом 1М LiPF₆ в ЭК/ ДМК (1:1).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о значительных перспективах дальнейших исследований, направленных на разработку новых редокс-активных полимеров ленточного типа.

Работа выполнена по теме гос.задания, № гос. регистрации АААА-А19-119071190044-3

Использованная литература:

1. F.-Q. Liu, W.-P. Wang, Y.-X. Yin, S.-F. Zhang, J.-L. Shi, L. Wang, X.-D. Zhang, Y. Zheng, J.-J. Zhou, L. Li, Y.-G. Guo. // Sci. Adv. 2018, 4, eaat5383

Катодные материалы для натрий-ионных аккумуляторов на основе аналогов берлинской лазури

[Ябланович А.¹](#), [Захаркин М.В.¹](#), [Морозова П.А.²](#), [Федотов С.С.²](#)

¹ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Ленинские горы д.1, 119991, Москва, Россия

² Сколковский институт науки и технологий, ул. Нобеля д. 3, 121205, Москва, Россия

yablanovich.a@gmail.com

Ввиду увеличения доли электроэнергии, используемой в электротранспорте, источниках бесперебойного питания и других крупногабаритных приложениях, необходимо производство доступных и эффективных систем хранения энергии. Одной из подобных систем являются натрий-ионные аккумуляторы (НИА), представляющие

собой перспективную альтернативу широко используемым сегодня литий-ионным и свинец-кислотным аккумуляторам. Ключевой задачей при коммерциализации НИА является разработка электродных материалов, в том числе катодных, позволяющих получать аккумуляторы с требуемыми электрохимическими характеристиками.

Среди множества известных на сегодняшний день катодных материалов для НИА особое место занимают аналоги берлинской лазури (АБЛ) – соединения с общей формулой $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Интерес к данным соединениям вызван прежде всего простотой их синтеза, распространенностью химических элементов, входящих в их состав, а также высокими значениями удельной емкости данных материалов [1]. Электрохимические свойства катодных материалов на основе АБЛ в значительной степени зависят от концентрации дефектов в их структуре – за счет уменьшения числа дефектов можно усовершенствовать электрохимические характеристики получаемых материалов [2]. Целью данной работы является разработка подхода к синтезу малодефектных соединений состава $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а также получения на их основе катодных материалов для НИА.

Соединения состава $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ были получены двумя способами: методом соосаждения, а также путем сочетания соосаждения и гидротермального синтеза. На основе синтезированных соединений были приготовлены катодные материалы для НИА, и проведено исследование их электрохимических характеристик в ячейках с металлическим натриевым анодом. Было показано, что проведение гидротермальной обработки после соосаждения позволяет получать структуры с более высоким содержанием натрия на формульную единицу, что приводит к увеличению удельной емкости получаемых катодных материалов (до 130 мАч/г при первом заряде).

В докладе будут рассмотрены различные аспекты синтеза натриевых АБЛ, влияющие на химический состав и концентрацию дефектов, а также рассмотрена взаимосвязь состав-структура-свойства для данного класса катодных материалов.

Использованная литература:

1. Zhou, A.; Cheng, W.; Wang, W.; Zhao, Q.; Xie, J.; Zhang, W.; Gao, H.; Li, J. // *Advanced Energy Materials* 2021, 11(2), 2000943.
2. Brant, W. R.; Mogensen, R.; Colbin, S.; Ojwang, D. O.; Schmid, S.; Häggström, L.; Ericsson, T.; Jaworski, A.; Pell, A. P.; Younesi, R. // *Chemistry of Materials* 2019, 31(18), 7203-7211.

Гелевые полимерные электролиты на основе сольватных ионных жидкостей для литиевых и литий-ионных аккумуляторов

Л.В. Шеина, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын

УФИХ УФИЦ РАН, г. Уфа, Россия

Sheina.L.v@gmail.com

Гелевые полимерные электролиты (ГПЭ), содержащие в качестве ион-проводящей фазы сольватные ионные жидкости (СИЖ), представляют большой интерес для применения в электрохимических накопителях электрической энергии, поскольку обладают более высокой безопасностью, по сравнению с ГПЭ на основе растворов литиевых солей, так как в СИЖ электролитный растворитель связан в сольватных оболочках катиона лития [1-3].

В работе суммированы результаты исследований электропроводности и термодеструкции ГПЭ на основе сополимера поливинилиденфторида с гексафторпропиленом (Solef 21510) и тетра сольвата перхлората лития с сульфоланом ($\text{LiClO}_4 \cdot 4\text{SL}$) в соотношении полимер : сольват равном 1:1 (вес.). Исследования показали, что полученные ГПЭ на основе $\text{LiClO}_4 \cdot 4\text{SL}$ обладают приемлемой электропроводностью и высокой термостабильностью, определяемой температурой испарения сульфолана из сольватной оболочки катиона лития (рисунок).

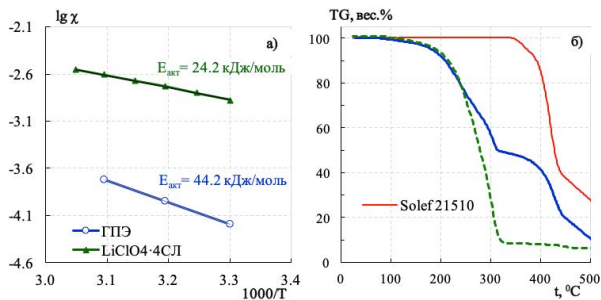


Рис. Температурные зависимости удельной электропроводности (а) и термограммы (б) ГПЭ на основе Solef 21510 и LiClO₄ • 4СЛ, состава 1:1 (вес.)

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме №122031400252-2 «Электродные материалы и электролитные системы для перспективных накопителей энергии».

Использованная литература:

- Ock, J.-Y.; Fujishiro, M.; Ueno, K.; Watanabe, M.; Dokko, K. // *Electrochemistry* 2021, 89 (6), 567–572.
- Kitazawa, Y.; Iwata, K.; Kido, R.; Imaizumi, S.; Tsuzuki, S.; Shinoda, W.; Ueno, K.; et al. // *Chem. Mater.* 2018, 30, 252–261.
- Ock, J.-Y.; Fujishiro, M.; Ueno, K.; Kawamura, I.; Tatara, R.; Hashimoto, K.; et al. // *ACS Omega* 2021, 6, 16187–16193.



Skolkovo Institute
of Science
and Technology

Bolshoy Boulevard 30, bld. 1
Moscow, Russia 121205
Tel.: +7 (495) 280 14 81

li-conference2022.skoltech.ru