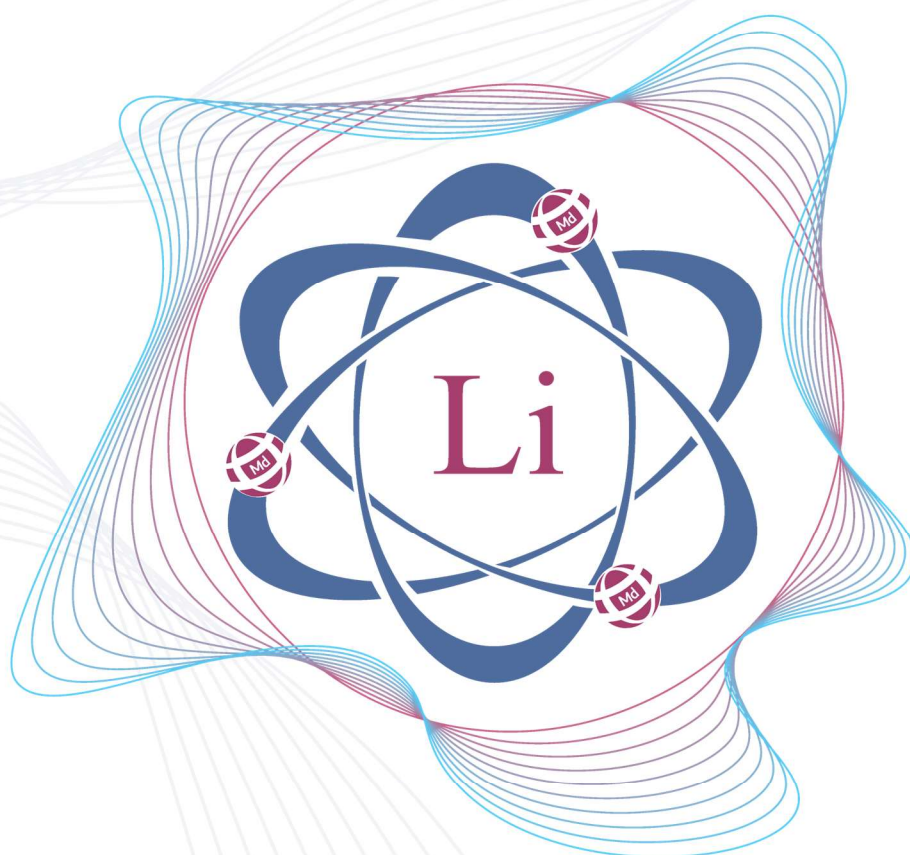




St. Petersburg
State University

LI-ION | MENDELEEV 2026

СБОРНИК ТЕЗИСОВ



BOOK OF ABSTRACTS

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

**XIX Международная конференция
«Актуальные проблемы преобразования энергии
в литиевых электрохимических системах»**

и сателлитная конференция

**XIV Международная конференция для молодых ученых
«Менделеев 2026» по электрохимии и смежным дисциплинам**

BOOK OF ABSTRACTS

**XIX International Conference
"Topical Problems of Energy Conversion
in Lithium Electrochemical Systems"**

with satellite conference

**XIV International Conference for Young Scientists
"Mendeleev 2026" in focus: Electrochemistry and All Around**

Санкт-Петербург, 14–19 сентября, 2026
St. Petersburg, September 14–19, 2026

XIX Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» и сателлитная конференция XIV Международная конференция для молодых ученых «Менделеев 2026» по электрохимии и смежным дисциплинам. Санкт-Петербург, 14–19 сентября, 2026. Сборник тезисов.

XIX International Conference "Topical Problems of Energy Conversion in Lithium Electrochemical Systems" with satellite conference XIV International Conference for Young Scientists "Mendeleev 2026" in focus: Electrochemistry and All Around. St. Petersburg, September 14–19, 2026. Book of Abstracts.

Сборник тезисов содержит тезисы пленарных, ключевых, приглашённых, устных и стендовых докладов, представленных на XIX Международной конференции «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» и XIV Международной конференции молодых учёных «Менделеев 2026» по электрохимии и смежным дисциплинам.

The Book of Abstracts contains the theses of plenary, keynote, invited, oral and poster presentations presented at the XIX International Conference "Topical Problems of Energy Conversion in Lithium Electrochemical Systems and the XIV International Conference for Young Scientists "Mendeleev 2026" in Focus: Electrochemistry and All Around.

Тезисы публикуются в авторской редакции с минимальными техническими правками.

Abstracts are presented in the author's edition with minimal technical corrections.

ISBN XXX-X-XXXX-XXXX-X

СПОНСОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ CONFERENCE SPONSORS



Научно-производственная
компания
SmartStat



НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ
ПРОМТЕХНОЛИТ

ООО Научно-производственное
объединение «ПРОМТЕХНОЛИТ»



ООО «Миллаб»



АО Биокад»



ЧТУП «ИлПа Тех»



АКСЕЛЬФАРМ

ООО «АксельФарм»



ООО «Современные
лаборатории»



ООО «ОмЛиберСайнс»

ИНФОПАРТНЁРЫ INFOPARTNERS



Аллес



Химик-Психопат

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

PROGRAM COMMITTEE

Председатели:

- Академик Российской академии наук, проф. **Антипов Евгений Викторович**, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова
- д.х.н., проф. **Скундин Александр Мордухаевич**, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
- д.х.н., проф. **Левин Олег Владиславович**, Санкт-Петербургский государственный университет

Члены комитета:

- д.х.н., проф. **Абакумов Артём Михайлович**, Сколковский институт науки и технологий
- к.х.н. **Агафонов Дмитрий Валентинович**, Санкт-Петербургский государственный технологический институт
- д.х.н. **Бушкова Ольга Викторовна**, Институт химии твёрдого тела УрО РАН
- к.ф.-м.н. **Жданов Василий Валериевич**, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
- член-корреспондент РАН, д.х.н. **Зайков Юрий Павлович**, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
- к.х.н. **Иткис Даниил Михайлович**, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова
- д.х.н., проф. **Колосницын Владимир Сергеевич**, Уфимский институт химии РАН
- д.х.н., проф. **Кондратьев Вениамин Владимирович**, Санкт-Петербургский государственный университет
- д.х.н. **Кулова Татьяна Львовна**, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

PROGRAM COMMITTEE

Члены комитета:

- к.х.н. **Лихоносов Сергей Дмитриевич**, ПАО «Сатурн»
- академик РАН, проф. **Ярославцев Андрей Борисович**, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН
- академик Национальной академии наук Республики Казахстан, проф. **Бакенов Жумабай Бекболатович**, Назарбаев Университет
- к.х.н., проф. **Кейт Стивенсон**, Сколковский институт науки и технологий
- д.х.н. **Корнилов Денис Юрьевич**, заместитель генерального директора – научный руководитель (химические источники тока), АО «Авекс»
- д.т.н. **Максимов Максим Юрьевич**, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

ORGANIZING COMMITTEE

Председатель:

- д.х.н., проф. **Балова Ирина Анатольевна**, директор Института химии, Санкт-Петербургский государственный университет

Учёные секретари:

- к.х.н., доц. **Дмитренко Мария Евгеньевна**, Санкт-Петербургский государственный университет
- к.х.н., старший преподаватель **Волков Алексей Игоревич**, Санкт-Петербургский государственный университет

Члены комитета:

- к.х.н., доц. **Алексеева Елена Валерьевна**
- д.х.н., проф. **Пенькова Анастасия Владимировна**
- к.х.н., доц. **Богачев Никита Александрович**
- к.х.н., старший преподаватель **Анищенко Дмитрий Викторович**
- к.х.н., старший преподаватель **Домнин Антон Владимирович**
- к.ф.-м.н., старший научный сотрудник **Корусенко Пётр Михайлович**
- **Арсений Кальнин**
- **Василий Потапенков**
- **Ксения Харисова**
- **Юлия Ильиных**
- **Стефания Колесник**
- **Георгий Мисиков**
- **Трояна Кисслер**
- **Назар Мошненко**
- к.х.н. **Михайлов Владимир Николаевич**
- д.х.н., проф. **Ростовский Николай Витальевич**
- к.х.н. **Подурец Анастасия Александровна**
- к.х.н. **Кузьминова Анна Игоревна**
- к.х.н. **Филиппов Илья Павлович**
- к.х.н. **Самаров Артемий Андреевич**
- к.х.н. **Байкова Светлана Олеговна**
- к.х.н. **Байков Сергей Валентинович**
- **Элина Аликпарова**
- **Кирилл Барбаянов**
- **Данил Крутин**
- к.х.н. **Ледовская Мария Сергеевна**
- к.х.н. **Титов Глеб Денисович**

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

XIX Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» / XIX International Conference “Topical Problems of Energy Conversion in Lithium Electrochemical Systems”	10
Пленарные Доклады / Plenary Lectures	11
Ключевые Доклады / Keynote Lectures	19
Приглашенные Доклады / Invited Lectures	30
Устные Доклады / Oral Presentations	41
Постерные Доклады / Poster Presentations	84
Заочное Участие / Abstract Only	117

XIV Международная конференция для молодых ученых «Менделеев 2026» по электрохимии и смежным дисциплинам / XIV International Conference for Young Scientists "Mendeleev 2026" in focus: Electrochemistry and All Around	131
---	-----

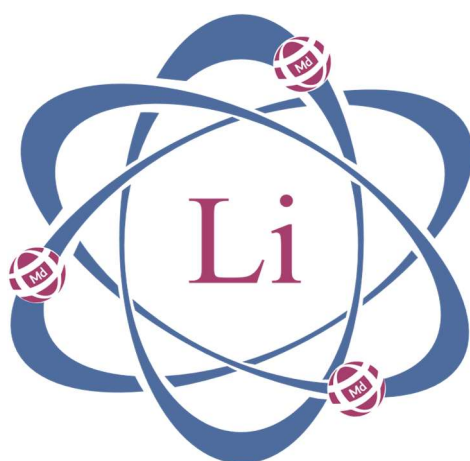
Md1. Будущее энергетики: постлитиевые технологии и устойчивое развитие / Md1. The future of energy: post-lithium technologies and sustainable development	132
Устные Доклады / Oral Presentations	133
Постерные Доклады / Poster Presentations	143

Md2. Материалы для электрохимической энергетики / Md2. Materials for electrochemical energy systems	156
Устные Доклады / Oral Presentations	157
Постерные Доклады / Poster Presentations	202
Заочное Участие / Abstract Only	239

Md3. Теоретические вопросы электрохимии / Md3. Theoretical issues in electrochemistry	242
Устные Доклады / Oral Presentations	243

Постерные Доклады / Poster Presentations	264
Заочное Участие / Abstract Only	272
Md4. Эксплуатационные вопросы химических источников тока / Md4. Operational challenges of chemical power sources	275
Устные Доклады / Oral Presentations	276
Постерные Доклады / Poster Presentations	283

**XIX Международная конференция
«Актуальные проблемы преобразования энергии
в литиевых электрохимических системах»**



**XIX International Conference
“Topical Problems of Energy Conversion
in Lithium Electrochemical Systems”**



ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

PLENARY LECTURES

New Electrode Materials for Metal-Ion Batteries

Evgeny V. Antipov^{1,2,3}

¹ *Faculty of Chemistry, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

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

³ *N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

evgeny.antipov@gmail.com

Lithium-ion battery production is rapidly expanding, with the market projected to reach 8–10 TWh by 2030. These energy storage devices were originally developed for portable devices but are now widely used as stationary energy storage devices, in electric vehicles and other applications. At the same time, sodium-ion batteries, which offer a number of advantages over lithium-ion batteries, are actively researched and have already been manufactured at large scale.

This report will present the current status and forecast for lithium-ion battery production globally and in Russia, electrode and electrolyte materials whose properties determine the key battery characteristics, development trends, the safety of metal-ion batteries, the prospects and applications of sodium-ion batteries, and the results of our research into the development of new materials for these energy storage devices.

Acknowledgements

This work was completed as part of Moscow State University's State Assignment No. AAAA-A21-121011590088-4.

На пути к совершенствованию литий-ионных аккумуляторов

Андрей Б. Ярославцев^{1,2}, Ирина А. Стенина¹

¹ *Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

² *АО «ТВЭЛ», Москва, Россия*

yaroslav@igic.ras.ru

Литий-ионные аккумуляторы давно вошли в нашу жизнь, но сферы их применения продолжают расширяться, а вместе с этим появляются и новые типы электродных материалов, электролитов, которые привлекают внимание огромного числа исследователей и компаний. С одной стороны, появляются новые возможности, с другой стороны, на каждом из выбранных путей возникает множество проблем, решение которых вновь требует новых материалов и подходов. В данном докладе проведен анализ основных направлений развития металл-ионных аккумуляторов и некоторые примеры, иллюстрирующие возможные пути решений.

Развитие металл-ионных аккумуляторов определяется рядом основных тенденций. Доминирующей является потребность в повышении энергоемкости. В первую очередь она лимитируется емкостью катодных материалов, которая значительно уступает таковой анодных. Для повышения энергоемкости используют слоистые оксиды с все большим содержанием никеля. Однако потенциал дальнейшего увеличения емкости за счет совершенствования катодов существенно ограничен. Кроме того, с ростом содержания никеля катодные материалы становятся небезопасными, повышая возможность возгорания аккумуляторов. И это определяет следующую важную тенденцию – стремление к безопасности, в связи с которым темпы внедрения материалов с содержанием никеля выше 60% замедлились. Более того, в настоящее время на мировом рынке доминируют аккумуляторы на основе фосфата лития-железа, отличающиеся более низкой емкостью, но существенно большей стабильностью. Поскольку большая часть производимых накопителей предназначены для автомобильной промышленности, создания резервных мощностей для погашения колебаний производства и потребления энергии, беспроводного электроинструмента, достаточно важным параметром становится возможность обеспечения высокой мощности разряда при сохранении высокой емкости. Близкой по идеологии является задача уменьшения времени заряда аккумулятора.

Очевидно, что найти решение, соответствующее полному выполнению всех перечисленных требований, невозможно. Тем не менее, можно отметить возможность использования анодов из металлического лития, аномально высокая емкость которых обеспечивает возможность заметного выигрыша в емкости. К сожалению, их использование невозможно совместно с жидким электролитом, что определяет необходимость перехода к твердому электролиту [1]. Это, в свою очередь, позволяет одновременно повысить стабильность аккумулятора. К сожалению, реализация преимуществ данного подхода во многом лимитируется сравнительно низкой проводимостью твердых электролитов и значимым вкладом в сопротивление ячейки границы раздела электролита с электродами.

Другой подход связан с использованием катодов на основе фосфата лития-железа с замещением части железа на никель, кобальт или марганец. Такой подход позволяет обеспечить высокую стабильность при повышении разности потенциалов ячейки. Кроме того, подобное замещение позволяет заметно повысить скорость как процессов заряда, так и разряда аккумулятора при сохранении значительной емкости. Причиной этого явления является как повышение концентрации носителей в фазе заряженного материала, так и изменение протекания фазовых превращений в ходе циклирования [2].

Список литературы

- [1] Voropaeva D.Yu., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B. Solid-state electrolytes: a way to increase the power of lithium-ion batteries.// Russ. Chem. Rev. 2024. V.93, №6. RCR5126 <https://doi.org/10.59761/RCR5126>
- [2] Stenina I., Kulova T., Yaroslavtsev A. Evolution of Mn-doped LiFePO₄ during cycling: Fast synchrotron operando Mössbauer studies.// Mater. Today Chem. 2024. V.39 N102160, <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2024.102160>

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-19-00642-П).

Развитие проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах в России

Александр М. Скундин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

askundin@mail.ru

Работы по литиевым источникам тока в Советском Союзе начались в середине семидесятых годов почти одновременно в нескольких исследовательских центрах, в основном, в интересах военно-промышленного комплекса. На проходивших в то время открытых конференциях такие работы практически не обсуждались. Как и во всём мире, советские исследователи сосредоточились на создании первичных элементов с литиевым анодом и расплавленным или твёрдым электролитом. Позже стали использовать апротонные электролиты, и достигли определённых успехов в разработке литий-тионилхлоридных элементов, а также элементов с использованием фторированного углерода, диоксида марганца, сульфида железа и некоторых других катодных материалов. Именно такие системы оказались в центре внимания на первом (и последнем) Всесоюзном совещании по литиевым источникам тока (1990). Впоследствии эти совещания переросли в регулярные (один раз в два года) конференции по актуальным проблемам преобразования энергии в литиевых электрохимических системах, в которых принимали участие как российские, так и зарубежные, исследователи и разработчики.

Со временем тематика работ по литиевым электрохимическим системам (так же, как и тематика конференций) существенно изменялась. В 1990 году была сформулирована концепция литий-ионных аккумуляторов, и перезаряжаемые низкотемпературные системы заметно потеснили традиционные первичные элементы. В 10-х годах 21 века актуальным стал вопрос о развитии источников тока так называемой «пост-литий-ионной эпохи», где основное внимание уделялось натрий-ионным аккумуляторам. В самое последнее время особое внимание уделяется так называемым «безанодным» литиевым и натриевым аккумуляторам, имеющим определённые преимущества перед «классическими» литий-ионными и натрий-ионными аккумуляторами.

Об интенсивности и продуктивности исследований в области преобразования энергии в литиевых электрохимических системах говорит тот факт, что за последнюю треть века были защищены более двух десятков докторских диссертаций по разным аспектам этой важной проблемы.

На конференциях неоднократно анонсировались производства литиевых химических источников тока, наиболее крупным из которых был проект «Лиотех», однако в общем, эта проблема оставалась на втором плане, уступая фундаментальным исследованиям.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 25-13-00125, <https://rscf.ru/project/25-13-00125>.

“Doping” in Ni-Rich NMC Cathode Materials, or Best Things Come in Small Packages

Artem M. Abakumov

Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia

a.abakumov@skoltech.ru

Overcoming the technological barrier in specific energy of Li-ion battery cells of 350-400 Wh/kg calls for advanced cathode materials (CAMs), such as Ni-rich layered transition metal oxides providing electrochemical capacity up to ~240 mAh/g. NMC ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, $x+y+z = 1$) CAMs are still the subject of intense research aimed at increasing mass and volumetric energy density, cycle life, and performance at elevated charge/discharge rates. Almost all elements of the Periodic Table were used to dope and/or create protective coatings for NMCs except for highly toxic, radioactive and chemically inert ones [1]. Multiple effects are ascribed to these additives, including improving structural and mechanical stability, suppression of phase transitions and layer gliding, preventing unwanted (electro)chemical reactions through surface passivation and optimizing the particle size and morphology. The improvements in electrochemical performance are most often reported when these minor additives are introduced in rather small quantities (typically less than 1 at.%) that makes their unambiguous location extremely difficult, hence their structural and chemical influence remain elusive.

In this talk five chemically distinct dopants – sulphur, boron, magnesium, tin, and tantalum – will be compared allowing for embracing broad landscape ranging from anionic to cationic additives, from the cations with moderate formal charge to highly charged cations, from solvable to immiscible species in the NMC structure, and from structural doping to surface coating [2-5]. Combination of diffraction, imaging and spectroscopic techniques will be used to determine the spatial location of the additives and their entrance at certain crystallographic position of the layered oxide structure (Fig. 1). The connection will be drawn between crystallographic and chemical ways of action and improvement in the electrochemical performance for the discussed additives.

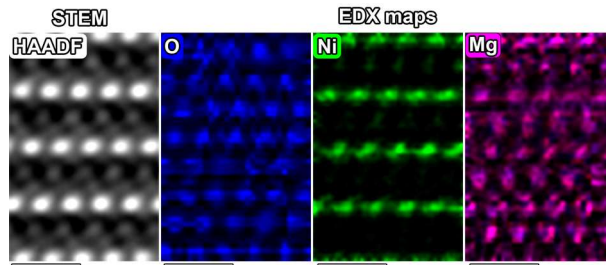


Figure 1. HAADF-STEM image of the Mg-doped NMC622 with the STEM-EDX elemental maps. Scale bar is 5 Å.

References

- [1] Savina A.A. et al. Benchmarking the electrochemical parameters of the $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ positive electrode material for Li-ion batteries // *Heliyon*. 2023. Vol.9, e21881. DOI: 10.1016/j.heliyon.2023.e21881.
- [2] Savina A.A. et al. Sulfate-Containing Composite Based on Ni-Rich Layered Oxide $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ as High-Performance Cathode Material for Li-ion Batteries // *Nanomaterials*. 2020. Vol.10, 2381. DOI: 10.3390/nano10122381.
- [3] Skvortsova I.A. et al. Comprehensive analysis of boron-induced modification in $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ positive electrode material for lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2023. Vol. 583, 233571. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2023.233571.
- [4] Moiseev I. et al. The rivet effect: a new insight into improving structural stability in Mg-doped Ni-rich single-crystal layered oxide cathodes for Li-ion batteries // *J. Mater. Chem. A*. 2025. Vol.13, P.12581-12597. DOI: 10.1039/D4TA08998G.
- [5] Savina A.A. et al. Ta-Driven Suppression of Transition Metal Interdiffusion and Particle Coarsening in Concentration Gradient Ni-Rich Cathodes for Li-Ion Batteries // *Adv. Funct. Mater.* 2025. e23170. DOI: 10.1002/adfm.202523170.

Acknowledgements

This research was funded by the Russian Science Foundation, grant 23-73-30003.

Mn-Rich Layered Cathode Materials for Lithium and Sodium Intercalation

Seung-Taek Myung

Sejong University, Seoul, South Korea

smyung@sejong.ac.kr

In exploring the frontier of high-energy-density cathode materials for lithium-ion batteries, substantial progress has been made by fine-tuning the composition of Ni-rich cathodes tailored for operation to deliver high capacity. Equally promising are Li-rich cathode materials, which leverage the novel mechanism of oxygen-redox chemistry to achieve enhanced capacities. Nonetheless, the practical realization of these capacities remains elusive, falling short of the desired benchmarks. In this work, we pioneer Mn-based Co-free and Ni-less high capacity cathode material, $\text{Li}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ ionic exchanged from $\text{Na}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ [1]. This material emerges as an O2-type layered structure, distinguished by honeycomb ordering within the transition-metal layer, as confirmed by comprehensive neutron and X-ray studies and extensive electrostatic screening. This unique structural integrity facilitates the delivery of an exceptional quantity of Li^+ ions via the $\text{O}^{2-}/\text{O}_2^{n-}$ redox, circumventing oxygen release and phase transition. The de/lithiation process enables delivery of a substantial reversible capacity of $\sim 284 \text{ mAh (g-oxide)}^{-1}$ ($956 \text{ Wh (kg-oxide)}^{-1}$). Moreover, this structural and chemical stability contributes to an acceptable cycling stability for 500 cycles in full cells to highlight the feasibility of Mn-based Co-free and Ni-less composition, providing improved thermal stability with reduced exothermic heat generation. This investigation marks a pivotal advancement in lithium layered cathode materials.

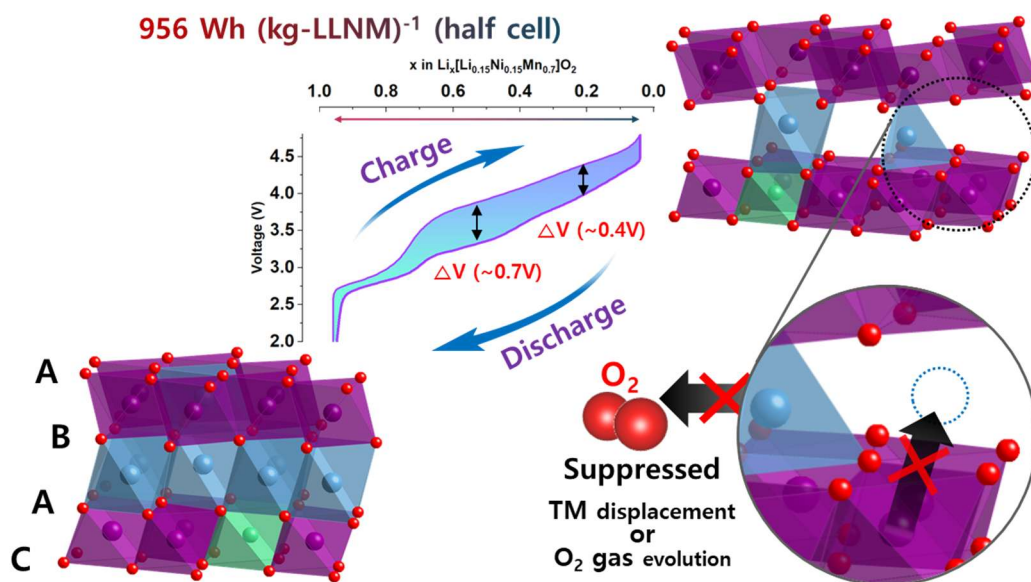


Figure 1. Illustration of the characteristics of O2 type $\text{Li}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$.

References

- [1] J. H. Yu et al., eScience, 2025, 100376. <https://doi.org/10.1016/j.esci.2025.100376>.

Systematic Insights into the Battery Chemistry of H, Li, Na, K, Rb, and Cs

Shinichi Komaba

Tokyo University of Science, Tokyo, Japan

komaba@rs.tus.ac.jp

Our group has been challenged to develop new materials and reactions for secondary batteries, that are driven with H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , and Cs^+ ions. We have actively studied new materials for both sodium-ion and potassium-ion batteries attaining comparable energy and even superior power performances to those of modern lithium-ion batteries. For attaining such high-energy density batteries, high-capacity, -voltage, and -reversibility electrode materials need to be combined with stable and wide electrochemical window electrolytes. When I was an assistant professor in 1998–2004, research on lithium-ion batteries was booming, but by 2005 we began focusing on sodium ion batteries in pursuit of a unique scientific path that we could call our own.

First in the early 2000s, our group pointed to the importance of passivation at the interface of the Li-GIC electrode and electrolyte, which is improved using an efficient binder-polymer coating and suitable electrolyte additives. Based on our investigation of sodium salts as the additive to lithium-ion batteries, we became motivated to explore the battery chemistry of sodium as it showed no insertion into graphite. In recent years, we have conducted systematic investigation of graphite and high-performance hard carbon in non-aqueous Li, Na, K, and Rb cells. For the positive electrode side, we have also studied layered oxides of A_xMeO_2 , $A_xMe[Fe(CN)_6]$, Me-phosphate, Me-sulphate materials, and so on (A = alkali metal, Me = 3d/4d/5d elements). Their composition, stoichiometry, crystal structure, and particle morphology are key factors to optimize the electrode and battery performance. Furthermore, we also investigated materials ($Mn^{III}OOH/Mn^{IV}O_2$ electrode) for reaction with the hydrogen ion of which electrode reversibility was improved by a pH buffer and passivation. We will review these various battery chemistries and discuss their opportunities for electrochemical science and sustainable battery technologies.

References

- [1] N. Yabuuchi, S. Komaba, et al., *Chem. Rev.*, 114, 11636 (2014).
- [2] T. Hosaka, S. Komaba, et al., *Chem. Rev.*, 120, 6358 (2020).
- [3] D. Igarashi, S. Komaba, et al., *Chem. Sci.*, 14, 11056 (2023).

Tailoring the Movements of Charge Carriers in Electrochemical Energy Storage Systems

Yuping Wu

*Confucius Energy Storage Lab, School of Energy and Environment & Z Energy Storage Center,
Southeast University, Nanjing, Jiangsu, China*

wuyup@fudan.edu.cn; wuyup@seu.edu.cn

Electrochemical energy storage systems are playing a larger and larger crucial role in our sustainable society. In these systems to complete a process of charge/discharge, the gain/loss of electrons and ions are indispensable. How to tailor their transport is a challenging issue since they will greatly affect electrochemical performance of the electrode materials, ionic conductors, and devices. Since 1994 we have been focusing on this edge-cutting topic, and our work including research and industrialization on this field will be primarily expounded in this report [1–10].

References

- [1] W. Tang, L.L. Liu, Y.S. Zhu, H. Sun, Y.P. Wu, K. Zhu, *Energy & Environmental Science* 5 (2012) 6909–6913.
- [2] Qunting Qu, Yusong Zhu, Xiangwen Gao, Yuping Wu, *Advanced Energy Materials* 2(2012) 950– 955.
- [3] S. Xia, Z.F. Lin, B.H. Peng, X.L. Yuan, J.Z. Du, X.H. Yuan, L.L. Liu, L.J. Fu, R. Holze, Y.P. Wu, *Energy & Environmental Science*, 2024, 17: 5461–5467. <https://doi.org/10.1039/D4EE01426J>
- [4] X. Liu, M.L. Zhang, X.Y. Wang, Y. Peng, Y. Liu, S. Ullah, Z.H. Duan, W.J. Gao, B.Y. Song, M.X. Wei, Z.H. Li, J.R. He, Y.P. Wu, *Advanced Materials*, 2025, 37: 2410673. <https://doi.org/10.1002/adma.202410673>
- [5] Z.X. Huang, Z.C. Xiao, H.H. Zhang, Q.Y. Zhang, J.W. Cui, J.T. Luo, W. Tang, Y.P. Wu, *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147: 5162–5171. <https://doi.org/10.1021/jacs.4c15478J>
- [6] X. Liu, X. Dong, H. Adenusi, Y.P. Wu, S. Passerini, *Nature Reviews Chemistry*, 2025, 9: 415–426 (2025). <https://doi.org/10.1038/s41570-025-00714-6>
- [7] Z.X. Huang, R.H. Ke, S.H. Chen, W. Tang, C.Y. Shu, Z.H. Jia, B. Han, Y.P. Wu, Y.L. He, *Journal of the American Chemical Society*, 2025, 147(49), 45763–45773 (2025). <https://doi.org/10.1021/jacs.5c18460>
- [8] Q. Qiao, X.Q. Ni, X.S. Xiong, J. Zhang, H.B. Luo, L.L. Liu, X.M. Ren, Y.P. Wu, *Angewandte Chemie International Edition*, 2026, 138: e19623 (1-9). <http://doi.org/10.1002/anie.202519623>
- [9] X.H. Zheng, B.B. Han, S.J. Cheng, S.K. Liu, F.X. Wang, Y.P. Wu, *Energy & Environmental Science*, 2026, 19: 1028–1041 (2026). <https://doi.org/10.1039/d5ee05711f>
- [10] W.T. Wang, F.J. Yu, Q.H. Pu, W.H. Li, J.G. Miao, S.J. Han, Y.P. Wu, L.W. Chen, Y.B. Shen, Yuhui Chen, *Nature Chemistry*, 2026, 18: 561–572. <https://doi.org/10.1038/s41557-025-02016-2>.

Acknowledgements

Financial support from the National Key Research and Development Program of China (No. 2021YFB2400400), National Natural Science Foundation of China (Key project: 52131306), the Project on Carbon Emission Peak and Neutrality of Jiangsu Province (No. BE2022031-4), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Nos. 2242023R10001, and 2242024K30047), the Start-up Research Fund of Southeast University (RF1028623005) are greatly appreciated.



КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ

KEYNOTE LECTURES

Phosphate Cathode Materials for Metal-Ion Batteries

Oleg A. Drozhzhin^{1,2}

¹ Faculty of Chemistry, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

² Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia

drozhzhin@elch.chem.msu.ru

Phosphate cathode materials are the main alternative to oxide compounds as cathodes for lithium-ion (LIBs) and sodium-ion batteries (SIBs). The key difference between phosphate and oxide materials is the presence of phosphate (PO_4) or pyrophosphate (P_2O_7) groups, which form a robust structural framework and "bind" oxygen anions. Due to these factors, phosphate-based materials demonstrate stable cycling over thousands of charge-discharge cycles, the ability for fast charge or discharge, as well as enhanced thermal stability, i.e., operational safety.

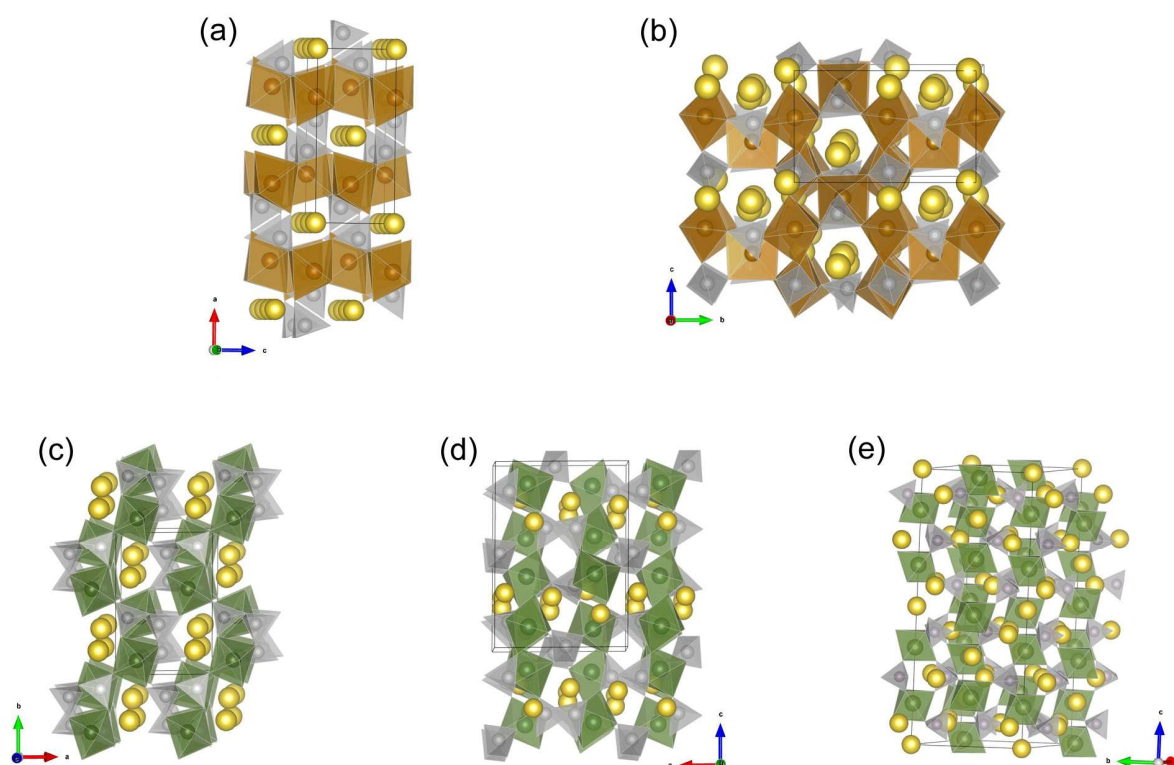


Figure 1. Crystal structures of LiFePO_4 (a), $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (b), $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ (c), $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (d), $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (e).

The main representatives of the phosphate family used in the manufacture of LIBs and SIBs are LiFePO_4 (LFP) and $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7$ (NFPP), respectively. Since batteries based on these materials have lower specific energy capacity compared to those using oxide cathodes, active research is underway to find materials with higher operating potential and/or specific capacity. The main candidates for such cathodes are phosphates containing manganese and vanadium, as well as various solid solutions based on them. Nevertheless, a number of fundamental limitations hinder their application in mass-produced cells. The report will discuss the main problems arising during their synthesis and use as cathodes for metal-ion batteries.

Acknowledgements

The work was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 24-13-00107).

Photo-Energy Conversion and Singlet Oxygen Quenching in Li-O₂ Battery

Fujun Li, Yaohui Huang

College of Chemistry, Nankai University, Tianjin, China

fujunli@nankai.edu.cn

Aprotic Li-O₂ batteries are promising candidates for future energy storage. However, they are restricted to sluggish oxygen redox and irreversible degradation driven by highly reactive singlet oxygen (¹O₂). This report focuses on the rational design of organic-inorganic semiconductor architectures for effective photo-energy utilization in Li-O₂ batteries. The formation and quench mechanism of reactive oxygen species is elucidated. These strategies are essential for minimizing voltage polarization and suppressing parasitic reactions, enabling high-efficiency, long-cycling Li-O₂ batteries.

Different photocatalytic architectures and electron-rich quenchers are systematically reported in Li-O₂ batteries. The reaction dynamics were investigated using in situ UV-vis spectroscopy, surface-enhanced Raman scattering, differential electrochemical mass spectrometry, femtosecond transient absorption, and density functional theory calculations. Photo-carrier contributions were decoupled via alternating light/dark electrochemical tests and spectroscopic tracking. The spin-forbidden deactivation of ¹O₂ was resolved by kinetic measurements and electronic structure analyses of amine quenchers.

Research demonstrates that optimized photocatalysts can reduce voltage hysteresis to ≤0.20 V, elevating discharge voltages to 3.13 V and round-trip efficiency to 98.2%. The heavy-atom-induced spin-orbit coupling in quenchers accelerates the kinetically unfavorable intersystem crossing process. This enables a 99.5% ¹O₂ quenching efficiency and stable operation for over 350 cycles. The established photo-carrier engineering and spin-orbit manipulation offer valuable insights into the mechanism study for developing high-performance Li-O₂ batteries.

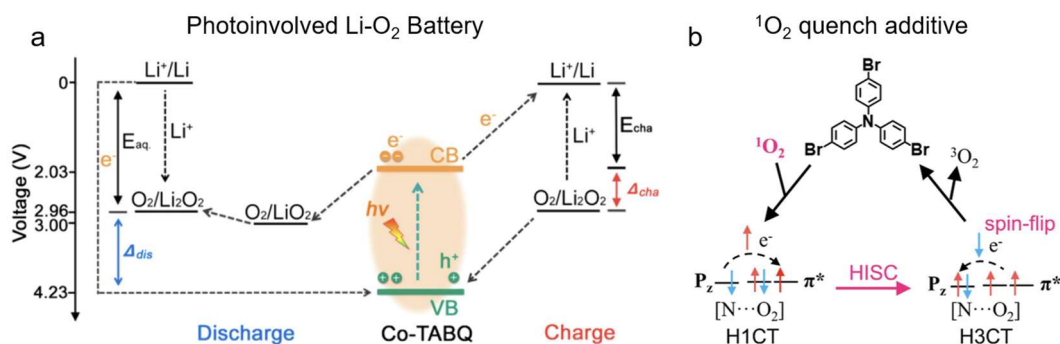


Figure 1. (left) Reaction mechanism of photoinvolved Li-O₂ battery with photocatalysts. (right) Conversion of spin state during ¹O₂ quenching under heavy atom-induced intersystem crossing (HISC).

References

- [1] Zhu Z., Lv Q., Ni Y., Gao S., Geng J., Liang J., Li F. Internal Electric Field and Interfacial Bonding Engineered Step-Scheme Junction for a Visible-Light-Involved Lithium-Oxygen Battery // *Angewandte Chemie International Edition*. 2022. Vol. 61, No. 12. P. e202116699. DOI: 10.1002/anie.202116699.
- [2] Jiang Z., Huang Y., Zhu Z., Gao S., Lv Q., Li F. Quenching singlet oxygen via intersystem crossing for a stable Li-O₂ battery // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2022. Vol. 119, No. 34. P. e2202835119. DOI: 10.1073/pnas.2202835119.
- [3] Wen B., Huang Y., Jiang Z., Wang Y., Hua W., Indris S., Li F. Exciton Dissociation into Charge Carriers in Porphyrinic Metal-Organic Frameworks for Light-Assisted Li-O₂ Batteries // *Advanced Materials*. 2024. Vol. 36, No. 32. P. e2405440. DOI: 10.1002/adma.202405440.
- [4] Jiang Z., Wen B., Huang Y., Wang Y., Fang H., Li F. Heavy Atom-Induced Spin-Orbit Coupling to Quench Singlet Oxygen in a Li-O₂ Battery // *Journal of the American Chemical Society*. 2025. Vol. 147, No. 13. P. 10992-10998. DOI: 10.1021/jacs.4c15230.

Acknowledgements

The authors thank the National Key R&D Program of China (2024YFA1211100) and the National Natural Science Foundation of China (22325902 and 52171215). This research used the resources of the Analysis Platform of the New Matter Structure at Nankai University.

Research Progress and Challenges of Silicon-Based Anode Materials

Bo Wang

School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, China

wangbo19880804@163.com

High specific energy is an important direction for the development of the next generation of lithium batteries. At present, innovative research on anode materials for high-energy lithium batteries mainly focuses on silicon-based anode, lithium metal anode, and “anode-free” direction. Among them, lithium metal anode and “no anode” have serious interfacial side reactions and lithium dendrites, compared with silicon-based anode, which is the best choice of anode material for realizing high-energy and long-life lithium batteries at this stage. In this report, we will discuss the research progress, development direction, challenges and future opportunities of silicon-based anode materials and silicon-containing chemical systems.

New High-Energy Anode Materials with a Disordered Structure

Nina V. Kosova

Institute of Solid State Chemistry, Novosibirsk, Russia

kosova@solid.nsc.ru

The development of alternative anode materials with better Li⁺ storage capacity and reaction kinetics is of high importance. Transitional metal oxides (TMOs) have been explored as conversion-type anodes for the next-generation of lithium-ion batteries (LIBs). Traditional TMOs suffer from severe structural degradation, which is associated with crystallinity and volume change during (de)lithiation, and low electronic/ionic conductivity. Recently, the emergence of a new class of high entropy oxide (HEO) materials has attracted attention for developing advanced LIBs [1]. The key concept of HEO is to use multiple constituents (usually five or more components with each concentration being 5–35%) to increase the configurational entropy (i.e., $S_{\text{config.}} \geq 1.5 R$), which is a phase stabilization driving force.

Entropy stabilized rock-salt HEOs were first reported in 2015. The HEO lattice is distorted due to the different sizes of accommodated atoms, causing a lattice residual stress that can alter material properties. Thus, the HEOs exhibit configurable physicochemical properties depending on the constituent elements. As-developed rock-salt (e.g., (CoCuMgNiZn)O) as an LIB anode can deliver a high specific capacity of ~600 mAh/g and good stability over 500 cycles owing to the entropy stabilization effects [2].

Besides the rock-salt-structure HEOs, spinel-type HEOs (HESOs) are interesting because of their two Wyckoff sites and plenty of oxygen vacancies, which are favorable for reversible Li⁺ storage. A nonequimolar (e.g., (CrMnFeCoNi)₃O₄) HESO was reported to have a high specific capacity (>1100 mAh/g) and a long cycle life [3]. The rock-salt and spinel HEO anodes have shown a great potential for LIB applications. Understanding the effects of the chemical composition of HEOs on their phase purity and the corresponding (de)lithiation properties is critical but has not been fully investigated yet.

In the present study, we developed a series of Co-free HEO and HESO anodes via mechanochemically assisted solid-state synthesis. We started with a quaternary (CrNiMnFe)₃O₄ because these elements, neighboring to Co in the Periodic table, are relatively low-cost, earth-abundant, and environmentally friendly. Then, the material composition was modulated with the addition of Mg and V to form (CrNiMnFeMg)₃O₄ and (CrNiMnFeV)₃O₄ HESOs. Mg is known to act as a structural pillar, while high valence of V could increase the electrode capacity.

The samples were prepared by mechanochemical synthesis of the mixtures of simple oxides using AGO-2 planetary mill and annealed at 600–1100°C. The morphology, crystallinity, microstructures, valence states, and electrochemical charge–discharge properties of the as-prepared HESOs were systematically studied. A high specific capacity was achieved. We demonstrated that various elemental compositions of HESO anodes significantly affect their electrochemical performance.

References

- [1] Lee J., Urban A., Li X., Su D., Hautier G., Ceder G. Unlocking the potential of cation-disordered oxides for rechargeable lithium batteries // *Science*, 2014, Vol. 343, P.519-522. DOI: 10.1126/science.1246432.
- [2] Podgornova O.A., Kosova N.V. Multi-anionic and multi-cationic high-entropy oxides as electrode materials for lithium-ion batteries // *J. Power Sources*, 2025, V. 633, P. 236463. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2025.236463.
- [3] Mishchenko K.V., Tyapkin P.Yu., Slobodyuk A.B., Kirsanova M.A., Kosova N.V. Effect of synthesis conditions on the composition, local structure and electrochemical behavior of (Cr,Fe,Mn,Co,Ni)₃O₄ // *Batteries and Supercaps*, 2024,e202400350. DOI: 10.1002/batt.202400350.

Регулирование окна проводимости потенциорезистивных материалов для защиты литий-ионных аккумуляторов

Олег В. Левин

*Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия*

o.levin@spbu.ru

Материалы, способные изменять свои свойства под действием внешнего стимула, играют важную роль в сенсорных, исполнительных и защитных системах. Для литий-ионных аккумуляторов особый интерес представляют материалы с управляемой электрической проводимостью, поскольку они позволяют ограничивать токи при перезаряде и коротком замыкании, снижая риск перегрева, газовыделения и термического разгона [1, 2]. Ранее была предложена стратегия защиты литий-ионных аккумуляторов с использованием сопряжённых проводящих полимеров, которые при достижении критических потенциалов электрода переходят в состояние с повышенным сопротивлением.

Эффективность таких защитных материалов определяется колоколообразной зависимостью проводимости от приложенного потенциала. Это явление называется как потенциорезистивность по аналогии с терморезистивностью. Практическое применение потенциорезистивной защиты требует согласования окна высокой проводимости материала с рабочим интервалом потенциалов электродов конкретной аккумуляторной системы. Для известных проводящих полимеров диапазон изменения проводимости и положение такого окна часто заданы химической структурой полимера, что ограничивает универсальность защитного слоя.

В докладе рассматривается подход к созданию потенциорезистивных материалов с заранее заданными параметрами окна проводимости за счёт формирования композитов на основе проводящих полимеров и редокс-активных добавок. Состав композита влияет на положение потенциального интервала высокой проводимости, амплитуду изменения сопротивления и характер перехода между проводящим и высокоомным состояниями. Управление этими параметрами открывает возможность адаптировать защитные слои к различным типам катодов и режимам эксплуатации литий-ионных аккумуляторов, включая системы на основе LFP и NMC [3]. Предлагаемый подход может быть использован для проектирования функциональных покрытий, которые совмещают нормальную электронную проводимость в рабочем режиме с быстрым ограничением тока при выходе ячейки за безопасные пределы.

Список литературы

- [1] Beletskii E. V., Alekseeva E. V., Levin O. V. Variable-resistance materials for lithium-ion batteries // Russian Chemical Reviews. 2022. Т. 91, № 3. DOI: 10.1070/RCR5030.
- [2] Beletskii E. V., Alekseeva E. V., Anishchenko D. V., Levin O. V. Li-Ion Battery Short-Circuit Protection by Voltage-Driven Switchable-Resistance Polymer Layer // Batteries. 2022. Т. 8, № 10. Article 171. DOI: 10.3390/batteries8100171.
- [3] Beletskii E. V., Volkov A. I., Alekseeva E. V., Anishchenko D. V., Konev A. S., Levin O. V. Potential-Controlled Switchable-Resistance Polymer Layer for Enhanced Safety of Lithium-Ion Batteries with NMC-Type Cathodes // ACS Applied Energy Materials. 2023. Т. 6, № 21. С. 11242–11254. DOI: 10.1021/acsaem.3c02145.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 24-13-00204.

Слоистые оксиды ванадия как универсальные катодные материалы для интеркаляции многозарядных ионов металлов

Вениамин В. Кондратьев, Елена Г. Толстопятова, Евгения Н. Королева

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

v.kondratev@spbu.ru

Разработки альтернативных энергозапасующих систем с использованием многозарядных ионов металлов, таких как кальций, магний, цинк и алюминий, – привлекательны благодаря их доступности, низкой стоимости, экологической безопасности и достаточно высоким величинам удельной емкости. В последние годы разработки катодов для таких систем демонстрируют заметный прогресс в их характеристиках по величинам удельной емкости и плотности энергии в составе аккумуляторов.

В качестве катодных материалов для таких систем интересны бислойные структуры оксида ванадия (V_2O_5), модифицированные включением в межслоевое пространство ионов чужеродных ионов металлов или/и молекул проводящих органических полимеров. Слоистая структура ванадий-оксидных катодов с расширенным межслоевым пространством обеспечивает возможности обратимого интеркалирования многозарядных ионов как в водных, так и неводных апротонных пропиленкарбонатных (ПК) и ацетонитрильных (АН) электролитах.

Методами классического гидротермального и гидротермального микроволнового синтеза в работе получен ряд оксидов ванадия (h - V_2O_5 , $Al_xV_2O_5$, $V_2O_5/PEDOT$) с бислойными структурами и изучены их структурно-физические характеристики. Электрохимические исследования проводили в составе трехэлектродных ячеек и макетов магний- и цинк-ионных аккумуляторов (CR2032) в растворах различных по составу электролитов (для цинка – водные 2 M $Zn(CF_3SO_3)_2$, 1 M $Zn(ClO_4)_2$, и неводные 1 M $Zn(ClO_4)_2/АН$, для магния – неводные 1 M $Mg(ClO_4)_2/ПК$, 1 M $Mg(ClO_4)_2/АН$), для алюминия 1 M $Al(CF_3SO_3)_3$ методами ЦВА и гальваностатического заряда-разряда. Установлены величины удельной емкости для разных по природе электролитов, их зависимости от плотности тока и числа заряд-разрядных циклов.

Особое внимание будет уделено обсуждению трех важных аспектов электрохимии катодов с многовалентными ионами:

- Предварительное допирование оксидов ванадия ионами металлов и молекулами проводящих полимеров как способ создания подстраиваемого межслоевого пространства для обратимой интеркаляции ионов электролитов;
- Роль со-интеркаляционных процессов (M^{n+} и H^+) в водных растворах электролитов;
- Сопоставление электрохимического поведения катодов в разных по природе ионных носителей заряда водных и неводных растворах электролитов.

В докладе будут критически рассмотрены катодные материалы на основе бислойных структур оксидов ванадия и обсуждены стратегии дизайна новых материалов для хранения энергии на основе многовалентных ионов металлов с конкурентоспособными характеристиками.

Благодарности

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам научного парка СПбГУ («Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности», «Методы анализа состава вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования») и междисциплинарному ресурсному центру по направлению «Нанотехнологии» за помощь в проведении исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 24-23-00224.

Пути оптимизации безанодных натриевых аккумуляторов

Татьяна Л. Кулова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

tkulova@mail.ru

Безанодные натриевые аккумуляторы представляют собой особый класс электрохимических накопителей энергии. В разряженном состоянии такие аккумуляторы не содержат активного материала на токоотводе отрицательного электрода, а материал положительного электрода содержит максимально возможное количество натрия. При заряде безанодных натриевых аккумуляторов ионы натрия экстрагируются из катодного материала и осаждаются на подложке отрицательного электрода в виде металлического осадка. Таким образом, в состоянии полного разряда безанодные натриевые аккумуляторы по сути являются аккумуляторами с натриевым анодом. Конструкция безанодных аккумуляторов упрощает их производство, исключает синтез анодного материала, а их удельная энергия теоретически должна быть выше удельной энергии натрий-ионных и натриевых аккумуляторов.

Основные проблемы безанодных натриевых аккумуляторов, такие как низкая кулоновская эффективность осаждения-растворения натрия, образование натриевых дендритов и быстрая деградация уже частично решены оптимизацией состава и концентрации электролита (в основном на основе эфиров), формированием стабильных интерфейсов (SEI) и разработкой натриефильных токосъемников. Другая проблема безанодных аккумуляторов – это совместимость натрийсодержащих катодных материалов с электролитами для безанодных аккумуляторов, а именно, электрохимическая устойчивость электролитов на основе эфиров в контакте с ванадофосфатом натрия, фторванадофосфатом натрия, натрийсодержащими слоистыми оксидами переходных металлов и феррофосфатом натрия. Отдельный вопрос – это возможность работы безанодных натриевых аккумуляторов в широком диапазоне температур, в особенности при пониженных температурах, а также при высоких скоростях заряда-разряда без значительной потери емкости при циклировании. В докладе будет показано, что для оптимальных электрохимических систем удельная энергия безанодных натриевых аккумуляторов может достигать 170 и 110 Втч/кг при +20 и –40 °C, соответственно.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 25-13-00125, <https://rscf.ru/project/25-13-00125/>.

Transmission Line Based Analysis of the Electrochemical Impedance Spectra of Intercalation Materials

Oleg A. Semnikhin

Department of Chemistry, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

osemenik@elch.chem.msu.ru

Metal-ion batteries (MIBs) are widely used today for the electrical energy storage. Further improvements in this area require new approaches to understanding the mechanism of intercalation reactions occurring in MIB materials. Electrochemical impedance spectroscopy is traditionally used for these purposes; however, currently the progress in this area is somewhat limited due to difficulties in the interpretation of the experimental impedance data.

The intercalation materials typically belong to a class of so-called mixed conductors. They feature coupled transport of electronic and ionic species as well as reactions involving them. These reactions may be localized at the interfaces or occur in the material bulk at spatially distributed reaction centres. This issue is of particular importance for two-phase materials whereby the intercalation reaction results in formation of a second phase, with the phase growth occurring either at the interface between the two phases or in the material bulk. Bulk reactions typically feature greater rates and thus may give rise to high-performance materials.

In this contribution, we use a transmission line based approach to analyze the impedance of intercalation materials. Transmission lines such as that in Fig. 1 are natural representations of mixed conductors. They typically comprise two rails for the transport of electronic and ionic species, respectively, as well as distributed elements that account for the coupling between the two, including the intercalation reaction itself [1-4]. This approach was used to identify the occurrence of various types of intercalation reactions from experimental electrochemical impedance data obtained for several intercalation materials, both two-phase and single-phase, in particular, with respect to the reaction localization in the material bulk or at the interface between the phases.

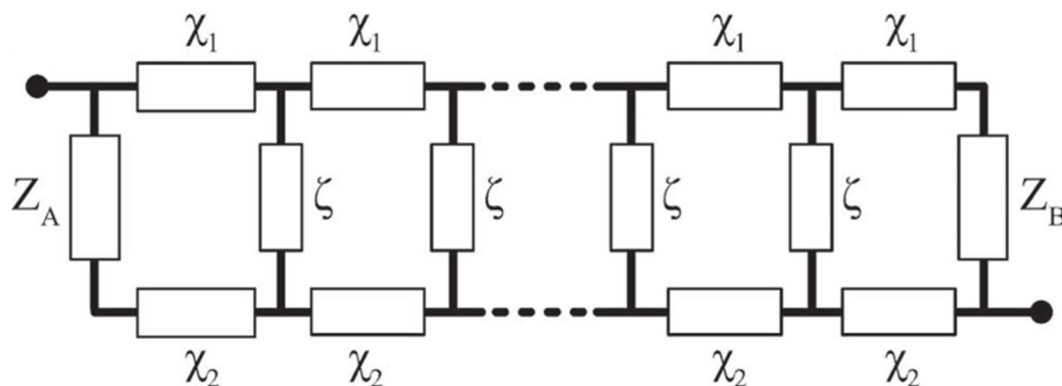


Figure 1. A typical transmission line circuit for the impedance of mixed conductors. Elements χ_1 and χ_2 are the impedances of the transport of electronic and ionic species, elements Z_A and Z_B are interfacial impedances. Elements ζ represent coupling between the carrier fluxes. Adopted from [4].

References

- [1] Albery, W. J., Elliott, C. M., Mount, A. R. A transmission line model for modified electrodes and thin layer cells. // J. Electroanal. Chem. 1990. Vol. 288, No. 1-2, P. 15. DOI: 10.1016/0022-0728(90)80022-X.
- [2] Bumberger, A. E., Nenning, A., Fleig, J. Transmission line revisited - the impedance of mixed ionic and electronic conductors. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2024, Vol. 26, No. 21, P. 15068. DOI: 10.1039/d4cp00975d.
- [3] Jamnik, J. and Maier, J. Generalised equivalent circuits for mass and charge transport: chemical capacitance and its implications. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001, Vol. 3, No. 9, P. 1668. DOI: 10.1039/b100180i.
- [4] Hong, J., Bhardwaj, A., Bae, H., Kim, I. h., Song, S. J. Electrochemical impedance analysis of SOFC with transmission line model using distribution of relaxation times (DRT). // J. Electrochem. Soc. 2020, Vol. 167, No. 11, P. 114504. DOI: 10.1149/1945-7111/aba00f.

Acknowledgements

The work was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 25-23-01133.

Sodium-Ion Batteries: New Materials and Chemistry

Stanislav S. Fedotov

Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia

s.fedotov@skoltech.ru

The development of electrochemical energy storage systems is becoming one of the key factors of technological sovereignty in electronics, transport, energy, and infrastructure. Against the background of the rapidly growing demand for lithium-ion batteries (LIBs), complementary technologies based on a more abundant, widely available, and potentially less critical raw-material base are gaining particular importance. In this context, sodium-ion batteries (SIBs) are considered among the most promising solutions for stationary energy storage, low- and medium-power electric transport, and low-temperature applications [1–3].

The key scientific challenge in this field is to develop battery chemistries that combine sufficient energy density, power capability, low-temperature performance, safety, long cycle life, and manufacturability.

The talk will discuss modern directions in the chemistry and materials science of sodium-ion batteries, including polyanion and layered cathode materials, carbonaceous and alloying-type anodes, and electrolytes governing the stability of full cells. It will also summarize the results obtained by the Skoltech research team in these areas. Special attention will be paid to the relationship between the crystal structure of electrode materials, sodium-ion transport mechanisms, transition-metal redox chemistry, and degradation processes during long-term cycling. In addition, the transition from the fundamental design of materials to full-cell prototypes (Figure 1) and the practical requirements for future energy storage systems will be discussed.

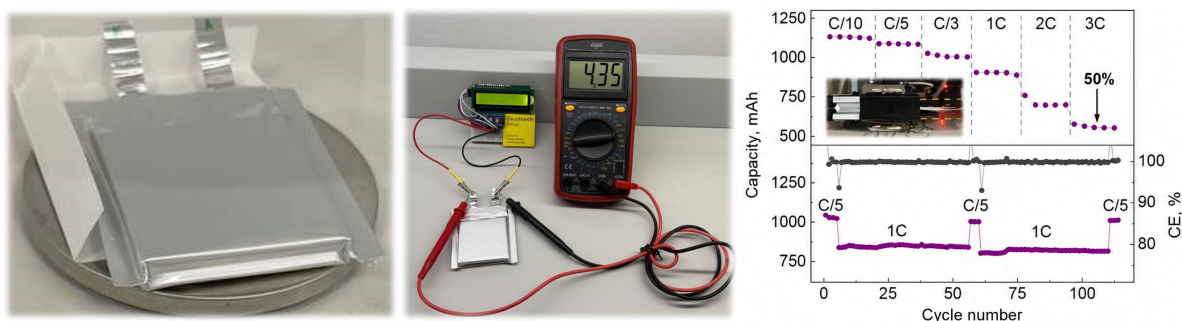


Figure 1. Prototype of a 1.1 Ah 50×50 pouch sodium-ion battery based on materials developed at Skoltech: general view (left), demonstration of the charged prototype operation (middle), rate capabilities and long-cycling tests of the prototype (right), inset – gas-pocket after formation cycles [4].

References

- [1] Yabuuchi N., Kubota K., Dahbi M., Komaba S. Research development on sodium-ion batteries // *Chemical Reviews*. 2014. T. 114, № 23. C. 11636-11682. DOI: 10.1021/cr500192f.
- [2] Hwang J.-Y., Myung S.-T., Sun Y.-K. Sodium-ion batteries: present and future // *Chemical Society Reviews*. 2017. T. 46. C. 3529-3614. DOI: 10.1039/C6CS00776G.
- [3] Zhang H., Wang L., Zuo P. Advances in sodium-ion battery cathode materials: exploring chemistry, reaction mechanisms, and prospects for next-generation energy storage systems // *Journal of Materials Chemistry A*. 2024. T. 12. C. 30971-31003. DOI: 10.1039/D4TA03748K.
- [4] Shraer S., Burov A., Trussov I., Zybina A., Zabolotnyi N., Matsuev E., Lakienko G., Kolchina L., Bobyleva Z., Savina A., Aksyonov D., Antipov E., Abakumov A., Fedotov S. Engineering chemical composition of KTiOPO_4 -type NaVPO_4F towards ultra-high energy and long-life sodium-ion batteries // *Chemical Engineering Journal*. 2026. T. 537. C. 176562. DOI: 10.1016/j.cej.2026.176562.

Acknowledgements

This work was supported by the Russian Science Foundation (№25-43-02281 and №23-73-10125)

Electrodialysis – technology for removing ions from aqueous-organic media

Evgeniya A. Grushevenko, Denis O. Kalmykov, Alexey V. Volkov, Stepan D. Bazhenov

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia
evgrushevenko@ips.ac.ru

Electrodialysis (ED) is a process that uses a membrane to separate ions based on their charge. It works by using an electric field to move ions through a special membrane. This is different from other methods, such as distillation, which require changes in the phase of the substance or the use of chemicals.

ED has several advantages over other separation methods. For example, it can be used to desalinate water without changing the composition of the water or organic solution. This is because it uses ion-exchange membranes, which only allow specific ions to pass through.

The process of electromembrane desalination involves alternating between desalination chambers and concentration chambers in an electrodialysis device. These chambers are made of cation- and anion-exchange membranes.

Removing salts (ions) from aqueous-organic solutions is a complex and multi-parameter process, primarily requiring the selective extraction of salts while maintaining the composition of the aqueous-organic medium. Aqueous-organic systems are characterized by varying permittivity, viscosity, and the tendency to form emulsions and complexes, which complicate salt extraction.

Electrodialysis addresses these challenges through the high ion selectivity of membranes, resistance to organic components (through the correct selection of a polymer base), and continuous operation. The technology allows for the regeneration of process solutions, minimizing liquid waste or recovering it. Typical aqueous-organic media that use electrodialysis include solutions of polar organic solvents (such as methanol, ethylene glycol, DMSO, and propylene carbonate) with dissolved salts, as well as absorption solutions based on amines, glycols, and carbonates, and wastewater from the pharmaceutical, chemical, and pulp and paper industries.; As well as media containing organic acids and phenols, another example of ED salt separation is the separation of heat-stable salts (HSS) from amine absorbents used in the purification of industrial and natural gases. These amines include MEA (monoethanolamine), DEA (diethanolamine), MDEA (methyldiethanolamine), and piperazine. During operation, these amines react with acidic impurities such as SO₂, NO₂, HCl, and organic acids to form HSS, including sulfates, thiosulfates, nitrates, formates, oxalates, and acetates. These compounds do not decompose during standard thermal regeneration and can accumulate in the system, reducing the absorber's capacity and increasing equipment corrosion. They also cause foaming.

Electrodialysis (ED) allows for the selective extraction of these HSS anions through the use of anion-exchange membranes in a concentrating circuit. This process restores the free amine form without the need for heating, extending the service life of the absorbent. The integration of an ED module into an amine purification system can help reduce the risk of equipment failure and improve overall efficiency.

Electrodialysis is a safe and flexible technology for purifying aqueous-organic mixtures. Future developments will focus on creating membranes that are resistant to organic contamination and oxidation. This will involve optimizing the hydrodynamics of the chambers, using pulsed and reversed current modes, and combining electrodialysis with filtration and adsorption processes to improve selectivity and reduce energy consumption.

References

- [1] Bazhenov S., Rieder A., Schallert B., Vasilevsky V., Unterberger S., Grushevenko E., Volkov V., Volkov A. Reclaiming of degraded MEA solutions by electrodialysis: Results of ED pilot campaign at post-combustion CO₂ capture pilot plant. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2015. V. 42. P. 593-601. DOI: 10.1016/j.ijggc.2015.09.015

Acknowledgment

This work was carried out within the framework of the State Assignment of the Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences (Improving the Efficiency of Carbon Dioxide Extraction and Utilization Methods (FFZN-2025-0002)).



ПРИГЛАШЕННЫЕ ДОКЛАДЫ

INVITED LECTURES

Композиты на основе наноуглерода, оксида марганца и полианилина для псевдоконденсаторов с неорганическими электролитами

Сергей Н. Несов

Омский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, Омск, Россия

nesov55@mail.ru

Псевдоконденсаторами (ПК) называют определенный тип суперконденсаторов, в которых накопление заряда реализуется за счет двух процессов: формирования двойного электрического слоя и обратимых окислительно-восстановительных реакций (ОВР). Можно выделить два основных исследуемых класса электрохимически активных материалов в составе электродов ПК – оксиды переходных металлов и проводящие полимеры [1]. Среди первых перспективными являются слоистые оксиды марганца и двойные оксиды марганца с щелочными металлами (K_xMnO_2 , Na_xMnO_2), слоистая структура которых обеспечивает свободную интеркаляцию ионов электролита вглубь материала. Среди проводящих полимеров наиболее изученным и перспективным для применения в ПК является полианилин (ПАНИ). Применение таких материалов ограничивается их недостаточной электропроводностью, низкой циклической стабильностью, высокой стоимостью и плохими технологическими свойствами. Часть ограничений может быть решена путём разработки композитов на их основе с применением в качестве матрицы стабильных и доступных углеродных материалов.

Композиты на основе оксида марганца формировались путем выдерживания многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в растворе перманганата калия при температуре 60°C. Для анализа особенностей формирования структуры и поиска оптимальных режимов были исследованы композиты, полученные с использованием МУНТ, подвергнутых функционализации в различных окислительных средах, а также композиты, сформированные при различном времени экспозиции МУНТ в реакционном растворе. Исследована возможность повышения характеристик композитов путем допирования оксида марганца оксидом AgO_x . Были установлены особенности формирования наночастиц оксида марганца на поверхности МУНТ, а также определены условия формирования нанокристаллитов слоистого оксида K_xMnO_2 с высокими значениями межплоскостных расстояний (свыше 6 Å). Максимальная удельная разрядная ёмкость таких композитов, рассчитанная по результатам гальваностатических измерений, составила ~200 Ф/г в 1M Na_2SO_4 электролите. Циклическая стабильность не ниже 95% за 1000 циклов.

Композиты на основе ПАНИ и технического углерода (ТУ) с различной удельной площадью поверхности формировались по методике, предложенной нами ранее [2]. Распределение ПАНИ по поверхности глобул ТУ в виде наноразмерных слоев приводит к увеличению скорости протекания ОВР. Это позволяет получать материалы с высоким содержанием ТУ (~80 масс.%), обладающие значением удельной емкости ~195-280 Ф/г, слабой зависимостью от скорости разряда (при токах до 1 А/г) и приемлемой циклической стабильностью (~75% за 1000 циклов) в водном кислотном электролите (1M HCl). Исследована зависимость скорости протекания ОВР от толщины слоя полимера на поверхности глобул ТУ. Результаты циклической вольтамперометрии показали, что скорость ОВР лимитирована толщиной слоя полимера как сверху, так и снизу.

Список литературы

- [1] Tundwal A., Kumar H., Binoj B.J., Sharma R., Kumar G., Kumari R., Dhayal A., Yadav A., Singh D., Kumar P. Developments in conducting polymer-, metal oxide-, and carbon nanotube-based composite electrode materials for supercapacitors: a review // RSC Adv. 2024. V.14, P. 9406-9439. DOI: 10.1039/d3ra08312h
- [2] Лобов И.А., Несов С.Н., Дроздова Е.А. Влияние мелкодисперсного технического углерода на электрохимические свойства полианилина // Физика твёрдого тела. 2024. Т66. №9. С. 1591-1597. DOI: 10.61011/FTT.2024.09.58785.188

Благодарности

Работа выполнена по государственному заданию Омского научного центра СО РАН (номер госрегистрации проекта 126012716038-5).

Изучение механизмов электрохимических реакций в материалах для преобразования энергии с помощью спектроскопии рентгеновского поглощения

Михаил А. Солдатов

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

mikhaelsoldatov@sfedu.ru

Для построения высокоэффективной и ресурсосберегающей энергетики необходимы технологии создания высокоэффективных систем генерации и хранения энергии. Одним из ключевых элементов таких систем являются материалы для преобразования и хранения энергии, поэтому задача повышения эффективности систем генерации и хранения энергии может быть решена посредством дизайна новых функциональных материалов с заданными свойствами и развития промышленных методов их синтеза.

Направленный дизайн новых материалов с заданными свойствами неразрывно связан с поиском фундаментальных закономерностей «структура – свойство» или «структура – механизм – свойство». Так, для создания более емких и надежных аккумуляторов для систем хранения энергии важно понимать динамику структуры анодных и катодных материалов для установления механизмов электрохимических реакций, протекающих в ходе циклов заряда-разряда аккумуляторов, а также реакций приводящих к деградации активных материалов. Ключевой задачей гетерогенного катализа является определение механизмов реакций на поверхности активных центров для создания более эффективных и стабильных катализаторов. Наиболее достоверный подход для решения задач материаловедения является использование комбинации дифракционных, визуализирующих и спектроскопических методов.

Одним из наиболее эффективных, но малораспространенных методов является спектроскопия рентгеновского поглощения (XAS). В отличие от дифракционных методов, XAS не требует дальнего порядка в материале, что делает его незаменимым для исследования наночастиц, аморфных фаз и отдельных атомов. К основным достоинствам метода относятся: 1) Элементная селективность позволяет избирательно изучать состояние активного центра (например, Pt, Cu, Fe) на фоне сложного носителя, 2) Чувствительность к локальной структуре: анализ EXAFS-спектров позволяет с высокой точностью (до 0.02 Å) определять длины связей, координационные числа и типы соседних атомов, 3) Электронное состояние: форма и положение края поглощения (XANES) напрямую коррелируют со степенью окисления поглощающего атома, его электронной плотностью и симметрией занимаемых орбиталей. Фундаментальное преимущество XAS заключается в высокой проникающей способности жесткого рентгеновского излучения. Это позволяет проводить измерения в режиме *operando* — непосредственно в ходе электрохимических реакции.

Будут рассмотрены теоретические и экспериментальные основы метода спектроскопии рентгеновского поглощения, а также приведено решение практических задач для исследования динамики структуры анодных материалов в ходе циклов заряда-разряда [1], каталитически активных центров реакции восстановления кислорода [2], в том числе новыми численными методами обработки спектров рентгеновского поглощения с применением ИИ [3].

Список литературы

- [1] Gritsai M. A. и др. In Situ X-ray Absorption Spectroscopy Insight Chemical Composition Dynamics During Lithiation and Charge-Discharge Cycles in the Lithium-ion Battery Anode Material Based on Iron Oxide Nanoparticles Synthesized by Microfluidic Route. // *Ceramics International*. 2026. Т. 52, С. 13650-13659. DOI 10.1016/j.ceramint.2026.02.012
- [2] Kulaev K. и др. DeepFit: physically and chemically informed XAS-Structure fitting made simple // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2025. Т. 17, С. 4190-4199. DOI: 10.1021/acs.jpclett.5c04009
- [3] Zhou W. и др. In situ tuning of platinum 5d valence states for four-electron oxygen reduction // *Nature Communications*. 2024. Т. 15, С. 6650. DOI: 10.1038/s41467-024-51157-4

Благодарности

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 25-42-00116) в Южном федеральном университете.

Highly efficient extraction recycling of LiFePO₄ batteries using hydrophobic eutectic solvents

Inna V. Zinov'eva¹, Tatyana Yu. Chikineva¹, Dmitry V. Lobovich¹, Yulia A. Zakhodyaeva¹, Andrey A. Voshkin¹

¹ Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow 119991, Russia

iz@igic.ras.ru

According to forecasts, a significant increase in global production of lithium-ion batteries is expected by 2030, with lithium iron phosphate (LFP) batteries accounting for approximately 40% of the market [1]. Consequently, the development of environmentally safe and highly efficient recycling technologies for spent chemical power sources is a pressing task. Traditional methods for recycling LFP batteries, including pyro- and hydrometallurgical approaches, are characterized either by high energy consumption or insufficient selectivity in separating valuable components [2]. Liquid-liquid extraction, as one of the hydrometallurgical methods, represents the most efficient and versatile technique for metal recovery and separation; however, its application is limited by the use of toxic and flammable organic diluents. Currently, a promising direction involves the use of hydrophobic eutectic solvents, which, according to literature data [3], show high potential in processes for the selective recovery of metals from secondary raw materials.

In the course of a series of scientific studies, we have proposed new technologically viable hydrophobic eutectic solvents based on readily available industrial extractants: triisobutylphosphine sulfide/menthol, triisobutylphosphine sulfide/thymol, di(2-ethylhexyl)phosphoric acid/menthol, and others. A physicochemical characterization of the eutectic solvents was carried out: solid-liquid phase diagrams were obtained, spectroscopic analysis data were collected, temperature dependences of key physical properties (density, viscosity) were established, and their chemical stability was determined. As part of the research, the physicochemical patterns of Li, Cu, Al, and Fe ion extraction from model and real hydrochloric acid leaching solutions of spent LFP batteries using the proposed eutectic solvents were established. The possibility of regenerating and reusing the hydrophobic eutectic solvents multiple times was demonstrated. A preliminary study of the leaching process for target elements from the cathode and anode materials of spent LFP batteries was conducted to determine the conditions for complete metal recovery. Based on the experimental data obtained, conceptual flow sheets for the separation of Li, Cu, Al, and Fe ions from the leaching solution using hydrophobic eutectic solvents were proposed. Selected stages of the technological scheme were tested using unique serial extraction equipment consisting of a cascade of mixer-settler units to determine the operating conditions and necessary process parameters for metal extraction.

References

- [1] Li C., Li Y., et al. Sustainable closed-loop recycling of spent LiFePO₄ cathode materials: technological advances, environmental-economic assessment, and future perspectives // Separation and Purification Technology. 2026. T. 382, C. 135717. DOI: 10.1016/j.seppur.2025.135717.
- [2] Fan Y., Su Y., et al. Progress and prospect of spent lithium iron phosphate cathode materials recycling: A review // Journal of Energy Storage. 2025. T. 132, C. 117771. DOI: 10.1016/j.est.2025.117771.
- [3] Zinov'eva I.V., Chikineva T.Yu., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A. New Deep Eutectic Solvents Based on Triisobutylphosphine Sulfide: Physicochemical Properties and Application in the Extraction of Metal Ions // ACS Sustainable Chem. Eng. 2025. T. 13., № 41, C. 17345–17358. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5c06540.

Acknowledgements

This work was supported by the Russian Science Foundation (23-79-10275, <https://rscf.ru/en/project/23-79-10275/>).

Methods for modeling the structure and properties of conducting solid-state materials for ion-batteries

Elizaveta A. Morkhova¹

¹ Samara State Technical University, Samara, Russia

eliztimofeeva@mail.ru

As is well known, the most common type of battery is lithium-ion batteries, which face high material costs due to the geographically localized distribution of lithium resources. The development of post-lithium (in particular, Na-, Zn-, and Mg-ion) batteries [1] is one of the important challenges of modern electrochemical materials science. However, the use of lithium-conducting structural analogs as electrolyte and electrode materials is not feasible in post-lithium batteries due to size factors of the working cations: both in the case of sodium ion diffusion in solids and due to the bivalency of magnesium and zinc cations, which increases the energy required to break the "working cation-anion" bond and, consequently, reduces their mobility. In this regard, the rapid and efficient development of new conductors for sodium-, zinc-, and magnesium-ion batteries is necessary.

Accelerated materials development is possible through preliminary theoretical evaluation of conductive properties for subsequent experimental verification. For this purpose, crystallochemical approaches can be used, including geometrical assessment of voids and channels in structures for the possible diffusion of given working ions, as well as calculations of ion migration barriers using the bond valence site energy method. There are also methods for evaluating diffusion coefficients and ionic conductivity at given temperatures, such as kinetic Monte Carlo and molecular dynamics simulations. Quantum-chemical assessment using density functional theory (DFT) allows for more precise evaluation of ion migration barriers by taking into account the effects of electrostatic repulsion and crystal lattice relaxation. For electrode materials, it is possible to calculate intercalation potentials and the volume changes of structures during this process. The presence of an electronic conductivity component is typically determined by calculating the electronic density of states. Currently, machine-learned models (mostly based on the results of quantum-chemical calculations) also exist, enabling even faster evaluation of the properties of functional materials.

All of the aforementioned approaches have found application in the development of battery materials. For example, in reference [2], a screening of an inorganic compound database is presented, involving the stepwise use of the aforementioned crystallochemical, Monte Carlo, and machine-learned molecular dynamics modeling approaches to search for promising magnesium- and zinc-conducting halides. We have also applied computational modeling methods to disordered structures, which is considered a non-trivial problem in theoretical materials science and requires preliminary preparation of the objects under study. As a result, the effectiveness of heterovalent substitution in spinel-type structures such as MgV_2O_4 [3] and MgFe_2O_4 [4] was first confirmed theoretically and then experimentally.

References

- [1] Walter M., Kovalenko M. V., Kravchyk K. V. Challenges and benefits of post-lithium-ion batteries. *New Journal of Chemistry*, 2020. T. 44(5), c. 1677-1683.
- [2] Morkhova Ye. A., Osipov V. T., Smolkov M. I., Kabanov A. A. Identification of Novel Mg^{2+} - & Zn^{2+} -Ion Conducting Halides via High-Throughput Screening of the Inorganic Crystal Structure Database. *Journal of Solid State Chemistry*, 2026, 125955.
- [3] Orlova E. I., Morkhova Ye. A., Shindrov A. A., Baldin E. D., Shendrik R. Y., Gavrilenko V. V., Yapaskurt V. O., Smolkov M. I. Ti-Doped MgV_2O_4 Spinel for Magnesium-Ion Batteries: Facile Carbon-Integrated Synthesis, Experimental Study, and Theoretical Modeling. *Journal of Alloys and Compounds*, 2026, 187674.
- [4] Morkhova Ye. A., Shindrov A. A., Orlova E. I., Baldin E. D., Merzlyakova E. D., Smolkov M. I., Kabanov A. A. Unraveling Ionic and Electronic Conduction in the $\text{Mg}_{1-x}(\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_4$ Spinel: A Synergy of First-Principles Calculations and Experimental Characterization. *Ceramics International*, 2026.

Acknowledgements

The author thanks the Russian Science Foundation (grant no. 25-73-10052, <https://rscf.ru/project/25-73-10052/>).

Experimental Insights into Electrochemical Kinetics of LiFePO_4/C from in-situ Surface Plasmon Resonance Microscopy

Veronika K. Laurinavichyute

Department of Electrochemistry, Faculty of Chemistry, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

karmaranka@gmail.com

Lithium iron phosphate (LiFePO_4) remains one of the most extensively studied cathode materials for lithium-ion batteries. Despite considerable research efforts, the interpretation of electrochemical transients observed during charge/discharge processes remains controversial. Several competing frameworks, including nucleation-growth, statistical activation, and transport-controlled models, have been proposed to explain the kinetics of phase transformation in LiFePO_4 . However, distinguishing between these mechanisms experimentally remains challenging because conventional electrochemical techniques provide only ensemble-averaged information.

In the present work, wide-field surface plasmon resonance microscopy combined with cyclic voltammetry and chronoamperometry was applied for in situ investigation of electrochemical charging/discharging processes in carbon-coated LiFePO_4 particles and their small aggregates in an acetonitrile-based electrolyte. The developed approach enables simultaneous monitoring of large ensembles of individual particles with submicron spatial resolution during electrochemical cycling.

Time-resolved optical measurements were correlated with electrochemical responses obtained under potential sweep and potential step conditions. The influence of scan rate and aggregate size on the optical response was analyzed. The approach combines single-particle sensitivity with statistically significant ensemble measurements, making it possible to investigate both local electrochemical heterogeneity and collective particle behavior during phase transformation.

The obtained results demonstrate the potential of wide-field surface plasmon resonance microscopy as a tool for experimental validation of competing kinetic models in phase-transforming electrode materials and for establishing direct links between particle-scale dynamics and macroscopic electrochemical behavior.

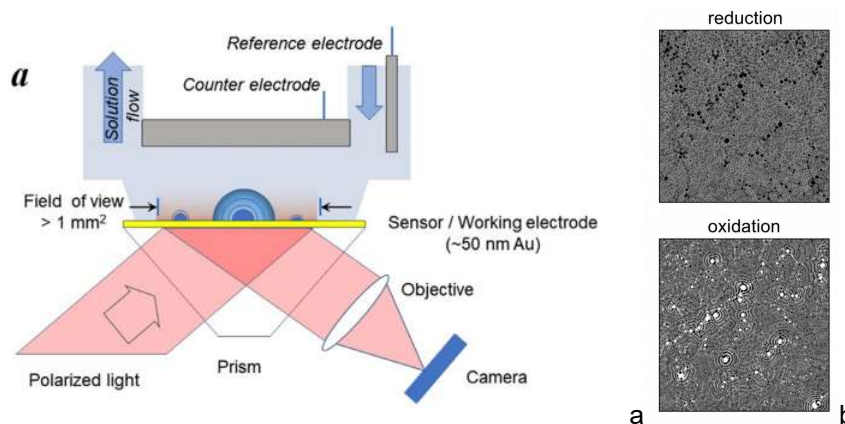


Figure 1. Combination of the set-up for wide field surface plasmon microscopy with electrochemical cell (a) provides a detection of individual $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ transition (b).

Электрокатализаторы реакций щелочного электролиза воды на основе переходных металлов: омический и кинетический режимы электродных процессов

Виктория А. Никитина^{1,2}

¹ Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия

v.nikitina@skoltech.ru

Электрокатализаторы на основе переходных металлов являются перспективным решением проблемы высокой стоимости благородных металлов, которые эффективно катализируют реакции щелочного электролиза воды – реакции выделения кислорода (РВК) и водорода (РВВ). Поиск оптимальных составов ведется среди различных классов соединений, включая халькогениды переходных металлов [1], а также их сложные оксиды [2]. При анализе кинетических закономерностей РВК и РВВ предположения о природе медленной стадии часто формулируют на основании значения тафелевского наклона, который, в ряде случаев, может нести информацию о механизме многоэлектронного процесса [3]. Однако, помимо известных ограничений данного подхода, связанных с возможной нестационарностью измерений, зависимостью заполнения поверхности интермедиатами от потенциала, а также с зависимостью от потенциала природы лимитирующей стадии, при использовании оксидных соединений переходных металлов в качестве электрокатализаторов возникает новый фактор, достаточно редко акцентируемый в современной литературе. В отличие от оксидных соединений благородных металлов (IrO_2 , RuO_2), демонстрирующих металлический тип проводимости, слоистые (окси)гидроксиды Ni, Fe и Co, формирующиеся на поверхности частиц электрокатализаторов в щелочной среде, характеризуются крайне низкими величинами электронной проводимости (к примеру, 10^{-17} – 10^{-15} См/см для $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ [4]), что в ряде случаев приводит к сильному влиянию омических ограничений на наблюдаемую скорость процессов.

В настоящей работе рассматриваются различные аспекты кинетики РВК и РВВ, связанные с низкой проводимостью поверхности электрокатализаторов на основе соединений Ni, Fe, Co в щелочной среде. Установлена зависимость величины истинной поверхности дисперсных и гладких никелевых катализаторов от потенциала протекания электродного процесса. Обсуждается влияние кристаллической структуры наночастиц Ni-Fe на кинетику РВК. Приводятся данные о различной степени влияния падения проводимости смешанных бинарных дисульфидов Ni, Fe, Co вследствие исчезновения сульфидного ядра частиц на изменение активности материалов в РВВ и РВК. Для разделения вкладов омических ограничений и замедленной кинетики переноса электрона реализована методика *in situ* измерения проводимости каталитических слоев, а также предложен способ количественной оценки проводимости (окси)гидроксидных форм электрокатализаторов.

Список литературы

- [1] Kokin A. A., Chertkova V. P., Poltorykhin E. I., Sinitsyn P. A., Levin E. E., Ryazantsev S. V., Cheng J., Nikitina V. A. Comparative analysis of activity trends of sulfur-rich and sulfur-poor electrodeposited amorphous cobalt-based electrocatalysts for alkaline water splitting reactions // J. Materiomics. 2026. V. 12. P. 101208. DOI: 10.1016/j.jmat.2026.101208
- [2] Porokhin, S. V., Maev, V. V., Ionidis, N. A., Golubnichiy, A. A., Sinitsyn, P. A., Li, J.-F., Wang, Y.-H., Abakumov, A. M., Dobrovolsky, Y. A., Nikitina, V. A. Assessing the impact of chemical composition and dissolved iron in electrolyte on the performance of Fe-Ni Ruddlesden-Popper phases in oxygen evolution reaction // J. Power Sources. 2026. V. 663. P. 238873. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2025.238873
- [3] Bockris, J. O. M., Otagawa, T. Mechanism of oxygen evolution on perovskites // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. P. 2960-2971. DOI: 10.1021/j100238a048.
- [4] Deabate, S., Henn, F., Devautour, S., Giuntini, J. C. Conductivity and Dielectric Relaxation in Various Ni(OH)_2 Samples // J. Electrochem. Soc. 2003. V. 150. P. J23-J31. DOI: 10.1149/1.1573203.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (грант № 24-13-00317).

Кремниевые анодные материалы для практических литий-ионных аккумуляторов

Алексей И. Недолужко, Алла А. Пустовалова, Аделина А. Засыпкина, Артём М. Абакумов

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

a.nedoluzhko@skoltech.ru

Использование кремния в качестве активного материала анодов литий-ионных аккумуляторов перспективно из-за высокой удельной ёмкости и широкой доступности кремния. Однако, значительное объёмное расширение кремния при его обратимом литировании приводит к быстрой деградации материала и падению ёмкости кремниевых электродов. Для решения этой проблемы требуется получение материалов со специальной структурой. Разработанные к настоящему времени кремниевые материалы, обладающие достаточно высокой стабильностью для использования в практических литий-ионных аккумуляторах, можно разделить на три группы: (1) кремниевые нанонити, выращенные на подложке перпендикулярно плоскости электрода, (2) нестехиометрические оксиды кремния SiO_x и (3) кремний-углеродные композиты Si-C. Материалы последних двух групп совместимы со стандартной технологией сборки литий-ионных аккумуляторов и представляют наибольший интерес. Si-C композиты демонстрируют наиболее привлекательные электрохимические характеристики: ёмкость делитирования до $1700 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$, начальную Кулоновскую эффективность 87%. Исследование электродов, полученных на основе таких материалов, методом сканирующей электронной микроскопии, не выявило заметных изменений их толщины как при обратимом литировании, так и после продолжительного циклирования в составе электрохимических ячеек. С использованием электродов на основе Si-C композитов с нагрузкой $5 \text{ mA}\cdot\text{ч/см}^2$ в нашей лаборатории созданы прототипы литий-ионных аккумуляторов ёмкостью $28.5 \text{ A}\cdot\text{ч}$ и удельной энергоёмкостью $330 \text{ Вт}\cdot\text{ч/кг}$.

Для синтеза высокоёмких кремниевых анодных материалов, пригодных для практического применения в литий-ионных аккумуляторах, необходимо использовать физическое или химическое осаждение Si и SiO_x из газовой фазы. В отличие от других методов синтеза, осаждение из газовой фазы позволяет получить чистые вещества, не требующие очистки от продуктов побочных реакций. Подобная очистка приводит к окислению кремниевого материала, значительно ухудшающего его электрохимические характеристики.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 23-73-30003. Авторы выражают благодарность РФФИ за поддержку.

Перспективы развития аккумуляторных технологий

Алексей Недолужко

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

a.nedoluzhko@skoltech.ru

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются основной технологией химических источников тока как для мобильной электроники, так и для тяговых батарей электротранспорта. Современные стационарные системы накопления энергии также создаются преимущественно на основе ЛИА. Дальнейшее развитие аккумуляторных технологий связано с решением двух основных задач: (1) понижение стоимости аккумуляторов и (2) увеличение удельной энергоёмкости аккумуляторов. Параллельно могут решаться и другие важные задачи, такие как повышение безопасности, расширение температурного диапазона работы и увеличение мощности аккумуляторов.

Перспективными подходами, позволяющими добиться снижения себестоимости производства, являются использование более дешёвых электродных материалов и переход на сухую технологию нанесения электродных смесей. Весьма привлекательной электрохимической системой, сочетающей высокие удельные характеристики с потенциально низкой стоимостью, является система кремний/LiFePO₄. ЛИА на основе этой системы, собранные с использованием современных коммерческих материалов, демонстрируют удельную энергоёмкость 240 Вт·ч/кг. Это значение может быть увеличено при замене LiFePO₄ на материал, в котором железо частично замещено марганцем. Кроме того, ожидается, что ценовые преимущества продемонстрируют, по мере своего развития, натрий-ионные аккумуляторы. Ещё одним подходом является снижение стоимости жизненного цикла батарейных устройств за счёт кратного увеличения рабочего ресурса аккумуляторных батарей. Примером могут служить электромобили с пробегом в 1 миллион километров без замены аккумуляторной батареи.

Создание аккумуляторов с увеличенной энергоёмкостью связано, прежде всего, с разработкой систем с кремниевыми и литий-металлическими анодами. В качестве катодного материала в таких аккумуляторах используется Li(Ni_xMn_yCo_z)O₂ с высоким содержанием никеля ($x \geq 0.8$). Огромные усилия предпринимаются для создания аккумуляторов с твёрдым электролитом, но к настоящему моменту удалось коммерциализовать лишь «полутвёрдотельные» аккумуляторы, использующие твёрдый электролит в сочетании с жидким. Более сложная технология производства аккумуляторов, демонстрирующих удельные энергоёмкости выше 350 Вт·ч/кг, отражается на их стоимости, в результате такие аккумуляторы не находят широкого применения. Удельная энергоёмкость 500 Вт·ч/кг является пределом, достигнутым для практических литий-ионных и литий-металлических систем.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 23-73-30003. Авторы выражают благодарность РФФ за поддержку.

Проблемы и текущее состояние коммерциализации литий-серных аккумуляторов

Елена В. Карасева, Елена В. Кузьмина, Владимир С. Колосницын

*Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук, Уфа, Россия*

kolos@anrb.ru

Коммерциализация любой технологии сопряжена с высокими затратами и рисками, что существенно затрудняет вывод новых высокотехнологичных продуктов на потребительский рынок. Особенно сложно коммерциализировать технологии и продукты, требующие длительного и сложного тестирования. К их числу относятся новые типы источников тока, и характерным примером являются литий-серные аккумуляторы (ЛСА).

Сера, как активный материал положительных электродов электрохимических накопителей энергии, давно и заслуженно привлекала внимание исследователей благодаря своей доступности и дешевизне. В 60–70-х годах прошлого века большое внимание уделялось разработке аккумуляторов на основе системы «металлический натрий – элементарная сера». Изначально, благодаря высокой плотности энергии, они рассматривались как перспективное решение для электромобилей, но основное применение нашли в стационарных системах хранения энергии.

В конце 1990-х – начале 2000-х годов были начаты исследования, направленные на создание ЛСА, которые продолжают до сих пор. Первые попытки коммерциализации литий-серных аккумуляторов предприняла компания Sion Power Corp. в начале 2000-х годов. Литий-серный аккумулятор, разработанный Sion Power Corp., обладал самой высокой удельной энергией (350 Вт·ч/кг) среди всех доступных аккумуляторных батарей, что позволило беспилотному летательному аппарату Zephyr 6.1 компании QinetiQ (класс High Altitude Long Endurance) побить официальный мировой рекорд продолжительности беспилотного полёта, составивший 54 часа. Первоначально компания Sion Power Corp. заявляла о подготовке серийного производства литий-серных аккумуляторов, однако впоследствии, из-за нерешённости ряда проблем, отказалась от работы над ними в пользу литий-металлической батареи.

В настоящее время наметилась тенденция перехода от сугубо научных исследований в практическую плоскость. По состоянию на начало 2026 года литий-серные аккумуляторы находятся на этапе перехода от лабораторных разработок к промышленному освоению. Лидерами по коммерциализации ЛСА выступает ряд компаний:

- **Lyten (США)** - абсолютный лидер по масштабу и инвестициям. Компания строит первый в мире гига завод ЛСА в Неваде мощностью до 10 ГВт·ч (запуск ожидается в 2027 году) и уже в 2024–2025 годах приступила к коммерческим поставкам небольших аккумуляторов для военных дронов и аэрокосмической отрасли.

- **Li-S Energy (Австралия)** - находится на этапе масштабирования. Компания получила грант на строительство завода мощностью до 1 ГВт·ч в год, разработав аккумуляторы GEN3 с плотностью энергии 456 Вт·ч/кг.

- **Gelion (Великобритания/Австралия)** - демонстрирует ЛСА с высокой долговечностью. В тестах на монетных элементах их технология показала сохранение 90% теоретической ёмкости после 1000 циклов, что является выдающимся результатом.

- **Zeta Energy (США)** - заявляет о плотности энергии 450 Вт·ч/кг и работает над высокомоощными батареями, способными заряжаться за 6 минут (10С).

Другие заметные игроки: **Theion** (Германия), китайский гигант **CATL** и **LG Energy Solution** (Республика Корея) - они также активно ведут исследования в области технологии ЛСА.

Технология ЛСА уже демонстрирует коммерческий потенциал в специализированных нишах, хотя путь к массовому рынку (включая электромобили) всё ещё ограничен рядом технических барьеров. В докладе рассмотрены основные проблемы, препятствующие коммерциализации литий-серных аккумуляторов, и возможные пути их решения.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме №125020601630-6 «Сольватные ионные жидкости – состав, строение, физико-химические и электрохимические свойства. Применение в энергоёмких накопителях энергии – литиевых и литий-ионных аккумуляторах».

Уникальность химических источников тока на основе электрохимической системы Li/SOCl₂ – опыт применения и новые возможности

Дмитрий Б. Федотов, Александр Н. Мафтей, Алексей А. Лужанский

АО ИФ «Орион-ХИТ» Новочеркасск, Россия

orion-hit@mail.ru

Среди множества гальванических пар электрохимически активных материалов особенно выделяется пара литий-хлористый тионил (Li/SOCl₂) [1]. Химические источники тока (ХИТ) системы Li/SOCl₂ разработаны и выпускаются практически во всех типах корпусного исполнения, по типу электродных блоков представляемые ХИТ, также разработаны во всех вариантах исполнения включая источники тока с биполярными электродами. ХИТ Li/SOCl₂ выпускаются как в состоянии постоянной готовности, так и в виде резервных ампульных источников тока.

Отрасли применяющие автономные ХИТ Li/SOCl₂: нефтегазовая, телекоммуникации и связь, медицинская, охранно-пожарные системы, системы учета энергоресурсов, военная и аэрокосмическая [2]. При этом, в ракетно-космической технике представленные ХИТ используются как предприятиями ГК «Роскосмос», так и НАСА и ЕКА.

Области применения ХИТ Li/SOCl₂ определяют их уникальные свойства, такие как: сохранность заряда, удельные характеристики, температурный диапазон работоспособности, стабильность разрядного напряжения в процессе эксплуатации и другие. Особенно уникальные характеристики литий-тионилхлоридных ХИТ приведены в таблице 1.

Таблица 1. Уникальные характеристики литий-тионилхлоридных ХИТ

Наименование параметра	Значение параметра
Практически достигнутая: - удельная массовая энергия, Вт·ч/кг - удельная объемная энергия Вт·ч/л	До 700,0 До 1350,0
Температурный диапазон работоспособности, °С	Минус 60 ÷ плюс 200
Стабильность разрядного напряжения	Стабильно до 90 % отдаваемой емкости
Длительный срок хранения, годы	До 20*
Токовый режим разряда	Низкий, средний, высокий**

*) Цитируется по каталогу фирмы SAFT [3]. Указанные значения подтверждаются АО ИФ «Орион-ХИТ» испытаниями на сохраняемость элементов постоянной готовности, изготовленных в 1987 и 1988 годах.

**) Литий-тионилхлоридные ХИТ общепринято считаются пригодными для разряда низкими (до 1 мА/см²) и средними (до 5 мА/см²) плотностями токами. Однако, на основании потребностей РЭА, использующей ХИТ литий-тионилхлоридной системы, АО ИФ «Орион-ХИТ» были проведены работы по усовершенствованию конструкции, технологии и используемых материалов при производстве ХИТ, что позволило для элементов постоянной готовности достичь величины плотности тока при непрерывном разряде 12,5 мА/см² и при импульсном 75 мА/см² (элемент типоразмера ER20 («D»)) способен разряжаться непрерывным током 10 А и импульсным током 60 А), а для резервных ампульных элементов плотность тока при непрерывном разряде составляет 20 мА/см².

Приведенная уникальность характеристик литий-тионилхлоридных ХИТ позволяет считать данную систему достаточно универсальной для различного применения, а учитывая достижения в повышении плотностей тока разряда данных ХИТ, возможно расширение области применения для обеспечения электропитанием беспилотных подводных, надводных, наземных и воздушных объектов, требующих максимального времени работы.

Список литературы

- [1] Е. А. Нижниковский Современные электрохимические источники тока. Монография. – М.: Радиотехника, 2015. – 296 с.
- [2] Д.Б. Федотов, Н. И. Ялюшев, А. Н. Мафтей «Опыт применения литий-тионилхлоридных источников тока для ракетно-космической техники». Материалы XII Международной конференции. Краснодар, 1 – 6 октября 2012 г.
- [3] Литиевые батареи SAFT. Каталог продукции. Документ продукции № 54083 – 2 – 1014. Издание: октябрь 2014 г.



УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ORAL PRESENTATIONS

Научное сопровождение производства литий-ионных аккумуляторов: решение нестандартных технологических задач

Елена В. Алексеева^{1,2}

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

² *ООО НПО «Промтехнолит», Санкт-Петербург, Россия*

e.v.alekseeva@spbu.ru

Стабильное производство литий-ионных аккумуляторов основано на воспроизводимом технологическом процессе, подробно описанной методике и контролируемых характеристиках исходных материалов. В этих условиях компетенции технолога предприятия позволяют эффективно поддерживать заданные параметры процесса и качество продукции. Однако при выходе за пределы штатной ситуации задача существенно меняется. Если входной контроль выявляет отличие материала от ожидаемых характеристик, отдельные свойства партии оказываются нестабильными либо полученная от поставщика технологическая методика содержит неточности или недостаточно полно описывает критические параметры, стандартные корректирующие действия могут оказаться неэффективными и затратными. Производство при этом не всегда может выйти на требуемые характеристики только за счёт последовательного подбора технологических режимов.

В подобных ситуациях требуется научный подход: формулирование проверяемых гипотез о причинах отклонения, выбор адекватных методов анализа, установление связи между свойствами исходного материала, параметрами технологического процесса и электрохимическими характеристиками готового аккумулятора. Такое взаимодействие не заменяет компетенции производственного технолога, а дополняет их инструментами научного исследования и анализа. Именно по этой модели строится сотрудничество Института химии СПбГУ и ООО НПО «Промтехнолит»: производственная задача формулируется предприятием, а экспертные возможности выпускников и сотрудников университета используются для поиска причины и научно обоснованного выбора корректирующих решений.

Один из реализованных кейсов был связан со снижением ёмкости выпускаемых аккумуляторов. Для поиска причины был проведён анализ порошка анодного материала. Полученные результаты позволили связать наблюдаемое ухудшение электрохимических характеристик аккумуляторов с критическими характеристиками исходного материала, не указанными в паспорте качества, определить причину снижения ёмкости и сформулировать пути решения проблемы совместно с производителем материала.

Научная поддержка необходима и при адаптации технологий к климатическим особенностям Российской Федерации. Материалы, технологические режимы и рекомендации поставщиков могут быть разработаны для иных условий хранения, транспортировки и производства. Температура, влажность и связанные с ними изменения свойств материалов способны влиять как на производственный процесс, так и на характеристики готовых аккумуляторов. Поэтому перенос готовой технологии требует проверки границ её применимости, выявления критических факторов и, при необходимости, научно обоснованной корректировки материалов, режимов производства и методов испытаний.

Для устойчивого решения таких задач промышленности необходимы специалисты, которые одновременно понимают технологию производственного процесса и владеют навыками научных исследований. Поэтому важной частью сотрудничества СПбГУ и ООО НПО «Промтехнолит» стали практики и стажировки студентов Института химии на предприятии с последующим трудоустройством молодых специалистов. В результате на предприятии сформирована научно-исследовательская лаборатория, в которой работают выпускники СПбГУ. Такой механизм позволяет передавать научные компетенции непосредственно в производство и формировать кадровый резерв, способный и выполнять отработанную технологию, и профессионально работать с новыми материалами и задачами технологической адаптации.

Многофункциональные проводящие связующие для усиления безопасности и улучшения заряд-разрядных характеристик литий-ионных батарей

Дмитрий В. Анищенко¹, Анна С. Сеньчукова¹, Татьяна М. Пикалова¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

dima_anishenko@mail.ru

Проводящие полимеры привлекают внимание как перспективные компоненты электродных связующих в литий-ионных аккумуляторах (ЛИА). Так, их можно использовать для одновременного повышения разрядной ёмкости, уменьшения поляризации и обеспечения защиты от аварийных режимов, таких как короткое замыкание (КЗ).

В работе исследованы композитные катоды на основе LiFePO_4 (LFP) с многофункциональными связующими на основе PEDOT:PSS, polypyrrole:PSS и poly(3,4-dimethoxythiophene):PSS, с добавлением углерода (различные массовые доли) и без него. Эксперименты включали гальваностатические заряд-разрядные тесты при разных скоростях тока, циклическую вольтамперометрию, электрохимическую импедансную спектроскопию, хроноамперометрию, потенциостатическое прерывистое титрование, а также измерения проводимости образцов. Дополнительно проводились эксперименты и моделирование короткого замыкания с использованием ячеек формата CR2032. Установлено, что полученные композиты по заряд-разрядным характеристикам не уступают, а в ряде случаев незначительно превосходят стандартный катод LFP+C+PVDF. Одновременно, полученные композиты проявляют отличные защитные свойства: так, при снижении потенциала ниже примерно 3 В проводимость связующих падает более чем на три порядка, что приводит к самоограничению тока в условиях КЗ и должно способствовать предотвращению перегрева и возгорания ЛИА.

Мы полагаем, что представленные исследования важны для разработки безопасных литий-ионных аккумуляторов, поскольку предлагаемый подход позволяет существенно повысить защитные характеристики батареи при сохранении высоких заряд-разрядных показателей.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда. (проект № 24-73-10157).

Особенности измерения электрохимического импеданса литий-ионных аккумуляторов

Евгений А. Астафьев

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
РАН, Черноголовка, Россия*

tdsipch@list.ru

Разработка и производство новых эффективных накопителей энергии - литий-ионных аккумуляторов, суперконденсаторов, первичных элементов, а также материалов для них, невозможны без использования специализированного оборудования, позволяющего реализовывать основные техники электрохимических измерений. В последние годы все более популярен становится метод электрохимического импеданса. В лабораториях он необходим для получения количественных характеристик материалов, например величин проводимости, коэффициентов диффузии. На производстве он используется для быстрого входного и выходного контроля, в частности по паспортной величине ESR на частоте 1 кГц или выше.

Несмотря на достоинства метода, он имеет целый ряд особенностей, от которых зависит качество и удобство его реализации, а также точность и глубина получаемых результатов. Так, например, одной из ключевых особенностей, влияющих на качество, в особенности низкочастотных измерений, является стационарность, которая определяется длительностью релаксации аккумулятора после его предшествующего заряда или разряда. Недостаточная степень релаксации приводит к разбросу точек данных и потере точности.

На удобство работы и точность безусловно влияет качество, а как следствие и стоимость измерительной аппаратуры. Более дорогие исследовательские приборы, в частности Российские SmartStat профессиональной серии позволяют регистрировать высококачественные спектры импеданса на высокой скорости измерения при амплитудах от 1 мВ. Многоканальные системы индустриальной и технологической серий SmartStat способны обеспечить схожую точность без визуального разброса, но уже при более высоких амплитудах в 10 мВ, и потребуют больше времени измерения в режиме точности.

Безусловное удобство предоставляют шестиэлектродные потенциостаты, имеющие возможность регистрации не одного, как у четырехэлектродных, а нескольких падений потенциала. Это позволяет одновременно регистрировать разделенными импеданс катода и анода, введя электрод сравнения. Качество и удобство такого эксперимента оказываются несопоставимо выше, чем повторное измерение с ручной перекоммутацией кабелей прибора с одного электрода на другой. Излишне говорить, что глубина исследования оказывается на порядок выше, при отдельной регистрации спектров импеданса (или разрядных характеристик) катода и анода в таком случае, по сравнению с двухэлектродной ячейкой, для которой получается неразделенная и почти всегда неразделимая суперпозиция спектров импеданса для обоих электродов.

Развитие аппаратуры и программного обеспечения дают возможность регистрировать спектры импеданса даже в том случае, если метод не входил в комплект поставки прибора. Программное обеспечение SmartSoft позволяет выполнять регистрацию качественных спектров импеданса, используя технику малосигнальной циклической вольтамперометрии, специальным образом настроив программатор под автоматическое генерирование набора скоростей развертки (частот). Встроенная в SmartSoft программная функция Фурье-анализа позволяет быстро и удобно рассчитать из них спектр импеданса без привлечения сторонней обработки.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (номер государственной регистрации 124013000692-4).

Синтез и исследование экстракционных свойств нового фторированного 1,3-дикетона для селективного извлечения лития из водных ресурсов

Роман Ю. Балахонов, Денис А. Лазарев, Андрей А. Вошкин

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

balakhnvrman3@gmail.com

Стремительный рост спроса на литий для электроники и электромобилей требует разработки новых источников сырья, таких как морские, геотермальные и пластовые воды. Традиционные методы (испарение, обжиг руд) экологически небезопасны, энергозатратны и нерентабельны для бедных месторождений. Необходима разработка «зеленых» технологий прямого извлечения лития (direct lithium extraction, DLE) [1]. В рамках данной задачи жидкостная экстракция является перспективным подходом ввиду её эффективности, масштабируемости и простоты аппаратного оформления, однако её развитие сдерживает отсутствие высокоселективных экстрагентов в условиях избытка Na, K, Mg и Ca. Поэтому целью работы является создание новых Li-селективных экстрагентов и разработка эффективного процесса экстракции для замкнутых технологических схем.

Для селективного экстракционного извлечения лития на сегодняшний день всё большую популярность набирают 1,3-дикетоны благодаря наилучшему балансу между селективностью и доступностью. Особую эффективность показывают фторированные дикетоны, такие как бензоилтрифторацетон (БТА) и теноилтрифторацетон (ТТА), благодаря снижению рабочего pH из-за электроноакцепторного влияния атома фтора. Однако они обладают такими недостатками, как потеря экстрагента (унос в водную фазу) и разложение после большого количества циклов экстракции, что не позволяет масштабировать данный процесс [2]. Нивелировать эти недостатки можно путём модификации существующих экстрагентов. Введение длинных алкильных хвостов (C_8 и более) позволяет снизить растворимость в водной фазе и повысить химическую устойчивость благодаря упрочнению химических связей в структуре 1,3-дикетона. Взяв за основу БТА, нами был синтезирован 4,4,4-трифтор-1-(4-(гексадецилокси)фенил)бутан-1,3-дион в три стадии из коммерчески доступных исходных соединений. Преимуществом данной синтетической схемы является удобная масштабируемость каждой стадии.

В работе систематически исследованы влияние созэкстрагента (триоктилфосфиноксид, трибутилфосфат), кинетика экстракции, влияние pH водной фазы, концентрации экстрагентов, соотношение водной и органической фаз, а также циклическая стабильность полученного соединения. Предварительные результаты показывают, что модифицированный экстрагент демонстрирует повышенную гидрофобность и устойчивость при сохранении высокой селективности к литию, что открывает перспективы его применения в замкнутых технологических схемах извлечения лития из водных ресурсов.

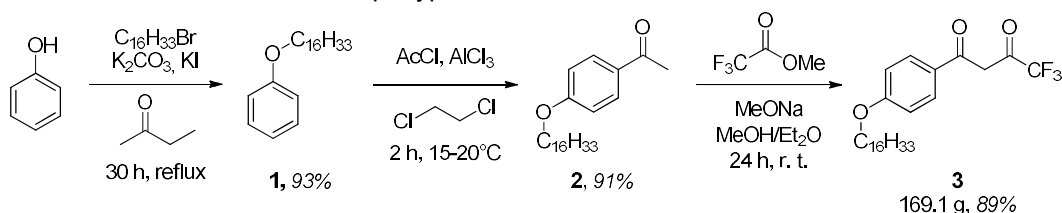


Схема 1. Синтез 4,4,4-трифтор-1-(4-(гексадецилокси)фенил)бутан-1,3-диона

Список литературы

- [1] Murphy O., Haji M. A review of technologies for direct lithium extraction from low Li^+ concentration aqueous solutions // *Front. Chem. Eng.* 2022. Т. 4, С. 1008680. DOI: 10.3389/fceng.2022.1008680.
- [2] Zhou G., Yan W., Yan S., Gao D., Zeng D., Li D., Zeng D. Lithium solvent extraction from weak alkaline brine by 2-hydroxy-5-nitro-4-alkoxy-benzophenone and TRPO // *AIChE J.* 2025. Т. 7, № 4. С. e18703. DOI:10.1002/aic.18703.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-29-01653, <https://rscf.ru/project/25-29-01653/>

Segregation as a Driving Force for Protective CEI Formation: The Case of Ti-Segregated LiCoO₂

Anton O. Boev, Ivan A. Moiseev, Anatolii V. Morozov, Artem M. Abakumov, Dmitry A. Aksyonov

Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia

a.boev@skoltech.ru

The role of surface segregation in governing cathode–electrolyte interphase (CEI) formation remains poorly understood. In this work, we combine density functional theory (DFT) calculations and experimental characterization to investigate the impact of Ti surface segregation on electrolyte decomposition and interphase formation in LiCoO₂.

Ti-substituted LiCo_{1-x}Ti_xO₂ materials were synthesized via co-precipitation and confirmed to exhibit a layered α -NaFeO₂-type structure. HAADF-STEM and EDX analyses reveal selective Ti segregation at (104) surfaces, in agreement with DFT predictions. Electrochemical testing shows improved cycling stability for Ti-containing samples, with capacity retention enhanced by up to 14% after 100 cycles. Post-cycling microscopy demonstrates the formation of a silicon-rich CEI layer exclusively on Ti-segregated surfaces, while no such layer is observed for pristine LiCoO₂. To elucidate this behavior, DFT calculations of PF₆⁻ decomposition were performed. Ti sites strongly enhance PF₆⁻ adsorption and induce its activation via fluorine abstraction, significantly lowering the reaction barrier and, at high Ti concentrations, enabling spontaneous dissociation. The resulting reactive fluorine species can generate HF in the presence of trace moisture, which attacks borosilicate glass fiber separators, releasing silicon-containing species into the electrolyte. These species subsequently form a stable Si-containing CEI layer on Ti-modified surfaces, consistent with calculated adhesion energies.

These findings demonstrate that surface segregation can trigger electrolyte decomposition and promote the in situ formation of protective interphases, offering a new strategy for cathode material design.

References

- [1] Boev A. O., et al. Origin of surface segregation in LiCoO₂ : A DFT+U study // *Physical Review Materials*. 2024. Vol. 8, P. 055403. DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.00.005400.
- [2] Boev A. O., Aksyonov D.A. Origin of capacity retention in Ti-doped LiCoO₂ : An AIMD study of Ti segregation effects on antisite defects, oxygen vacancies, and Li-ion charge transfer at the LiCoO₂/EC interface // *Applied Surface Science*. 2025. Vol. 701, P. 163162. DOI: 10.1016/j.apsusc.2025.163162.

Acknowledgements

The work was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 24-73-10204).

Исследование электрохимических характеристик анодных материалов металл ионных аккумуляторов металлов группы IA

Елена Ю. Ван, Екатерина Л. Васенькина, Яков А. Масютин,
Александра В. Шевелюхина, Виктория В. Ларина

Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, Россия
evan@yandex.ru

В настоящее время одним из приоритетных направлений развития химических источников тока является поиск и модификация анодных материалов для пост-литиевых систем, в частности для натрий-ионных аккумуляторов. Углеродные материалы, особенно твердый углерод (hard carbon), рассматриваются как перспективные аноды благодаря способности к обратимой интеркаляции ионов натрия и высокой циклической стабильности [1].

Цель настоящей работы — сравнительный анализ электрохимических характеристик трех типов углеродных анодных материалов: коммерческого синтетического графита (CSG), твердого углерода, полученного лазерным напылением с последующей обработкой (HCL), и твердого углерода, синтезированного дуговым методом (HCA). Материалы были предоставлены НОЦ «Функциональные наноматериалы» БФУ им. И. Канта.

В работе собраны макетные ячейки монетного типа CR2016 для литиевой системы (противоэлектрод — Li) и CR2032 для натриевой системы (противоэлектрод — Na). Активную пасту наносили на медную фольгу, в качестве сепаратора использовали Celgard 3501/2325, электролитами служили 4M LiFSI в DME/DOL (9:1) и 1M NaPF₆ в диглиме. Сборка ячеек проводилась в аргоновом боксе с уровнем O₂ и H₂O <1 ppm. Электрохимические испытания включали измерение обратимой и необратимой емкости, кулоновской эффективности и стабильности циклирования. Углеродные материалы обладают различными аллотропными модификациями, влияющими на механизм интеркаляции ионов лития/натрия. Графит характеризуется гексагональной слоистой структурой с теоретической емкостью 372 мА·ч/г и незначительным объемным расширением (~12%), однако имеет низкую скорость заряда. Установлено, что твердые углероды HCL и HCA демонстрируют лучшую скоростную характеристику по сравнению с графитом CSG, что связано с их турбостратической неупорядоченной структурой, обеспечивающей множественные пути диффузии ионов и снижение диффузионных ограничений при высоких плотностях тока. Формирование стабильной пленки SEI (solid electrolyte interphase) на поверхности анода является критическим фактором, определяющим циклическую стабильность и необратимую емкость. Начальный потенциал образования SEI составляет около 0,8 В, однако зависит от множества факторов [2].

В литиевых ячейках образец HCA показал стабильную работу с сохранением емкости на форсированных режимах. В натриевых ячейках твердые углероды ожидаемо превосходили графит, который практически не проявляет активности в натрий-ионных системах из-за термодинамических ограничений интеркаляции Na⁺ в упорядоченную слоистую структуру. Полученные результаты подтверждают, что твердый углерод является перспективным анодным материалом для пост-литиевых накопителей энергии. Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию структурных параметров твердых углеродов и контроль формирования пленки SEI с целью увеличения обратимой емкости и срока службы.

Список литературы

- [1] Неграфитизируемый углерод - анодный материал для металл-ионных аккумуляторов / Е. Н. Абрамова, З. В. Бобылева, О. А. Дрожжин [и др.] // Успехи химии. – 2024. – Т. 93, № 2. – С. RCR5100. – DOI 10.59761/RCR5100. – EDN MZCFLC.
- [2] Lithium–oxygen (air) batteries (state-of-the-art and perspectives) / M. R. Tarasevich, V. N. Andreev, O. V. Korchagin, O. V. Tripachev // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2017. – Vol. 53, No. 1. – DOI 10.1134/S207020511701018X. – EDN YVDIWW.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 25-72-31032.

Влияние состава и структуры литиофильного покрытия на кулоновскую эффективность процесса осаждения-растворения лития

Илья М. Гаврилин¹, Юлия О. Кудряшова¹, Иван С. Маринкин², Владимир А. Петухов²

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

² Национальный исследовательский университет МИЭТ, Зеленоград, Россия

ilya@el-chem.ru

Литий-ионные аккумуляторы на основе литированных оксидов металлов и графита близки к пределу плотности энергии (250–280 Вт·ч/кг). Для удовлетворения растущих потребностей электротранспорта и электроники нужны системы следующего поколения. Замена графитового анода на металлический литий может повысить плотность энергии на 40–50 %, но требует использования тонких плёнок лития (не толще 20 мкм) [1]. С этой точки зрения, перспективным решением выглядит концепция безанодных литиевых аккумуляторов [2]. Термин «безанодный» означает, что анод изначально состоит только из металлического токоотвода (обычно медной фольги) без активного материала — весь литий содержится в катоде. Отсутствие анодного материала снижает вес и объём аккумулятора, повышая плотность энергии, а также уменьшает затраты на производство. При заряде литий осаждается на токоотводе отрицательного электрода, а при разряде растворяется и возвращается в катодный материал. Однако из-за высокой реакционной способности лития кулоновская эффективность процесса низкая. Потери лития из-за побочных реакций могут достигать 80 % ёмкости. Ключевой проблемой является образование дендритов и постоянное обновление твердоэлектролитной плёнки (SEI), что ведёт к снижению кулоновской эффективности процесса осаждения-растворения лития на металлическом токоотводе. Одним из эффективных путей решения данной проблемы является формирование литиофильного покрытия, представляющего собой тонкую пленку или массив наночастиц материалов, образующих с литием интерметаллические соединения. Такие покрытия позволяют снизить перенапряжение нуклеации и повысить равномерность осаждения металлического лития при циклировании.

Для создания литиофильного покрытия в рамках настоящего исследования предлагается использовать нанонити Ge, нанесённые методом электростатического ультразвукового распыления суспензии с полимерным связующим. В работе исследовали влияние технологических параметров процесса (температура, скорость распыления, объём и состав суспензии), на состав, структуру и электрохимические характеристики (потенциал нуклеации лития и кулоновская эффективность процесса осаждения/растворения лития) формируемого литиофильного слоя.

На основе полученных результатов были определены оптимальные параметры формирования литиофильного слоя на основе нанонитей Ge, обеспечивающие кулоновскую эффективность процесса осаждения-растворения лития на уровне не менее 99 %.

Список литературы

- [1] Molaiyan T. P., Abdollahifar M., Boz B., Beutl A., Krammer M., Zhang N., Tron A., Romio M., Ricci M., Adelung R., Kwade A., Lassi U., Paoella A. Optimizing Current Collector Interfaces for Efficient “Anode-Free” Lithium Metal Batteries // Adv. Funct. Mater. 2024. Т. 34, № 6. С. 1-22.
- [2] Menkin S., Ayerbe E., Gunnarsdottir A.B., Olmo D., Lopez-Aranguren P., Rafique A., Rikarte J., Chauque S., Shi X., Guillon O., Dominko R., Schlee P., Finsterbusch M., Kvasha A., Fattakhova-Rohlfing D. Anode-Free Cell Concepts: Critical Analysis and Development of Practical Batteries // Small. 2026. Т. 22., №18. С. 1-44.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда грант № 25-79-10341, <https://rscf.ru/project/25-79-10341/>.

***In situ* наноиндентация катодного композита на основе NMC во время электрохимического циклирования**

Юрий Ю. Дихтяр^{1,2,3}, Евгений С. Статник¹, Александр М. Корсунский³, Артём М. Абакумов³

¹ АНО Идея, Москва, Россия

² Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

³ Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

yurydikhtyar@gmail.com

Катодные материалы для Li-ионных аккумуляторов на основе высоконикелевых NMC ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, $x+y+z = 1$, $x > 0.8$) испытывают объемные изменения во время электрохимического циклирования, что провоцирует растрескивание (основной механизм деградации материала) и критически влияет на общие электрохимические свойства. Однако, исследования собственно механических характеристик частиц NMC в составе композитного электрода (связующее, проводящие добавки, токосъемник) остается нерешенной задачей.

Разработан прототип электрохимической ячейки на основе полу-элемента CR2032 (в качестве анода использован металлический Li) для *in situ* наноиндентирования. Дизайн такой ячейки основан на создании окна в некоторых компонентах ячейки (анодная крышка, пружина, спейсер, металлический Li, бор-силикатный сепаратор) для прямого доступа индентора к катоду на основе NMC непосредственно во время электрохимического циклирования. Используя этот подход, успешно проведены *in situ* испытания модельного композитного катода ($\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.17}\text{O}_2$: PVDF : SuperP = 90 : 5 : 5 вес. %) в органическом электролите (Ethylene carbonate (EC) : Dimethyl carbonate (DMC) : Ethyl methyl carbonate (EMC) = 1 : 1 : 1 объем. %, 1 M $\text{Li}[\text{PF}_6]$) на Al-фольге. С электрохимической точки зрения использовали модифицированную технику потенциометрического титрования, когда систему выдерживали на потенциале интереса после фазового перехода до достижения минимума фонового тока и только после этого проводили наноиндентирование. Этот подход позволил изучить механические свойства системы фаз H1, M, H2 и H3.

Благодаря пространственной локализации вторичных частиц и применению моделей коррекции композитных материалов нам удалось разделить вклады полимерного связующего и подложки, чтобы выделить собственный модуль упругости и твердость фазы катодного материала в зависимости от степени заряда. Наши результаты показывают выраженное снижение механических характеристик катодного материала при делитировании, что согласуется с тенденциями, наблюдаемыми в *ex situ* исследованиях монокристаллических образцов катодных материалов, однако теперь полученные характеристики оценены в реалистичных условиях работы. Исследование создает надежную платформу для изучения механических характеристик катодных материалов, претерпевающих фазовые превращения во время электрохимического циклирования, в приближенных к реальным условиям эксплуатации, предлагая важные выводы для проектирования механически устойчивых катодов следующего поколения.

Благодарности

Работа поддержана Российским Научным Фондом (грант 25-73-00363).

Формирование полимерных мембран и покрытий: влияние состава и способа получения на структуру и свойства

Мария Е. Дмитренко¹, Анна И. Кузьмина¹, Анастасия В. Пенькова¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

m.dmitrienko@spbu.ru

За последние десятилетия разработка энергоэффективных и экологически чистых технологий разделения веществ стала одним из ключевых направлений в современной химической инженерии и материаловедении. Мембранные технологии занимают особое место как перспективные процессы устойчивого развития. В настоящее время мембранные процессы, такие как первапорация и нанофильтрация, являются одними из наиболее активно изучаемых методов разделения и демонстрируют высокую эффективность при разделении сложных смесей и очистке промышленных сточных вод. Следовательно, разработка новых мембранных материалов представляет существенную научно-техническую задачу. Одним из перспективных подходов к их созданию является применение мембран на основе биополимеров. Биополимеры ценны за биоразлагаемость, низкую токсичность и относительно невысокую стоимость; кроме того, многие из них обладают высокой гидрофильностью и хорошими пленкообразующими свойствами, что делает их привлекательными кандидатами для мембранной технологии.

В данной работе были разработаны и исследованы диффузионные (плотные) и композиционные (с тонким селективным слоем, нанесенным на пористую подложку) мембраны со смешанной матрицей на основе биополимеров, предназначенные для первапорации и нанофильтрации. В качестве полимерных матриц были использованы альгинат, хитозан и карбоксиметилцеллюлоза. Для улучшения транспортных характеристик мембран в матрицу полимеров были введены нано- и микрочастицы оксидов металлов в качестве наполнителей. Полученные мембраны были охарактеризованы при помощи комплекса современных методик, включая спектроскопию, микроскопию, термогравиметрический анализ и другие методы, с целью оценки их структуры, морфологии, физико-химических свойств и термической устойчивости. Транспортные свойства мембран были исследованы в процессе первапорации для дегидратации растворителей и нанофильтрации водных растворов, содержащих красители и ионы тяжёлых металлов. Результаты показывают, что включение наполнителей существенно влияет как на структурные параметры, так и на транспортные свойства разработанных мембран.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-79-10102, <https://rscf.ru/project/25-79-10102/>. Экспериментальная часть проводилась при участии ресурсных центров: Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», Вычислительный центр, Геомодель - Центр исследования и моделирования геологических и геоэкологических процессов и систем, Криогенный отдел, Инновационные технологии композитных наноматериалов, Методы анализа состава вещества, Магнитно-резонансные методы исследования, Наноконструирование фотоактивных материалов, Оптические и лазерные методы исследования вещества, Термогравиметрические и калориметрические методы исследования, Физические методы исследования поверхности, Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники, Рентгенодифракционные методы исследования Санкт-Петербургского Государственного Университета.

Кремнийсодержащие композиты – материалы отрицательных электродов литий-ионных аккумуляторов

Елизавета Ю. Евщик, Анна В. Шиховцева, Виктор И. Берестенко, Любовь В. Шмыглева,
Иван С. Цебрук, Алексей В. Левченко

*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
РАН, Черноголовка, Россия*

liza@icp.ac.ru

На сегодняшний день литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) занимают ведущее место среди химических источников тока, применяемых в портативной электронике, электротранспорте и системах хранения энергии. Массовый рост интереса к электромобилям стимулирует расширение рынка и подчеркивает необходимость совершенствования технологий производства ЛИА с более высокими эксплуатационными характеристиками. Ключевая задача — разработка дешёвых и воспроизводимых методов синтеза активных материалов для электродов ЛИА. Один из таких методов — плазмохимический синтез.

В данной работе методом плазмохимического синтеза были получены кремнийсодержащие наночастицы, которые могут быть использованы при получении отрицательных электродов ЛИА на основе кремний-углеродных композитов. Было исследовано влияние параметров синтеза на характеристики полученных частиц.

Как правило, отрицательные электроды ЛИА изготавливаются из графита или других углеродных материалов. Повышения их удельной ёмкости можно добиться за счёт использования композита, сочетающего кремний с углеродными компонентами. Но у кремния есть серьёзный недостаток, ограничивающий его применение — значительное увеличение объёма частиц в процессе многократного внедрения-экстракции лития в материал. В связи с этим актуальной задачей является создание таких композитов из кремниевых наночастиц и углерода, в которых объёмное расширение кремния было бы незначительным и не приводило бы к деградации электрода.

Метод плазмохимического синтеза позволяет получать наночастицы сферической формы и заданного размера, что важно для оптимизации состава материала отрицательного электрода. Также преимуществом данного метода является возможность масштабирования получения нанопорошка, что важно для внедрения технологии в производство. Полученные в данной работе кремнийсодержащие нанопорошки представляют собой частицы сферической формы, покрытые тонким слоем SiO_x . Наличие оксидного покрытия на кремниевой наночастице способствует стабилизации структуры при многократном внедрении-экстракции лития.

В данной работе представлены результаты исследований, посвящённых получению кремнийсодержащих нанопорошков методом плазмохимического синтеза, а также созданию композитов на их основе с различными видами углеродсодержащих материалов. Также проводилось исследование образцов композита кремния с углеродом, полученного непосредственно методом плазмохимического синтеза.

На основе полученных композитов были изготовлены отрицательные электроды, электрохимические характеристики которых были исследованы в двухэлектродных электрохимических ячейках относительно металлического лития методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического циклирования.

Благодарности

Работа выполнена по темам Государственного задания, № государственной регистрации 124013000692-4 (электрохимические исследования) 125033104607-0 (плазмохимический синтез).

Композиты на основе оксидов ванадия и проводящих полимеров для металл-ионных аккумуляторов

Светлана Н. Елисеева¹, Филипп С. Волков¹, Виталий В. Порсев¹, Камелия И. Рашитова¹,
Ольга М. Осмоловская¹, Андрей Ю. Попов¹, Рузанна Нинаян¹

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

svetlana.eliseeva@spbu.ru

Актуальность научного исследования обусловлена важностью решения практической задачи по разработке новых электродных материалов для водных цинк-ионных и литий-ионных аккумуляторов с повышенными функциональными свойствами и потребностью развития фундаментальных знаний в области электрохимических процессов в композитных электродных материалах.

Несмотря на активное развитие и рост числа публикаций по исследованию катодных материалов для цинк-ионных аккумуляторов и по созданию композитов с проводящими полимерами, остаётся вопрос о том, какой именно полимер является наиболее эффективным для композитов на основе оксидов ванадия – в частности. Расчётные методы в совокупности с экспериментальными данными позволяют частично ответить на этот вопрос (например, оценить изменение локального заряда или образование новых связей), однако число таких публикаций невелико. Кроме того, роль полимера в процессах интеркаляции катионов цинка в настоящее время остаётся дискуссионным вопросом.

Получение композитов оксида ванадия с проводящими полимерами может обеспечить повышенную скорость процессов заряд-разряда за счёт электронной проводимости полимера. Модификация проводящим полимером также позволяет:

- снизить растворение электроактивного материала (неорганического компонента) в ходе циклирования в растворе электролита;
- увеличить удельную ёмкость композитного материала на первом цикле;
- улучшить стабильность в ходе длительного циклирования.

Нами проведено моделирование структуры оксида ванадия на примере V_2O_5 с интеркаляцией проводящего полимера PEDOT в межслоевое пространство, определена наиболее выгодная конфигурация. Проведены синтез, характеристика полученных материалов, изготовлены электроды на их основе и исследовано электрохимическое поведение модельного образца V_2O_5 /PEDOT. Предложены перспективные практические разработки новых катодных неорганических материалов, модифицированных проводящими полимерами, для цинк-ионных аккумуляторов с улучшенной ёмкостью и стабильностью в ходе заряд-разряда. В частности, нами предложен новый синтетический подход к получению композитного материала V_xO_y , совместно допированного NH_4^+ и PEDOT [1], который продемонстрировал высокие значения удельной ёмкости и высокую циклическую стабильность. Композиты оксида ванадия с полипирролом были синтезированы последовательными стадиями гидротермальной обработки и отжига. Проведено сравнение электрохимических свойств композитов на основе оксидов ванадия с проводящими полимерами в зависимости от условий синтеза.

Список литературы

- [1] Volkov F. S., Eliseeva S. N. A novel method for preparing NH_4^+ -PEDOT-co-doped V_xO_y nanoneedles as cathode material in zinc-ion batteries // Materials Letters. 2026. Vol. 404. P. 139598.

Благодарности

Данная работа выполнена при поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (проект № 125022002749-4). Выражаем благодарность Научному парку СПбГУ.

Синхротронные *in situ* исследования электрохимических интерфейсов с использованием графеновых электродов

Алина И. Иноземцева^{1,2,3}, Татьяна К. Захарченко², Даниил М. Иткис^{1,3}, Лада В. Яшина^{2,3}

¹ *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва, Россия*

² *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

³ *Московский физико-технический институт (МФТИ, Физтех), Долгопрудный, Россия*
a.inozemtseva@chph.ras.ru

Традиционные электрохимические методы ограничены в возможности прямого наблюдения за химическими превращениями на границе электрод/электролит. Для преодоления этого ограничения предложен подход, основанный на использовании модельных электродов из однослойного графена. Малая толщина графена обеспечивает пропускание рентгеновского излучения и фотоэлектронов, делая возможным прямое наблюдение химических превращений на интерфейсе электрод/электролит с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) в режимах *in situ* и *operando*.

Создание модельных электрохимических ячеек с графеновым электродом потребовало решения ряда сложных технических задач, включая бесследовый перенос графена на различные виды электролитов, обеспечение электрического контакта и стабильности системы в ходе эксперимента. Применение метода РФЭС на синхротронном излучении в режиме *in situ* позволило непосредственно исследовать процессы деградации углеродных электродов в литий-кислородных аккумуляторах. Установлено, что кислородные функциональные группы на поверхности углеродных электродов способствуют их окислению с образованием карбонатов [1], а наличие легирующих атомов азота повышает устойчивость к деградации. С помощью данного подхода также было экспериментально доказано окисление молекул ацетонитрила (растворителя, считавшегося стабильным) в условиях разряда литий-кислородного аккумулятора [2]. Также с использованием синхротронного излучения было проведено прямое исследование электрохимической стабильности твердого литий-проводящего электролита $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. Было экспериментально зафиксировано восстановление Ge^{+4} до металлического Ge на границе с графеном при катодной поляризации и оценена толщина образующегося межфазного слоя [3], что недоступно для стандартных электрохимических методов анализа. Предложенный экспериментальный подход, реализованный на базе ведущих европейских синхротронных центров, открывает новые возможности для *in situ* диагностики широкого класса электрохимических интерфейсов, а полученные фундаментальные данные о механизмах деградации имеют критическое значение для разработки устройств хранения энергии следующего поколения.

Список литературы

- [1] Inozemtseva A. I. et al. On the catalytic and degradative role of oxygen-containing groups on carbon electrode in non-aqueous ORR // Carbon. 2021. Vol. 176. pp. 632-641. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.12.008
- [2] Zakharchenko T. K. et al. Notable Reactivity of Acetonitrile Towards $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{LiO}_2$ Probed by NAP XPS During Li–O₂ Battery Discharge // Topics in Catalysis. 2018. Vol. 61. No. 20. pp. 2114-2122. DOI: 10.1007/s11244-018-1072-5
- [3] Inozemtseva A. I. et al. In Situ XPS Studies of Solid Electrolyte Electroreduction Through Graphene Electrode // Journal of the Electrochemical Society. 2020. Vol. 167. No. 11. p. 110533.

Благодарности

Работа была выполнена при поддержке грантов ФЦП №14.616.21.0007 «Синхротронные и нейтронные исследования интерфейсов в устройствах для электрохимической энергетики» и РНФ № 16-42-01093 «Легированный графен для электрохимической энергетики: влияние электронной структуры на электрокаталитическую активность в редокс-реакциях кислорода».

Формирование функциональных полимерных слоев в электрохимических системах: лабораторные подходы и технологические ограничения

Арсений Ю. Кальнин¹, Олег В. Левин¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
arseniykalinin@gmail.com

Полимерные слои с потенциалзависимой электронной проводимостью обеспечивают внутреннюю защиту литий-ионных аккумуляторов, сохраняя низкое сопротивление при штатной работе и ограничивая ток при выходе за безопасные пределы. Переключение сопротивления обусловлено изменением окислительно-восстановительного состояния полимера.

Поли[Ni(MeOSalen)] — полимер комплекса никеля с лигандом саленового типа — формируют между алюминиевым токосъемником и катодной активной массой электрохимической полимеризацией на графитированной фольге. Свойства покрытий исследуют методами циклической вольтамперометрии, импедансной спектроскопии, микроскопии и послетестового анализа. Контролируемые параметры включают толщину, однородность, межфазное сопротивление и зависимость проводимости от потенциала.

На катодах LiFePO₄ показано увеличение сопротивления более чем в 20 раз при превышении напряжения 4,2 В; при перезаряде до 5 В защитное действие обратимо, а при 6 В слой обеспечивает необратимое отключение ячейки и четырехкратное уменьшение газовыделения [1]. Для NMC532 продемонстрировано сохранение до 90% емкости незащищенных образцов при расширенном диапазоне 2,8–5,0 В, а также ограничение токов при перезаряде и коротком замыкании [2]. Эффективность защиты от внутреннего короткого замыкания подтверждена моделированием и испытанием промышленной пакетной ячейки LiCoO₂ емкостью 3,2 А·ч. Установлено, что результат определяется совместно сопротивлением защитного слоя, проводимостью катодного композита и теплоотводом [3].

Технологические ограничения традиционного электроосаждения связаны с невысокой скоростью формирования покрытия и необходимостью поддержания безводных условий. Альтернативный вариант электрохимического синтеза позволяет получать дисперсию поли[Ni(MeOSalen)] при плотности тока 1 А/см² с выходом 83% и размером частиц около 30 нм [4]. Однако нанесение дисперсии распылением дает менее однородный слой, чем электроосаждение, что увеличивает контактное сопротивление и снижает мощностные характеристики электродов.

Масштабирование технологии требует контроля толщины, сплошности, адгезии и сопротивления покрытия. Защитную эффективность необходимо оценивать совместно с потерями емкости и мощности, учитывая геометрию ячейки, распределение токов и условия теплоотвода.

Список литературы

- [1] Beletskii E. V., Fedorova A. A., Lukyanov D. A. et al. Switchable resistance conducting-polymer layer for Li-ion battery overcharge protection // Journal of Power Sources. 2021. Vol. 490. Art. 229548. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2021.229548.
- [2] Beletskii E. V., Volkov A. I., Alekseeva E. V. et al. Potential-Controlled Switchable-Resistance Polymer Layer for Enhanced Safety of Lithium-Ion Batteries with NMC-Type Cathodes // ACS Applied Energy Materials. 2023. Vol. 6, No. 21. P. 11242–11254. DOI: 10.1021/acsaem.3c02145.
- [3] Vasilkov S. A., Beletskii E. V., Kharisova K. A. et al. Potentiorestrictive polymer layer to protect lithium-ion battery from internal short circuit driven thermal runaway // Journal of Energy Storage. 2026. Vol. 173. Art. 122928. DOI: 10.1016/j.est.2026.122928.
- [4] Beletskii E., Romanovski V., Pinchuk M. et al. Ultra-Fast and Economical Pre-Breakdown Electrochemical Synthesis of Intrinsically Conductive Polymer Suspension for Production of Safe Lithium-Ion Batteries // Energy & Environmental Materials. 2026. Vol. 9, No. 3. Art. e70179. DOI: 10.1002/eem2.70179.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Санкт-Петербургского государственного университета в рамках проекта № 126022017737-2.

Структурная роль лития в многокомпонентных оксидных материалах

Ольга Н. Королёва^{1,2}

¹ *Институт геохимии и аналитической химии имени В. И. Вернадского РАН, Москва, Россия*

² *Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии Уральского отделения Российской академии наук, Миасс, Россия*

olgankoroleva@gmail.com

Для ряда систем стеклообразные материалы характеризуются более высокой ионной проводимостью по сравнению с кристаллическими аналогами благодаря более открытой структуре аморфного состояния. Известно, что стёкла, содержащие несколько различных стеклообразователей, представляют собой перспективный класс материалов для фотоники, а также могут использоваться в качестве твердотельных электролитов для щелочных источников тока. Для получения некристаллических материалов с заданными свойствами необходимо понимание диапазона вариативности их структуры и возможностей управления ею посредством изменения состава и внешних воздействий.

Особый интерес представляет поведение лития в некристаллических материалах, поскольку ранее было показано, что он демонстрирует уникальные свойства [1], способные обеспечить преимущества с точки зрения технологичности и стабильности материалов. Кроме того, некристаллические электролиты представляют фундаментальный интерес благодаря их потенциальному вкладу в понимание механизмов ионной проводимости в твёрдом состоянии [2]. Поиск альтернативных материалов привёл к оксидным системам, характеризующимся незначительным изменением объёма в процессе интеркаляции и деинтеркаляции Li-ионов. Однако проблема их низкой электронной и ионной проводимости до настоящего времени остаётся нерешённой [3].

Исследования оксидных систем, содержащих щелочные катионы, включая литий [4, 5], позволили изучить структурные перестройки, происходящие в материалах при изменении состава. Полученные экспериментальные данные дают возможность оценить однородность стекол, степень их полимеризации, а также особенности проявления полищелочного эффекта, влияющего на физико-химические свойства материалов. С помощью спектроскопических методов было показано, что структурная роль лития в системе определяется высокой силой поля катиона. Теоретические расчёты, в свою очередь, подтвердили, что поведение лития в оксидных стеклах и расплавах существенно отличается от поведения других щелочных металлов.

Список литературы

- [1] Koroleva, O.N., The structure of lithium silicate melts revealed by high-temperature Raman spectroscopy // *Spectroscopy Letters*. 2017. 50(5): p. 257-264. DOI: 10.1080/00387010.2017.1316743
- [2] Grady, Z.A., et al., Emerging Role of Non-Crystalline Electrolytes in Solid-State Battery Research // *Frontiers in Energy Research*. 2020. 8(218). DOI: 10.3389/fenrg.2020.00218
- [3] Young, D., et al., Electronic conductivity in the $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ – $\text{Li}_{7/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ system and variation with state-of-charge as a Li battery anode // *Advanced Energy Materials*. 2013. 3(9): p. 1125-1129. DOI: 10.1002/aenm.201300134
- [4] Koroleva, O., Fedyaeva M., Lepeshkin S., Thermodynamic Modeling of Glass Formation and DFT Calculations of Li_2O – K_2O – SiO_2 Melt Crystallization Within a Unified Structural Model // *Inorganic Chemistry*. 2026. 65, 14, 7613–7627 DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5c05043
- [5] Koroleva, O.N., Ivanova T.N., Raman spectroscopy of the structures of Li_2O – SiO_2 and Li_2O – GeO_2 melts // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2014. 2014(2): p. 140-146. DOI: 10.1134/S0036029514020098

Благодарности

Исследования выполнены при поддержке грантом Российского научного фонда № 25-17-20015, <https://rscf.ru/project/25-17-20015/>.

Литий-кислородные первичные источники тока и аккумуляторы. Современное состояние и перспективы

Олег В. Корчагин, Олег В. Трипачев, Владимир Н. Андреев

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

oleg-kor83@mail.ru

Литий-кислородные (воздушные) первичные источники тока (ЛВИТ) и аккумуляторы (ЛВА) представляют новое поколение литиевых электрогенераторов, превосходящих по теоретической удельной энергии большинство известных химических источников тока. Удельная ёмкость металлического лития составляет 3860 мАч/г, что почти в пять раз выше, чем у цинка, и на 30% выше, чем у алюминия. Несмотря на повышенный интерес к созданию ЛВИТ и ЛВА в последние 10–15 лет, развитие этих накопителей энергии происходит недостаточно активно, что связано с проблемами при разработке ключевых материалов и конструкции источников тока. Целью настоящей работы является обзор современного состояния исследований в области ЛВИТ и ЛВА и анализ перспектив их дальнейшего развития.

При рассмотрении ЛВИТ основное внимание уделено системам на основе водных электролитов и защищенного литиевого анода. Описаны примеры практической реализации таких ЛВИТ с достижением удельной плотности энергии более 800 Втч/кг, проанализированы их достоинства и недостатки, а также трудности при создании ЛВА с использованием тех же электролитов и технических решений. Отмечено, что наиболее перспективными с точки зрения создания перезаряжаемой Li-O₂ системы являются литий-воздушные источники тока с жидкими и твердыми неводными (апротонными) электролитами, при этом в большинстве работ исследуются системы, использующие в качестве окислителя чистый кислород. Рассмотрены реакции восстановления и выделения кислорода, протекающие при разряде и заряде на положительном электроде ЛВА, как основной источник потерь напряжения, лимитирующих характеристики и срок службы аккумулятора. Описаны пути снижения перенапряжений указанных реакций: поиск материалов положительного электрода, обладающих бифункциональной каталитической активностью, а также специализированных добавок в электролит, позволяющих изменить механизм реакций (редокс-медиаторов). При сравнительном анализе лучших характеристик ЛВА, описанных в литературе, отмечено, что к настоящему времени достигнуты величины емкости полного разряда ЛВА, существенно превосходящие типичные характеристики литий-ионных аккумуляторов. Однако при циклировании ЛВА допустимая глубина разряда составляет не более 5–10% от максимальной, а количество циклов, полученных в большинстве работ, не превышает 200–300. Задача повышения этих параметров требует комплексной оптимизации ЛВА, включая поиск материалов для положительного электрода, электролитов, способов защиты металлического лития и совершенствования устройства системы в целом. Отдельной задачей является разработка прочной и легкой конструкции ЛВА, что необходимо для практической реализации главного преимущества этого источника тока – высокой теоретической удельной плотности энергии (3500 Втч/кг). Активный рост количества работ, посвященных созданию ЛВА, с постоянным обновлением достигнутых рекордных параметров емкости и циклируемости позволяет положительно оценивать перспективы решения указанных задач.

Физико-химическое конструирование полимер-силикатных сепараторов

Дарина А. Красилина¹, Екатерина К. Храпова¹, Александр М. Румянцев¹, Глеб В. Ваганов^{1,2},
Вадим Е. Крафт^{1,2}, Андрей А. Красилин¹

¹ *Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия*

² *Филиал Петербургского института ядерной физики имени Б. П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Институт
высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, Россия*

d.a.krasilina@mail.ioffe.ru

На сегодняшний день проблема безопасной работы и высоких эксплуатационных показателей литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) остается актуальной. Одной из причин выхода ЛИА из строя является нарушение целостности пористого сепаратора. Сепаратор разделяет пространство между катодом и анодом, поддерживая при этом значительный уровень переноса ионов лития между ними. Самыми широко используемыми в ЛИА являются полиолефиновые сепараторы, такие как полиэтилен и полипропилен. Широкое распространение они получили благодаря своей низкой стоимости, хорошим механическим свойствам, химической инертности и нетоксичности. Однако, плохие смачиваемость электролитом и термостабильность, низкие пористость и температура плавления данных материалов могут приводить к проблемам безопасности и понижать характеристики аккумулятора в целом. Частично решить данные проблемы можно путем создания функциональных покрытий на поверхности исходного полиолефинового сепаратора или применением новых материалов. В представленной работе рассматриваются указанные подходы, а именно, модификация поверхности полипропиленового сепараторами гидросиликатами, а также развитие сепараторов из нетканых термостойких полимерных материалов на основе ароматических полиимидов.

Гидросиликаты являются перспективными соединениями для улучшения свойств сепараторов в составе покрытия. Они имеют составную структуру из слоя тетраэдров SiO_4 , вершины которых соединены с гидроксидоподобным слоем металл-кислородных октаэдров, которые придают гидрофильную природу гидросиликатам. Разнообразие структуры слоев и вариантов их соединения приводит к разнообразию морфологии. В дополнение к высокой термической стабильности и механическим свойствам, гидросиликаты обладают большой удельной площадью поверхности и развитой пористостью, доступной для ионного транспорта. Таким образом, в представленной работе покрытие пор полипропиленового сепаратора гидросиликатом магния создавало область с высокой смачиваемостью и сильно извилистыми порами, которые сглаживали ионный ток через композитный сепаратор. В свою очередь, эта особенность обеспечивала равномерное распределение ионов Li^+ по поверхности литиевого анода, предотвращая процесс образования литиевых дендритов. Кроме того, композитный сепаратор показал увеличение прочности на разрыв на 30.9 МПа и относительного удлинения при разрыве на 17.1 %.

Полиимид (ПИ) — это хорошо известный конструкционный полимер, который ценится за свою механическую прочность, химическую стабильность и термостойкость. Одним из эффективных способов его получения является электроформование, которое в зависимости от условий проведения позволяет получать образцы различной морфологии. Кроме того, наличие полярных групп в структуре полиимида придает ему гидрофильность, которая должна обеспечивать хорошую смачиваемость его электролитом ЛИА. Действительно, в данной работе было показано, что ПИ материал по сравнению с трехслойным сепаратором из полипропилена и полиэтилена лучше смачивается электролитом и имеет на порядок большее значение ионной проводимости по Li^+ . В результате этого дисковые макеты графит/ LiCoO_2 с полиимидным сепаратором продемонстрировали более высокое значение емкости в течение длительного циклирования высокими токами 2С как при комнатной, так и при пониженной (0 °С) температурах.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Санкт-Петербургского научного фонда и Российского научного фонда [грант № 25-19-20096], <https://rscf.ru/project/25-19-20096/>.

Гигафабрика «ИНЭСИС»: российский производитель литий-ионных аккумуляторов и систем накопления электрической энергии

В.А. Кривченко¹

¹ ООО «ИНЭСИС», г. Москва, Россия

v.krivchenko@inesys-energy.ru

Доклад посвящен проекту ООО «ИНЭСИС» по созданию в Красной Пахре Московской области современного производства литий-ионных аккумуляторов и систем накопления электрической энергии промышленного масштаба. Рассматривается концепция гигафабрики как технологической площадки, объединяющей выпуск аккумуляторных ячеек, модулей, батарейных систем и сопутствующей инфраструктуры. Будут представлены ключевые решения по организации производственных процессов, контролю качества, обеспечению безопасности и локализации критически важных материалов, компонентов и оборудования.

В 2026 году гигафабрика находится на завершающей стадии запуска серийного производства литий-ионных аккумуляторов по отработанным технологическим решениям. Утвержденная продуктовая линейка гигафабрики ИНЭСИС включает призматические литий-ионные аккумуляторы с катодом на основе LFP с удельной энергией порядка 180 Вт·ч/кг для систем накопления энергии, призматические литий-ионные аккумуляторы с катодом на основе NMC с удельной энергией порядка 250 Вт·ч/кг для специального транспорта, а также аккумуляторы пакетного типа на основе системы SiC+C/NMC с удельной энергией более 320 Вт·ч/кг для беспилотных авиационных систем.

Отдельное внимание в докладе уделяется направлениям работы R&D-подразделения по формированию опережающего научно-технологического задела для разработки и последующего промышленного освоения источников тока нового поколения. К таким направлениям относятся технологии производства призматических аккумуляторов с катодом на основе LMFP, технологии создания литий-металлических источников тока, а также технологии создания натрий-ионных аккумуляторов.

Оптимизация многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) для литий-ионных аккумуляторов. Сравнительный анализ коммерческих МУНТ

Владимир Л. Кузнецов¹, Марина В. Лебедева², Сергей В. Чупин²,
Дмитрий В. Юдаев², Сергей И. Мосеенков¹

¹ *Институт Катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

² *Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

kuznet@catalysis.ru

Благодаря своим уникальным свойствам МУНТ являются одним из важных элементов литий-ионных аккумуляторов [1]. Это обуславливает быстрый рост объёмов их мирового производства. Структурные и физико-химические свойства МУНТ: диаметр, длина, морфология, толщина стенок, дефектность, наличие примесей, состав поверхности в значительной степени определяются условиями их получения (типом катализатора, условиями синтеза, используемым сырьём) и пост-обработок и могут варьироваться в широких пределах. Свойства индивидуальных МУНТ и их морфология, в конечном счете, определяют их электропроводность, диспергируемость в электролитах, протекание реакций на границе с твердым электролитом и другими компонентами электродов и аккумуляторов.

В докладе представлено сравнительное исследование структурных и физико-химических характеристик ряда коммерческих нанотрубок производства LG Chem, CNano, Nanosyl, Института катализа СО РАН (ИК) и др. В качестве методов контроля и охарактеризования нанотрубок были использованы просвечивающая электронная микроскопия в сочетании с энергодисперсионной спектроскопией, растровая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния, низкотемпературная адсорбция азота, гелиевой пикнометрии и др. Изучено влияние добавок МУНТ различных производителей (LG Chem, CNano, ИК) на изменение удельной ёмкости катодов литий-ионных аккумуляторов на основе смешанных оксидов лития-никеля-марганца-кобальта с высоким содержанием никеля (NMC, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$), при работе на высоких токах заряда-разряда и при циклировании. Особое внимание уделено влиянию длины УНТ в электродной суспензии на стабилизацию катодного активного материала (КАМ). Длину нанотрубок варьировали путём контролируемого укорочения одного типа МУНТ при прочих равных условиях состава и обработки суспензии. Проанализирована зависимость сохранности удельной ёмкости катодов от концентрации МУНТ и их морфологических характеристик. Так, введение нанотрубок существенно повышает сохранение ёмкости катодных материалов при высоких токах заряда-разряда, причём увеличение их концентрации и оптимальный диапазон длины в суспензии усиливают данный эффект. Установлено, что длина УНТ является важным параметром, определяющим степень стабилизации КАМ и эффективность формирования проводящей сети, что продемонстрировано на серии образцов, полученных контролируемым укорочением одного типа МУНТ. Использование МУНТ ИК позволяет достичь характеристик, сопоставимых с использованием коммерческих МУНТ Lg Chem и Cnano, что подтверждает перспективность целенаправленного подбора морфологии углеродных нанотрубок для модификации катодных материалов литий-ионных аккумуляторов и создаёт основу для дальнейшего расширения исследований на различные катодные системы.

Список литературы

- [1] Zhen Tong, Chao Lv, Guo-Dong Bai, Zu-Wei Yin, Yao Zhou, Jun-Tao Li, A review on applications and challenges of carbon nanotubes in lithium-ion battery // Carbon Energy. 2025;7:e643. DOI: 10.1002/cey2.643

Благодарности

«Исследование выполнено при финансовой поддержке Фонда НТИ в рамках Договора № 70-2025-000715 от 21 мая 2025 г».

Открывая секреты электролитов: комбинированный подход на основе спектроскопических методов анализа

Ирина В. Кутовая¹, Ольга И. Шматова¹

¹ Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

I.Kutovaya@skoltech.ru

В современной электрохимии обратный инжиниринг в руках ученых является важнейшим инструментом для изучения и совершенствования существующих аккумуляторных технологий. [1] В то время как методы анализа катодных и анодных материалов хорошо отработаны и стандартизированы, определение состава электролита и путей его деградации остаётся сложной и недостаточно изученной задачей. [2] Это обусловлено высокой многокомпонентностью электролитов, отсутствием универсальных подходов к их анализу и нежеланием производителей раскрывать полную информацию о составе. Определение состава электролита критически важно для научных и прикладных задач, поскольку именно он во многом определяет электрохимические свойства аккумулятора, такие как проводимость, стабильность и кинетику заряда-разряда. Отсутствие данных о составе электролита создаёт пробел в понимании взаимосвязи между его компонентами и функциональными характеристиками, что затрудняет разработку новых, более эффективных и безопасных систем.

Мы предлагаем систематизированный алгоритм обратного инжиниринга, основанный на комбинации ЯМР-спектроскопии (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P), DOSY ЯМР. Метод позволяет идентифицировать растворители, соли, добавки и продукты их разложения даже в многокомпонентных системах. На примере литий- и натрий-ионных аккумуляторов коммерческого и лабораторного образцов мы демонстрируем, как последовательное применение этих методов разрешает перекрывающиеся сигналы, выявляет минорные компоненты (например, FEC, VC, PS) и количественно оценивает их содержание. Алгоритм учитывает возможные артефакты (например, разложение при хранении или в ходе формировочных циклов) и включает этапы валидации через приготовление модельных электролитов. Предложенный подход ускоряет обратный инжиниринг и может быть адаптирован для других типов аккумуляторов, обеспечивая прозрачность составов для научно-технического сообщества.

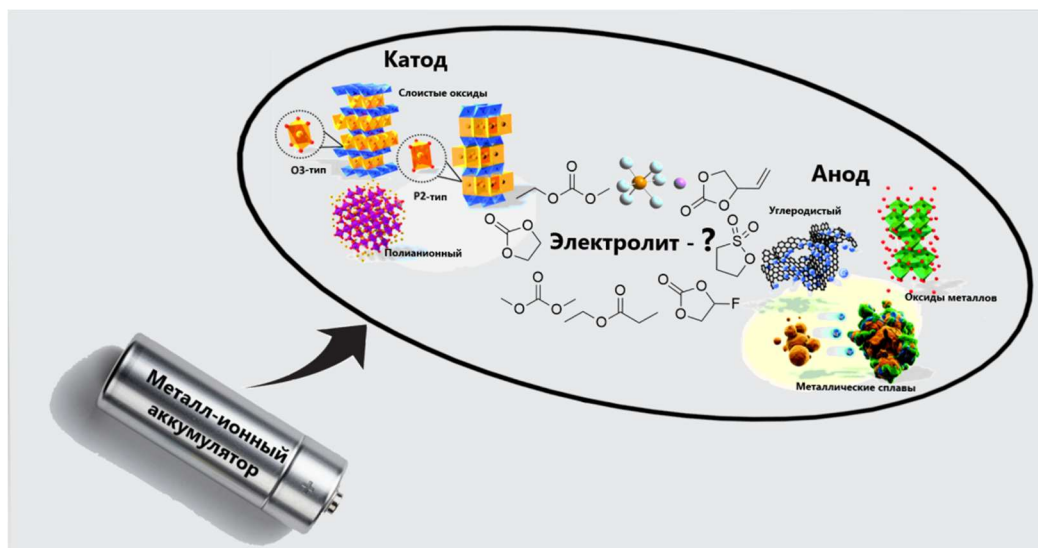


Рисунок 1. Структура металл-ионного аккумулятора.

Список литературы

- [1] Stock S. и др. Cell teardown and characterization of an automotive prismatic LFP battery// *Electrochimica Acta*, 2023, T. 471. С. 143341. DOI:10.1016/j.electacta.2023.143341.

- [2] Maddar F. M. и др. Monitoring Changes in Electrolyte Composition of Commercial Li-Ion Cells after Cycling using NMR Spectroscopy and Differential Thermal Analysis // Journal of The Electrochemical Society. 2023. Т. 170. №3. С. 030522. DOI:10.1149/1945-7111/acc365.

Опыт внедрения в АО «Сатурн» отечественных материалов для изготовления ЛИА

Елена В. Ланина^{1,2}, Андрей В. Пачуев¹, Екатерина А. Яхина¹, Виктор П. Кулыга¹,
Андрей В. Бакал¹, Сергей Д. Лихоносов¹

¹ АО «Сатурн», Краснодар, Россия

² ФГУБ «Кубанский государственный университет», Краснодар, Россия

lanina@saturn-kuban.ru

С момента первой квалификации в 2008 году отечественной ЛИАБ, производства АО «Сатурн», на основе электрохимической системы (ЭС) LiCoO_2 (LCO) – графит предприятие реализует политику долгосрочного партнерства в вопросах применения отечественных материалов ЭС. За этот период были успешно квалифицированы отечественные материалы: LCO и электролит. Несмотря на успех LCO, благодаря его высоким значениям плотности энергии, рабочего напряжения и стабильности при циклировании, в современных электрохимических системах ЛИА его все чаще заменяют на более энергетически емкий литий-никель-марганцево-кобальтовый оксид (NMC). Отвечая современным тенденциям развития ЭС, на предприятии проводятся работы по разработке перспективных ЭС с использованием NMC отечественного производства.

Активно ведутся работы по квалификации отечественных графитов как природных, так и искусственных. Особое внимание уделяется морфологии частиц графита, ввиду уникальных технологических решений АО «Сатурн» при изготовлении электродов для ЛИАБ. АО «Сатурн» не перестает расширять области сотрудничества и в области современных электролитных систем отечественной разработки. Таким образом, за последние 2 года на предприятии проведена предварительная квалификация по трем материалам отечественной локализации: NMC, природного графита и электролита с высокой степенью чистоты.

В качестве объектов испытаний использовались аккумуляторы INP5/70/82, на которых проведены ресурсные испытания в объеме типовых испытаний, «сверхускоренные» ресурсные испытания, а также ускоренные испытания на сохраняемость. В дальнейшем полученные энергетические и ресурсные характеристики ЭС используются как базовые для большеразмерных аккумуляторов промышленного форм-фактора.

Результаты проведения ресурсных испытаний аккумуляторов INP5/70/82 с использованием отечественного NMC позволили получить удельные энергетические характеристики на 10% превышающие характеристики аккумуляторов с LCO. Отечественный природный графит также имеет высокий циклический ресурс в режимах «сверхускоренных» ресурсных испытаниях, но имеет на 4–6% эффективность первого цикла ниже, чем с используемым штатным графитом. В процессе проведения испытаний была определена причина заниженных значений эффективности первого цикла и направлены рекомендации производителю материала. Аккумуляторы с электролитом высокой степени чистоты отечественного производства имеют ход деградации энергии разряда аккумуляторов в режимах ресурсных испытаний не уступающий ходу деградации штатных аккумуляторов.

Электрохимическое литирование MAX фазы Ti_3AlC_2

Галина В. Ли, Алеся В. Парфеньева, Екатерина В. Астрова,
Екатерина К. Храпова, Александр М. Румянцев

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

GalyaFedulova@mail.ioffe.ru

Слоистые соединения с общей формулой $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ ($n=1-4$), так называемые MAX фазы, при добавлении в состав электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов приводят к одновременному возрастанию электронной и ионной проводимости [1]. При этом увеличивается циклическое время жизни электрода и повышается его емкость на больших скоростях. Впервые способность MAX фаз состава Ti_2SC и Ti_3SiC_2 обратимо внедрять литий было обнаружено в работе [2]. О электрохимических свойствах MAX фазы Ti_3AlC_2 мало, что известно. Целью настоящего исследования явилось изучение свойств электродов, образованных MAX фазой Ti_3AlC_2 как таковой и их изменения при циклировании.

Исследования проводились в двухэлектродных дисковых ячейках CR2032 с литиевым противэлектродом методами гальваностатических испытаний, ЦВА и спектральной импедансометрии. Электроды изготавливались с помощью намазной технологии с PVDF связующим. В качестве электролита использовался JCL-051 (Китай), представляющий собой 1M раствор LiPF_6 в смеси EC/DEC/EMC = 1:1:1. Контроль структуры и состава проводился с помощью методов XRD, EDX и электронной микроскопии.

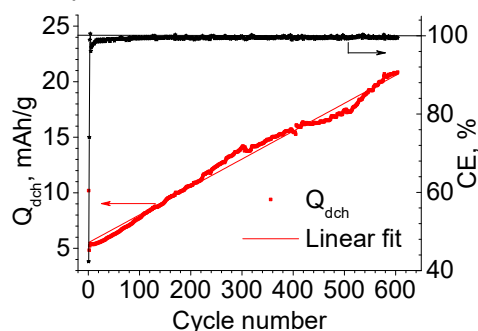


Рисунок 1. Зависимость разрядной емкости и кулоновской эффективности от номера цикла для электрода из MAX фазы.

Изучавшаяся MAX фаза обладает способностью обратимо внедрять литий, хотя и в небольшом количестве. Особенностью ее поведения является рост емкости с каждым последующим циклом. Циклирование сопровождается исчезновением с увеличением числа циклов пиков на ЦВА, что свидетельствует об активации псевдоемкостного поведения. С помощью импедансометрии установлено, что с каждым циклом происходит уменьшение сопротивления переноса заряда (больше чем на порядок к 1000 циклу). Коэффициент диффузии Li в MAX фазе $D \approx 1 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{сек}$. Рентгенофазовый анализ электрода показывает, что кристаллическая структура MAX-фазы сохраняется на протяжении всего циклирования и образования новых фаз не обнаруживается. Распределение областей когерентного рассеяния для рефлексов 002 и 008 указывает на появление дефектов вдоль оси c .

MAX фаза Ti_3AlC_2 обладает более низкой емкостью по сравнению с другими изученными MAX фазами, однако не является балластом, а активной составляющей композитов.

Список литературы

- [1] Wu C., Guo R., Cai G., et al. Ti_3SiC_2 modified $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode materials with simultaneous improvement of electronic and ionic conductivities for lithium-ion batteries // *Journal of Power Sources*. 2016. V. 306, p. 779-790. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.12.084
- [2] Xu J., Zhao M.-Q., Wang Y., et al. Demonstration of Li-Ion Capacity of MAX Phases // *ACS Energy Lett.* 2016, V.1, p. 1094-1099. DOI: 10.1021/acsenenergylett.6b00488

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект № FFUG-2024-0017).

Динамика трещинообразования в катоде NMC на первых циклах

Сергей Ю. Лучкин, Егор М. Пажетнов, Мария А. Кирсанова, Иван А. Моисеев

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

s.luchkin@skoltech.ru

Растрескивание вторичных частиц катодов NMC относится к ключевым факторам деградации литий-ионных аккумуляторов и определяется совокупностью факторов, среди которых основными являются анизотропная деформация первичных кристаллитов при фазовом переходе $H2-H3$, взаимная ориентации первичных частиц, а также состав и химическая агрессивность электролита. Несмотря на большой объём накопленных экспериментальных данных, данные о кинетике зарождения и распространения трещин в реальном времени в жидком электролите, скоррелированные с кристаллографической ориентацией первичных частиц, остаются крайне ограниченными ввиду сложности наблюдения этого процесса в реальном времени с высоким разрешением.

В настоящей работе представлен комплексный подход, объединяющий три взаимодополняющих метода на одних и тех же частицах. На поперечных шлифах катодного электрода методом дифракции обратно рассеянных электронов реконструирована кристаллографическая ориентация первичных частиц внутри отдельных вторичных агломератов. Затем те же частицы измерялись методом *in-situ* атомно-силовой микроскопии в жидком электролите в ходе первого заряд-разрядного цикла, что позволило в режиме реального времени отслеживать зарождение и рост микротрещин. Систематически варьировались два параметра: концентрация пропиленкарбоната в электролите и скорость циклирования. После электрохимического циклирования из выбранной частицы сфокусированным ионным пучком была вырезана ламель, которая была исследована методом просвечивающей растровой электронной микроскопии для анализа структуры границ зёрен и микротрещин.

Полученные результаты указывают на хемомеханическую природу процесса трещинообразования и позволяют установить зависимость кинетики трещинообразования от состава электролита и скорости циклирования.

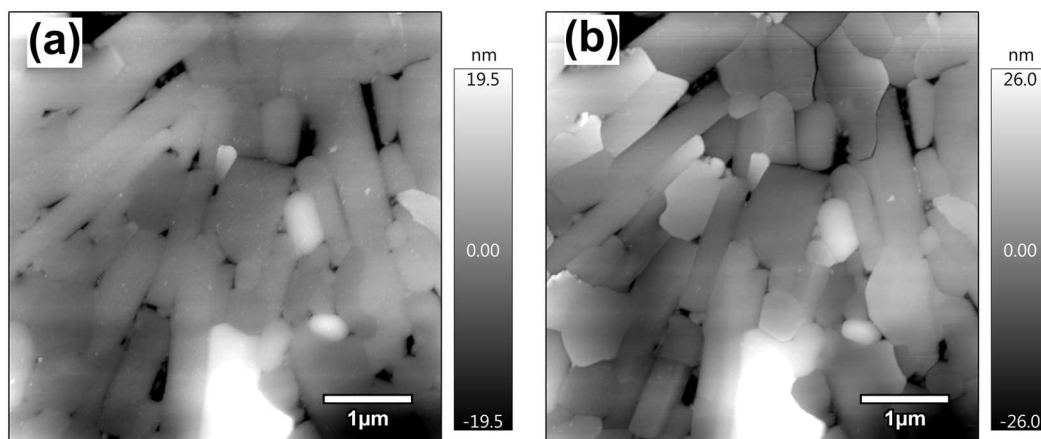


Рисунок 1. Топография сечения поверхности частицы NMC в процессе циклирования: (а) без трещин, (б) после растрескивания.

Список литературы

- [1] Suyeon Lee, Gawon Song, Byunghyun Yun, Taehun Kim, Seung Hyun Choi, Hanseul Kim, Sung Wook Doo, Kyu Tae Lee, Revealing the Nanoscopic Corrosive Degradation Mechanism of Nickel-Rich Layered Oxide Cathodes at Low State-of-Charge Levels: Corrosion Cracking and Pitting // ACS Nano 2024, 18, 15, 10566–10581. DOI: 10.1021/acsnano.4c00202.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 23-73-30003.

Биовыщелачивание лития из сподумена двумя культурами черного аспергилла

Антон З. Миндубаев¹, Святослав В. Клементьев², Михаил Ю. Сидоров³,
Дмитрий П. Малахов⁴, Алевтина Н. Гостева⁵

¹ Федеральный исследовательский центр Казанского научного центра РАН, Казань, Россия

² Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

³ Геологический институт ГИ КНЦ РАН, Апатиты, Россия

⁴ Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра Российской академии наук, Казань, Россия

⁵ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

mindubaev-az@yandex.ru

Одним из важных применений биоготехнологических разработок является биовыщелачивание – извлечение элементов из руд при помощи микроорганизмов. Исследуются экстремотолерантные культуры гриба *Aspergillus niger* AM1 BKM F-4815D и AM2 BKM F-4816D. *A. niger* F-4815D выделен в 2014 г. из емкости с кусковым белым фосфором, хранящимся под водой. Он способен обезвреживать белый и красный фосфор, окисляя его до фосфата, метаболизировать соединения фосфора и растворять нерастворимые фосфаты, включая трикальцийфосфат.

A. niger F-4816D — дочерний штамм, возникший в 2016 г. при культивировании F-4815D. В 2018 г. оба штамма задепонированы во Всероссийской коллекции микроорганизмов. Филогенетическое дерево показало, что они относятся к кластеру внутри вида, специализирующемуся на солюбилизации фосфатных минералов [1]. Это обусловило применение штаммов для выборочного биовыщелачивания элементов из минералов. Для биовыщелачивания лития культуры грибов солюбилизаторов фосфата применены впервые. Сравнивали эффективность биовыщелачивания в полноценной культуральной среде и в среде без источников фосфора. Предполагалось, что при дефиците фосфора грибы будут интенсивнее растворять минерал, извлекая микропримеси фосфатов и переводя литий в водорастворимую форму.

ИК-спектры минерала соответствуют литературным данным для сподумена [2]. Проведенный рентгенофлуоресцентный анализ минерала показал наличие 0.013404 % фосфора (в пересчете на оксид P_2O_5) в его составе. Минерал не прокаливали перед экспериментом.

Рост аспергиллов наблюдался во всех вариантах культуральных сред, но в полноценной среде с источником фосфора был намного интенсивнее. Предположение о загрязнении культуральной среды фосфатами не подтвердилось: среда без источников фосфора содержит всего 0.96 ± 0.13 мг фосфат-ионов/дм³, т.е. на уровне погрешности. Значит, основным источником фосфата для роста служил минерал. Через 14 суток культивирования культуры достигли стадии воздушного мицелия и сформировали споры.

Литий в биомассе грибов и культуральной среде определяли методом пламенно-эмиссионной спектроскопии [3]. Штаммы *A. niger* F-4815D и F-4816D извлекали литий в виде ионов Li^+ из минерала сподумена Колмозёрского месторождения (Мурманская область). Основное количество извлеченного элемента накапливалось в биомассе грибов. Влияние фосфатной подкормки оказалось противоречивым. Рост в среде без фосфатов повышал экстракцию лития в случае *A. niger* F-4816D, но для *A. niger* F-4815D наблюдалась обратная зависимость. Возможно, дочерний штамм F-4816D имеет более выраженные адаптации к дефициту фосфора и более эффективно извлекает его из минералов по сравнению с F-4815D.

Биовыщелачивание действительно является потенциальным методом добычи лития. Штаммы *Aspergillus niger* AM1 BKM F-4815D и AM2 BKM F-4816D перспективны для биовыщелачивания минералов и концентратов.

Список литературы

- [1] Mindubaev A. Z. et al. Biological degradation of yellow (white) phosphorus, a compound of first class hazard // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 66, no. 8. P. 1239–1244. DOI: 10.1134/S0036023621080155.
- [2] Chukanov N. V., Chervonnyi A. D. Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds. Springer, 2016. 1109 p.
- [3] Кудрявцев А. Г., Сучков А. Б. Количественный химический анализ вод: методика измерений массовых концентраций натрия, калия, лития, стронция методом пламенно-эмиссионной спектроскопии. ПНД Ф 14.1:2:4.138–98. М.: ФЦАО, 2017. 22 с.

Synthesis of anode materials based on germanium compounds from highly soluble germanium oxide (HSGO)

Alexey A. Mikhaylov¹, Dmitry Grishanov², Ovadia Lev², Petr V. Prikhodchenko¹

¹ Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

² The Casali Center of Applied Chemistry, The Institute of Chemistry, The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem, Israel

mikhaylov.alex.chem@gmail.com

Germanium compounds are widely used in microelectronics, optics, solar cells, and sensors. However, their high cost often necessitates the development of methods with high, near-quantitative yields with respect to germanium. This requires new, convenient germanium precursors with higher reactivity and better water solubility compared to known compounds. Crystalline ammonium peroxogermanate, $(\text{NH}_4)_6[\text{Ge}_6(\mu\text{-OO})_6(\mu\text{-O})_6(\text{OH})_6]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, has been proposed as a precursor for the synthesis of a highly soluble form of germanium oxide. Thermal decomposition of this compound at 300 °C for 10 minutes yields amorphous GeO_2 with a water solubility of 100 g/L, which is more than 20 times higher than that of conventional amorphous GeO_2 . Such a solution can be used for reactions with both basic and acidic reagents, producing a wide range of salts, including germanium sulfide, germanium hydrogen phosphate, and potassium germanate. In the absence of acid or base, hexagonal germanium oxide precipitates from the aqueous GeO_2 solution [1]. This approach allows precise control over the amount of germanium introduced into the system, enabling the synthesis of composite materials based on germanium compounds with tailored compositions. In particular, materials based on germanium oxide, sulfide, nitride, phosphide, and reduced germanium oxide with varying active phase content have been synthesized. The applicability of these materials as anodes for lithium- and sodium-ion batteries has been demonstrated [2–4]. Specific electrochemical capacities comparable to theoretical values (calculated based on germanium content) were achieved at 100 mA g⁻¹ (i.e., 2595 vs. 2465 mAh g⁻¹ for Ge_3N_4 and 1790 vs. 1850 mAh g⁻¹ for GeP) [2]. An anode based on GeS_2 -rGO exhibited exceptional stability over 1000 cycles, with charge capacities exceeding 1220 and 870 mAh g⁻¹ at current densities of 2 and 5 A g⁻¹, respectively.

References

- [1] Grishanov D.A., Churakov A.V., Medvedev A.G., Mikhaylov A.A., Lev O., Prikhodchenko P.V. Crystalline Ammonium Peroxogermanate as a Waste-Free, Fully Recyclable Versatile Precursor for Germanium Compounds // *Inorganic Chemistry*. 2019. Vol. 58, P. 1905–1911. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b02747.
- [2] Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Grishanov D.A., Fazliev T.M., Chernyshev V., Mel'nik E.A., Tripol'skaya T.A., Lev O., Prikhodchenko P.V. Electrochemical Behavior of Reduced Graphene Oxide Supported Germanium Oxide, Germanium Nitride, and Germanium Phosphide as Lithium-Ion Battery Anodes Obtained from Highly Soluble Germanium Oxide // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. Vol. 24, P. 6860. DOI: 10.3390/ijms24076860.
- [3] Grishanov D.A., Nikolaev V.A., Gun J., Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Prikhodchenko P.V., Lev O. Enhanced charge capacity and stability of Germanium(IV) Sulfide-Based anodes through Triton X100-Assisted synthesis and polysulfide shuttle mitigation // *J. Colloid Interface Sci.* 2024, Vol. 660, P. 780. DOI: 10.1016/j.jcis.2024.01.096.
- [4] Grishanova P., Prikhodchenko P.V., Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Grishanov D.A., Lev O. Evaluation of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene-supported germanium sulfide as sodium-ion battery anodes: A comparison with reduced graphene oxide supports. *J. Colloid Interface Sci.* 2025, Vol. 700, P. 138334-4295. DOI: 10.1016/j.jcis.2025.138334

Acknowledgements

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant no. 22-13-00426-П, <https://rscf.ru/en/project/22-13-00426/>).

Development of Latex Binders with Functional Carboxylic Groups for Si-Containing Anodes in Lithium-Ion Batteries

Sofia M. Morozova¹, Michael S. Golovin¹, Valeria P. Zakharchenkova¹, Shakhboz Isokzhanov¹, Olesya M. Karakulina¹, Valerii V. Krivetskii¹

¹ Moscow Institute of Physics and Technology, National Research Institute, Dolgoprudny, Russia
sofiionova@yandex.ru

Because of its extremely high theoretical storage capacity (4200 mAh/g), silicon (Si) is a viable anode material for lithium-ion batteries (LIBs) [1]. However, volume change of such anode during lithiation/delithiation processes, reduce their cycling stability and delays its commercialization in LIBs. Polymeric binders play a key role in preventing Si anodes pulverization and delamination by affecting their cycling stability, although they occupy a small portion of the electrodes [1,2]. The requirements for polymer binders include the presence of a functional OH or COOH group for coordination with silicon particles, elasticity, as well as compatibility with the aqueous technology of obtaining an anode mass. In this work, we have focused on polymer binders in the form of latexes.

A series of latexes based on different ratios of butyl acrylate (BuA) and acrylic acid (AA) (Fig. 1a) was obtained and compared with commercial binder BA290S3 and SBR (styrene butadiene rubber). The average hydrodynamic diameter of particles in obtained latexes was from 600 to 1000 nm depending on BuA/AA ratio, while for commercial samples particle diameter was 1300±250 nm for BA290S3 and 136±17 nm for SBR. Zeta-potential were in range -30 to -15 mV for obtained latexes, -15 mV for BA290S3 and -3.5 mV for SBR samples. Using obtained latexes viscous anode masses (1–7 wt% of polymer binder) with active silicon-containing material DXB-8 were obtained and thin anode layers were prepared. A special feature of latex-based anodes (obtained and SBR) was their flexibility (there was no cracking during bending, while BA290S3-based anodes cracked during bending (Fig. 1b,c). Testing of anode with polymer binders in half-electrochemical cells Li-SiC(DXB-8) showed a capacity of up to 653 mAh/g for obtained latexes, 656 mAh/g for commercial binder BA290S3 and 648 mAh/g for SBR, which corresponds to the declared capacity of a commercial silicon-containing material (Fig. 1d). Next, obtained anodes with polymer binder were tested in electrochemical cell NMC811-SiC(DXB-8) for 50 cycles at r.t. and C-rate 0.1. For both commercial materials capacity retention was 97% after 50 cycles, while for synthesized samples capacity retention depends on presence of AA in binder and varied from 67% (absence of AA) to 97% (up to 20% AA).

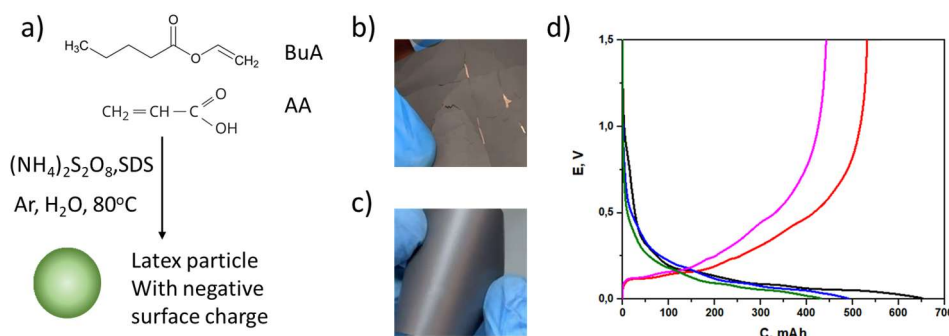


Figure 1. a) Scheme of latex synthesis; b)-c) Appearance of anode with polymer binder after bending: b) BA290S3 binder, c) latex binder; d) Electrochemical parameters of anode with latex polymer binder in electrochemical cells Li-SiC(DXB-8)

References

- [1] Ramdhiny, M. N., & Jeon, J. W. Design of multifunctional polymeric binders in silicon anodes for lithium-ion batteries // Carbon Energy, 2024, Vol. 6, 4, P. e356. DOI:10.1002/cey2.356.
- [2] Jolley, M. J., Pathan, T. S., Wemyss, A. M., Prokes, I., Moharana, S., Wan, C., & Loveridge, M. J. Development and application of a poly (acrylic acid)-grafted styrene-butadiene rubber as a binder system for silicon-graphite anodes in Li-ion batteries // ACS Applied Energy Materials, 2022, Vol. 6, 1, P. 496-507.

Acknowledgements

This work was financially supported by RSF and Metalion JSC grant No. 25-93-28008.

От сырья к батарее - практические вызовы локализации производства литий-ионных аккумуляторов и инженерные решения компании НЭТЕР

Булат Р. Мубаракшин, Сергей А. Абралава, Марат Ф. Файзрахманов, Рамиль Р. Мингазов

Компания НЭТЕР, Казань, Россия

dirtech@neter.pro

Российское производство литий-ионных аккумуляторов развивается в условиях высокой зависимости от импортного сырья (активные материалы, электролит, сепаратор), строгих требований локализации и роста спроса на безопасность и воспроизводимость. В 2026 г. доля отечественных батарей на мировом рынке составляет менее 0,2%, что делает критически важными инженерные решения по управлению вариабельностью сырья и технологической независимости процессов [1]. Основная цель работы — представить практический опыт промышленного производства анода и катода, решения по обеспечению воспроизводимости электродного процесса и системной безопасности батарей на примере компании НЭТЕР.

Сырьевая зависимость сегодня звучит как инженерный вызов. Импортные активные материалы, электролит и сепаратор требуют адаптации технологических режимов нанесения, сушки, каландрирования под реальные параметры партий. Ключевые контролируемые параметры: адгезия покрытия, остаточная влажность, пористость, равномерность толщины [2]. Перед промышленниками стоит задача воспроизводимости электродного процесса. Переход от лабораторных рецептов к серийному производству требует управления разбросом свойств сырья (20–30% по удельной поверхности, размеру частиц). Решение: высокая квалификация поставщиков, унификация составов паст, автоматизированный входной контроль [3]. Необходимо также рассматривать безопасность как системную компетенцию. Конструктивная защита батареи реализуется через подбор химии (LFP/NMC), алгоритмы BMS, тепловой менеджмент и учет требований ДОПОГ. Особое внимание уделяется стабильности сепаратора и электролита [4].

Рассмотрены этапы технологической локализации. Этап 1: локализация электродного производства и сборки; этап 2: обеспечение импортонезависимости BMS и корпусирование; этап 3: расширение контроля над материальной базой. Компания НЭТЕР успешно реализует первый и второй этапы, создавая добавленную стоимость через инженерию батарейных систем. В ближайшей перспективе виден уверенный рост доли LFP в массовых применениях за счет повышенной безопасности и увеличенного ресурса, развитие кремнийсодержащих анодов (+20–40% плотности энергии при повышенных технологических рисках). При этом ужесточаются требования к переработке аккумуляторов [5].

Компания НЭТЕР сегодня дает практический результат: производство литий-ионных аккумуляторов и батарей различной конфигурации с кастомизацией под требования заказчика. Предприятие контролирует критические стадии — от электродного процесса до системной интеграции BMS, обеспечивая воспроизводимость характеристик и безопасность эксплуатации.

Конкурентоспособность российского производства литий-ионных систем определяется способностью управлять полной цепочкой преобразования — от вариабельного импортного сырья до надежной батарейной системы. Компания НЭТЕР демонстрирует реалистичный путь поэтапной локализации через усиление инженерных компетенций.

Список литературы

- [1] Проблемы развития литий-ионных аккумуляторов в мире и России. Энергетика СГУ, 2023. URL: <https://energetica.sgu.ru/ru/articles/problemy-razvitiya-litij-ionnyh-akkumulyatorov-v-mire-i-rossii>
- [2] Анодные материалы для литий-ионных аккумуляторов. OhmLiberscience, 2024. URL: <https://ohmliberscience.ru/resursy/baza-znanij/986-anodnye-materialy-dlya-litij-ionnykh-akkumulyatorov>
- [3] Обзор производителей Li-Ion аккумуляторов в России. VoltsBattery, 2025. URL: <https://voltsbattery.ru/statii/proizvoditeli-li-ion-akkumulyatorov-v-rossii>
- [4] Перевозка литиевых аккумуляторов по ДОПОГ 2026. Переоборудование ТС, 2026. URL: <https://pereoborudovanie-ts.ru/poleznaya-informaciya/tpost/m0c5p30ga1-dopog-dlya-perevozki-litii-ionnih-akkumu>

- [5] LFP vs NMC: сравнение в тяговой отрасли. Advanced Energy, 2026. URL: <https://advanced-energy.ru/news/lfp-vs-nmc-bitva-khimiy-sravnenie-lfp-i-nmc-v-tyagovoy-otrasli-kommercheskom-transporte-i-sistem>

Химическое релитирование как метод восстановления ёмкости слоистых катодных материалов литий-ионных аккумуляторов

Вера С. Неудачина^{1,2}, Евгения М. Пономарева^{1,3}, Максим А. Сиротин^{1,2}, Михаил А. Зайцев^{1,4}, Михаил А. Мамонтов^{1,3}, Сергей М. Кузовчиков^{1,4}, Алина И. Иноземцева^{1,4}, Даниил М. Иткис^{1,4}

¹ *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН, Москва, Россия*

² *Химический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

³ *Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

⁴ *Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия*

v.neudachina@chph.ras.ru

В связи с постоянно растущим объемом производства и использования литий-ионных аккумуляторов в различных сферах экономики в последние годы всё более актуальным становится вопрос их переработки. Классический подход к решению данной задачи включает в себя методики на основе гидро- и пирометаллургических технологий, которые являются достаточно трудозатратными и энергоёмкими. В настоящее время активно развиваются альтернативные подходы к решению проблемы деградации аккумуляторов, такие как их вторичное использование (second life), позволяющие продолжить использование аккумуляторов после достижения конца первоначального срока службы при деградации ёмкости до 75–80% от первоначального значения, и прямое восстановление ёмкости (direct regeneration) катодных материалов аккумуляторов без необходимости их переработки на отдельные элементы или соединения [1-2]. Химическое релитирование активно рассматривается в научной литературе как один из возможных подходов к прямому восстановлению ёмкости катодных материалов. Данный метод в основном широко апробируется для материалов на основе LFP, в то время как для слоистых оксидов (прежде всего, NMC) возможности его использования изучены недостаточно [3].

В докладе рассматриваются перспективы метода химического релитирования для восстановления утраченной ёмкости катодных материалов типа NMC, их преимущества и ограничения. Экспериментально исследована возможность использования соединений различных классов (полиароматических комплексов лития, литиевых соединений хинонового ряда с различными заместителями, других восстановителей в сочетании с источником лития) для решения задачи восстановления ёмкости без отделения катодного материала от металлической подложки. Продемонстрировано влияние электрохимических свойств и растворимости восстановителей, механизма деградации катодного материала (потери запасов лития (LLI) и потери активного материала (LAM)), а также иных факторов на эффективность восстановления ёмкости при помощи химического релитирования.

Список литературы

- [1] Liang T., Chen Y., Xu J., Jin Y. Sustainable Direct Recycling of Spent Lithium-Ion www.batteries-supercaps.org Batteries: Closed-Loop Regeneration and AI-Optimized Systems Toward Next-Generation Battery Circular Economy // Batteries & Supercaps. 2025. V. 00. P. e202500536. DOI: <https://doi.org/10.1002/batt.202500536>
- [2] Chen S., Wu G., Jiang H., Wang J., Chen T., Han C., Wang W., Yang R., Zhao J., Tang Z., Gong X., Li C., Zhu M., Zhang K., Xu Y., Wang Y., Hu Z., Chen P., Wang B., Zhang K., Xia Y., Peng H., Gao Y. External Li supply reshapes Li deficiency and lifetime limit of batteries. // Nature. 2025. V. 638. P. 676–683. DOI: 10.1038/s41586-024-08465-y
- [3] Kim S., Shin U., Yoon H.J., Yoon S.-A., Song J., Ma J., Woo J.-J., Nam K.-W., Seo D.-H., Ryu W.-H. Unraveling Redox Mediator-Assisted Chemical Relithiation Mechanism for Direct Recycling of Spent Ni-Rich Layered Cathode Materials. // Adv. Sci. 2025. V. 2417094. DOI:10.1002/adv.202417094

Влияние микроструктуры кремниевых композитов на электрохимическую и механическую стабильность анодов литий-ионных аккумуляторов

Алла А. Пустовалова, Аделина А. Засыпкина, Алексей И. Недолужко, Артём М. Абакумов

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

a.pustovalova@skoltech.ru

Разработка кремнийсодержащих композитов представляет собой перспективное направление развития анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) следующего поколения. Кремний, обладающий высокой теоретической удельной ёмкостью — $3579 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ (с образованием интерметаллической фазы $\text{Li}_{14}\text{Si}_5$ при нормальных условиях), может стать альтернативой для замены графита ($372 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) в ЛИА с повышенной энергоёмкостью. Несмотря на преимущества кремния, его практическое применение в электродах ограничено рядом факторов, прежде всего существенным объёмным расширением и сжатием в процессе литирования/делитирования, которое сопровождается возникновением внутренних напряжений, приводящих к растрескиванию частиц, потере электрического контакта и непрерывному разрушению слоя твёрдого электролитного интерфейса (ТЭИ). Перечисленные изменения, в свою очередь, приводят к быстрой деградации материала и снижению механической стабильности электрода. В связи с этим, в последнее время фокус исследований сместился к разработке кремнийсодержащих композитов, имеющих более сложную структурную организацию.

Среди коммерчески доступных типов кремнийсодержащих композитов наибольший практический интерес вызывают кремний-углерод (Si/C) и нестехиометрический оксид кремния, допированный магнием (Mg-SiO_x). Эти два типа кремнийсодержащих композитов объединяет общая концепция подавления объёмного расширения, включающая инкапсуляцию наночастиц кремния в электрохимически неактивную матрицу. В Si/C композите буферную матрицу образует углерод, тогда как в Mg-SiO_x — силикат магния, данный материал получают промышленным методом осаждения нестехиометрического оксида кремния из газовой фазы с использованием магния для снижения доли SiO₂.

В данной работе проведен комплексный анализ и выявлены корреляции между структурными особенностями Si/C и Mg-SiO_x композитов, их электрохимическими свойствами, процессами формирования слоя ТЭИ и объёмными изменениями отрицательных электродов на основе композитов. Результаты показали превосходящие электрохимические характеристики Si/C композита по сравнению с Mg-SiO_x. Низкая степень окисления кремния в Si/C снижает необратимую ёмкость, а малый размер наночастиц кремния ($4 \pm 1 \text{ нм}$), инкапсулированных в углеродной буферной матрице, обеспечивает отсутствие объёмных изменений электрода. Кроме того, устойчивая углеродная матрица способствует формированию стабильного слоя ТЭИ, который предотвращает непрерывное взаимодействие между наночастицами кремния и электролитом. В композите Mg-SiO_x, напротив, деградация материала обусловлена значительными объёмными изменениями, препятствующими формированию устойчивого слоя ТЭИ и приводящими к непрерывному окислению кремниевых наночастиц ($16 \pm 4 \text{ нм}$) в процессе разложения электролита. Таким образом, кремнийсодержащие композиты должны включать стабильную буферную матрицу, способную ограничивать объёмное расширение наночастиц кремния и их взаимодействие с электролитом, предотвращая деградацию материала.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 23-73-30003. Авторы выражают благодарность Морозову А. В. за помощь в проведении ТЭМ исследований.

Катодные материалы на основе Ni-обогащенных слоистых оксидов для литий-ионных аккумуляторов с высокой плотностью энергии

Александра А. Савина¹, Артем М. Абакумов¹

¹ Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

a.savina@skoltech.ru

Стремительное развитие сегмента электротранспорта и портативной электроники диктует жесткие требования к характеристикам литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Ключевым вызовом является увеличение запаса хода электромобилей, что требует создания катодных материалов с высокой обратимой электрохимической емкостью (>200 мАч/г). Наиболее перспективным классом материалов для решения этой задачи являются слоистые оксиды лития и переходных металлов с высоким содержанием никеля состава $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$, $x \geq 0.6$, так называемые Ni-обогащенные NMC). Увеличение доли Ni в составе NMC до уровня $x \geq 0.85$ приводит к созданию слоистых оксидов, демонстрирующих разрядную емкость до 230–240 мАч/г. Однако практическая реализация потенциала Ni-обогащенных NMC сопряжена с рядом фундаментальных проблем, связанных с их низкой структурной и химической стабильностью. В процессе заряда при достижении высоких потенциалов материал претерпевает серию фазовых переходов, наиболее критичным из которых является переход $\text{H2} \rightarrow \text{H3}$. Этот переход сопровождается резким анизотропным сжатием кристаллической решетки вдоль оси c , что генерирует колоссальные механические напряжения внутри агломератов. В коммерческих NMC, представляющих собой микрометровые сферические агломераты, состоящие из случайно ориентированных наноразмерных первичных зерен, данные напряжения приводят к образованию микротрещин. Разрушение межзеренных границ не только нарушает электронную проводимость, но и открывает доступ электролиту внутрь агломерата.

В данном докладе будут рассматриваться стратегии оптимизации катодных материалов NMC, включающие создание оптимальной концентрации точечных дефектов для одновременной реализации высокой емкости, транспорта катионов Li и структурной стабильности, модификацию межзеренных границ для увеличения трещиностойкости агломератов первичных частиц, а также управление формой и пространственной организацией первичных частиц для релаксации напряжений и сокращения путей диффузии Li. Особое внимание будет уделено оптимизации параметров синтеза методом контролируемого соосаждения гидроксидных предшественников и последующей высокотемпературной термообработке для получения катодных материалов NMC с улучшенными свойствами.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-30003, <https://rscf.ru/project/23-73-30003/>.

Транспорт катиона лития в электролитах на основе сольватно-ионных жидкостей по данным ЯМР и квантово-химического моделирования

Никита А. Слесаренко¹, Галия З. Тулибаева¹, Анна А. Слесаренко¹, Александр В. Черняк^{1,2},
Виталий И. Волков¹, Ольга В. Ярмоленко¹

¹ *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
РАН, Черноголовка, Россия*

² *Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипяна РАН, Черноголовка, Россия*
n.slesarenko@icp.ac.ru

Сольватные ионные жидкости (СИЛ) — это относительно новый класс ионных жидкостей, состоящих из координирующего растворителя и соли, образующих хелатный комплекс со свойствами, очень похожими на свойства ионных жидкостей [1]. Как правило, СИЛ образуются путем диффузии катионного заряда через связывание жесткого катиона, часто в эфирном растворителе [2]. Наиболее известным в литературе является раствор LiTFSI в диметилевого эфира триэтиленгликоля или тетраэтиленгликоля (G4). Отсутствие свободных молекул растворителя в СИЛ придает им свойства, аналогичные свойствам ионных жидкостей, такие как высокая ионная проводимость, термическая стабильность и вязкость, низкая летучесть и воспламеняемость, а также широкая электрохимическая стабильность (например, состав LiTFSI(G4) имеет стабильность 5.4 В отн. Li/Li⁺ [3]). Эти свойства делают СИЛ подходящими кандидатами для высоковольтных литий-ионных аккумуляторов.

Разработаны новые составы электролитов на основе сольватно-ионной жидкости, представляющей собой комплекс соли LiN(SO₂CF₃)₂ с 1, 2 или 4 молекулами тетраглима.

Изучен механизм ионного транспорта в электролитах на основе сольватно-ионной жидкости состава LiTFSI в тетраглиме в соотношении 1:1, 1:2, 1:4 моль. Методы ЯМР (высокого разрешения, с импульсным градиентом магнитного поля и спектроскопия спинного эха) в сочетании с квантово-химическим моделированием составов электролитов позволили выявить механизм ионного транспорта в системах LiTFSI:G4 = 1:1, 1:2, 1:4 моль. Показано, что в системе LiTFSI-G4 (1:1 моль) реализуется трансляционный механизм переноса катиона лития, а в системе LiTFSI-G4 (1:2 моль) — обменно-лигандный перенос катиона Li⁺. В третьем составе, с избытком молекул тетраглима, он высвобождается в отдельную фазу, как показано методом дифференциальной сканирующей калориметрии [3].

Исследована возможность применения данной СИЛ в литий-полиимидных аккумуляторах, испытания которых показали разрядную емкость 180 мАч/г при 20 °С с составом LiTFSI:G4 = 1:2, что составляет 90% от теоретической емкости полиимида (2-е⁻ редокс-переход) и высокую стабильную емкость 170 мАч/г в течение 100 циклов при +100 °С [4].

Список литературы

- [1] Eyckens D.J., Henderson L.C. A Review of Solvate Ionic Liquids: Physical Parameters and Synthetic Applications // *Frontiers in Chemistry*. 2019. Т. 7. С. 263 DOI: 10.3389/fchem.2019.00263.
- [2] Austen Angell C., Ansari Y., Zhao Z. Ionic Liquids: Past, present and future // *Faraday Discuss.* 2012. Т. 154. С. 9–27. DOI: 10.1039/C1FD00112D.
- [3] Slesarenko A.A., Slesarenko N.A., Baymuratova G.R., Mumyatov A.V., Chernyaev D.A., Yarmolenko O.V. Study of the Characteristics of Solvate Ionic Liquid Based on LiTFSI Salt and Tetraglyme in Different Molar Ratios and the Possibility of Its Application in Lithium–Organic Batteries // *High Energy Chemistry*, 2025. Т. 59. С. S76–S81. DOI: 10.1134/S0018143925700584.
- [4] Slesarenko A.A., Yudina A.V., Slesarenko N.A., Tulibaeva G.Z., Mumyatov A.V., Yarmolenko O.V. High-temperature lithium-polyimide batteries with a solvate complex of lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide in tetraglyme as electrolyte // *Mendeleev Commun.*, 2026, **36**, 1–3. DOI: 10.71267/mencom.8010

Благодарности

ЯМР-измерения проводились с использованием оборудования Многопользовательского аналитического центра ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН и Научного центра в Черноголовке РАН при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ Грант № 124013000743-3 (FFSG-2024-0008).

**Электродный материал из отработанной угольной добавки
комбинированного крекинга тяжёлых нефтяных остатков для
электрохимических накопителей энергии**

Сергей А. Созинов, Анна Н. Пригородова, Никита С. Захаров, Полина С. Созинова

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово, Россия

sozinov71@mail.ru

Создание функциональных электродных материалов на основе вторичного углеродного сырья является актуальной задачей в области химических источников тока. В данной работе впервые исследована возможность использования отработанной угольной добавки (ОУД) комбинированного крекинга VEBA тяжёлых нефтяных остатков в качестве прекурсора для электродных материалов суперконденсаторов. Исследованы текстурные характеристики углеродной матрицы, морфология и фазовый состав V- и Ni-содержащих частиц, а также минеральные примеси в ОУД. Проведена щелочная и ZnCl_2 -активация углеродного остатка. Электрохимические свойства изучены методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в водном и органическом электролитах. Установлено, что на стадии суспендированного гидрокрекинга происходит разрушение порфириновых комплексов тяжёлых остатков. В макро- и мезопорах угольной добавки осаждаются Ni и V. Обнаружена корреляция между их содержанием: первоначально образуются частицы Ni, катализирующие разложение более термостабильных ванадилпорфиринов. На поверхности углеродной матрицы ультрадисперсные частицы никеля и ванадия вступают во взаимодействие с сероводородом, давая сульфиды. Благодаря этому одновременно идут процессы удаления металлов и серы из продуктов крекинга. После стадии активации в структуре углеродной матрицы остаются наноразмерные сульфидные частицы Ni и V, которые способны дополнительно создавать псевдоёмкость. По данным циклической вольтамперометрии, ёмкостной отклик системы носит обратимый характер. Измеренные значения удельной ёмкости показывают, что ОУД действительно можно использовать в качестве активного электродного материала.

Таким образом, отработанную угольную добавку после комбинированного крекинга можно рассматривать в качестве доступного и многообещающего сырья для получения функциональных электродных материалов, в которых сочетаются двойнослойная ёмкость от углеродной основы и псевдоёмкость, обеспечиваемая наноразмерными Ni/V-содержащими фазами. Подобные системы могут найти применение при создании электродов для суперконденсаторов, а также для гибридных устройств с литийсодержащими электролитами.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-29-01363, <https://rscf.ru/project/25-29-01363>.

Влияние характеристик технического углерода на электрохимические параметры катодных композитов литий-ионных аккумуляторов

Евгений Ю. Титов¹, Сергей Н. Маршеня², Станислав С. Федотов², Петр А. Кознов¹

¹ Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия

² Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

e.titivo@nntu.ru

В катодах литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) электропроводящая добавка формирует непрерывную электронную сеть для эффективного оттока электронов с поверхности частиц электродного материала. Несмотря на относительно низкое содержание (1–5 %масс), характеристики технического углерода в значительной степени определяют эффективную проводимость электрода, межфазное сопротивление и стабильность при циклировании. Современные исследования [1,2] показывают, что ключевыми параметрами являются не только удельная поверхность, но и степень структурной упорядоченности (отношение I_D/I_G), морфология агрегатов и доступная для электролита поверхность углерода. Увеличение площади поверхности и дисперсности способствует формированию перколяционной сети, однако одновременно ускоряет побочные реакции разложения электролита и рост межфазного сопротивления. Таким образом, оптимизация проводящей добавки требует баланса между проводимостью и химической стабильностью.

Настоящее исследование направлено на определение влияния характеристик электропроводящих углеродных добавок на работу ячейки ЛИА. Целью работы является установление взаимосвязи между структурно-морфологическими параметрами технического углерода и электрохимическими характеристиками катодных композитов.

В рамках исследования проведён физико-химический анализ новых углеродных материалов, полученных плазмохимическим синтезом с последующей термообработкой при 900, 1600 и 2800 °С. Углеродные материалы задействованы в качестве проводящей добавки в электродном композите LiFePO_4 в количестве 10% масс. Выполнено сопоставление электрохимических характеристик в ячейках ЛИА моноточного типа в стандартном электролите в сравнении с коммерческими ацетиленовыми сажами Super P и C65.

Результаты показывают, что увеличение степени структурной упорядоченности углерода при термообработке (снижение I_D/I_G , уменьшение межплоскостного расстояния d_{002}) приводит к росту электронной проводимости и снижению внутреннего сопротивления ячейки. Однако материалы с повышенной удельной поверхностью и развитой пористой структурой демонстрируют ускоренную деградацию емкости, что связано с увеличением доступной поверхности углерода для побочных электрохимических реакций и ростом межфазного сопротивления. Оптимальные характеристики достигаются при сочетании умеренной степени графитизации и контролируемой агрегатной структуры, обеспечивающей формирование эффективной проводящей сети при ограниченной реакционной поверхности.

В докладе будут представлены результаты, демонстрирующие влияние условий плазмохимического синтеза и термической обработки на структурные и электрохимические характеристики углеродных материалов в сравнении с коммерческими проводящими добавками.

Список литературы

- [1] Xuesong Lu., et al. Effect of carbon blacks on electrical conduction and conductive binder domain of next-generation lithium-ion batteries // Journal of Power Sources. 2024. Т. 592. С. 1-14. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2023.233916
- [2] Qingsong Liu., et al. Structure–performance relationships of lithiumion battery cathodes revealed by contrast-variation small-angle neutron scattering // Mater. Chem. A. 2024, 12, 33114-33124. DOI: 10.1039/d4ta06364crsc.li/materials-a

Исследование $\text{Al}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT}$ как катодного материала для магний-ионных аккумуляторов

Елена Г. Толстопятова¹, Евгения Н. Королева¹, Со Мин Тейн¹, Вениамин В. Кондратьев¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
e.tolstopyatova@spbu.ru

Магний-ионные аккумуляторы (МИА) рассматриваются как альтернативные источники энергии благодаря потенциально возможным высоким функциональным характеристикам, доступному сырью и безопасности в эксплуатации. Однако их развитие тормозится из-за отсутствия катодных материалов, способных к обратимой интеркаляции ионов магния.

Слоистые оксиды ванадия являются универсальными электродными материалами с подстраиваемым размером межслоевого пространства. Значительное увеличение межслоевого пространства при модификации структуры оксида ванадия за счет предварительной интеркаляции ионов чужеродных металлов или молекул проводящих полимеров позволяет уменьшить поляризацию и значительно улучшить интеркаляцию двухвалентных катионов электролита. Комбинация различных типов прединтеркалированных частиц может синергетически благоприятно влиять на электрохимические характеристики материала-хозяина. Мы объединили эти синтетические подходы для получения катодов для МИА по следующим причинам: прединтеркалированные ионы Al^{3+} образуют прочные связи с $\text{V}=\text{O}$ группами оксида ванадия, подавляя его растворение, и не участвуют в редокс-процессах в диапазоне напряжений МИА, а включенный в состав материала поли(3,4-этилендиокситиофен) повышает его электронную проводимость.

Оксид ванадия, прединтеркалированный ионами Al^{3+} и поли(3,4-этилендиокситиофеном) ($\text{Al}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT}$) был синтезирован гидротермальным методом в два этапа – вначале был синтезирован оксид ванадия с прединтеркалированным алюминием ($\text{Al}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5$), затем в эту фазу был интеркалирован проводящий полимер PEDOT. Получены данные о структуре и составе материала, подтверждено присутствие ионов Al^{3+} в слоистой структуре $\text{Al}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5$ и PEDOT в $\text{Al}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT}$.

Электрохимические характеристики катодов $\text{Al}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT}$ были исследованы методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряда-разряда в макетах магний-ионных аккумуляторов с анодами на основе активированного угля и $1\text{M Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{AN}$ в качестве электролита. Увеличенное межслоевое расстояние ($14.02 \text{ \AA}$) и стабилизированная структура катодного материала обеспечили его стабильные электрохимические характеристики и обратимую интеркаляцию ионов Mg^{2+} . Исследования заряд-разрядных кривых при разных плотностях тока показали среднюю удельную емкость $\text{Al}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT}$ 138, 111, 97, 86, 64 и 45 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ при плотностях тока 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5 и 1.0 A/г соответственно. Удельная емкость при плотности тока 0.02 A/г возвращалась к исходным значениям после тестирования материала при высоких плотностях тока, что подтверждает обратимость процессов интеркаляции-деинтеркаляции ионов Mg^{2+} в $\text{Al}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT}$. Катоды продемонстрировали превосходные циклические характеристики, сохранив 95.5 % емкости после 500 циклов при 0.1 A/г . Предварительное исследование механизма показало преобладающий псевдоемкостной контроль процесса интеркаляции ионов Mg^{2+} в $\text{Al}_{0.18}\text{V}_2\text{O}_5/\text{PEDOT}$.

Благодарности

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам научного парка СПбГУ («Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности», «Методы анализа состава вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» и междисциплинарному ресурсному центру по направлению «Нанотехнологии») за помощь в проведении исследований. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 24-23-00224.

Модифицированные серой пористые углеродные анодные материалы литий- и натрий-ионных аккумуляторов

Юлия В. Федосеева, Елена В. Лисица, Анна А. Ворфоломеева, Виталий И. Сысоев,
Любовь Г. Булушева, Александр В. Окотруб

¹ *Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
fedoseeva@niic.nsc.ru

Пористые углеродные материалы обладают рядом преимуществ, в том числе низкой плотностью, большой удельной поверхностью, развитой пористой структурой, высокой химической стабильностью и хорошей электропроводностью, а также низкой стоимостью. Эти характеристики делают их весьма перспективными электродами электрохимических накопителей энергии, в частности, литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов. Химическая модификация углеродных материалов различными редокс-активными серосодержащими функциональными группами будет способствовать адсорбции ионов щелочных металлов и увеличению емкости электродного материала. Это делает модифицированные углеродные материалы перспективными электродами литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов. В данной работе в качестве исходного пористого углеродного анодного материала использовался материал, полученный методом химического осаждения из паровой фазы из этанола на темплатных наночастицах оксида кальция. Данный материал обладает высокой площадью поверхности около 1200 м²/г и мезопористой структурой. При плотности тока 0.1 А/г, емкость материала составляет 110 мА·ч/г в натрий-ионных аккумуляторах и 440 мА·ч/г в литий-ионных аккумуляторах. Фторирование пористого углеродного материала использовалось как предварительная модификация с целью увеличения концентрации серы при дальнейшей обработке. Исходный и фторированный пористые углеродные материалы подвергались быстрому нагреву в атмосфере сероводорода при 400 °С. Морфология, состав и строение образцов исследовалось методами электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии тонкой структуры рентгеновского поглощения. Методами рентгеновской спектроскопии было исследовано взаимодействие лития и натрия с модифицированным серой пористым углеродным материалом, для этого на исходные и модифицированные образцы проводилось осаждение атомов металлов из паровой в условиях высокого вакуума. Электрохимические испытания модифицированных серой пористых углеродных материалов в качестве анодов в литий- и натрий-ионных батареях проводилось в гальваностатическом и потенциостатическом режимах, с использованием спектроскопии электрохимического импеданса. Из рентгеноспектрального анализа были выявлены высокая концентрация лития и сильное взаимодействие лития с углеродом на поверхности серосодержащего углеродного материала, что объясняет его улучшенные электрохимические свойства. Полученные результаты будут способствовать пониманию электрохимических процессов, протекающих в серосодержащих углеродных анодных материалах литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 25-23-00921.

Исследование кинетики окислительно-восстановительных процессов поли(ТЕМРО-метакрилата) (РТМА) на функционализированных углеродных электродах методом вращающегося диска с кольцом

Ксения А. Харисова, Елена В. Алексеева, Олег В. Левин

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

e.v.alekseeva@spbu.ru

Редокс-активные нитроксильные полимеры, в частности поли(ТЕМРО-метакрилата) (РТМА), рассматриваются как перспективные материалы для электрохимических устройств накопления энергии, включая органические редокс-поточные аккумуляторы. Эффективность их работы определяется не только редокс-потенциалом нитроксильных фрагментов, но и межфазными процессами на границе электрод/раствор, влияющими на доступность активных центров и скорость электронного переноса. Для растворимых и частично растворимых макромолекулярных систем количественное разделение вкладов адсорбции, десорбции и диффузионного транспорта остается методически сложной задачей.

В работе изучены окислительно-восстановительные процессы РТМА на функционализированных углеродных электродах методом вращающегося диска с кольцом. В качестве модификаторов диска использовали углеродные материалы с различными поверхностными функциональными группами. Раздельная регистрация токов на диске и кольце позволила проследить превращения окисленной и восстановленной форм РТМА, а также оценить, при каких условиях токовый отклик определяется удерживанием макромолекул на поверхности электрода или их переходом в раствор. Измерения при разных скоростях вращения показали, что химическая природа поверхности углеродного материала влияет на степень удерживания полимера, кинетику десорбции и долю растворимых цепей, достигающих кольцевого электрода.

Для интерпретации данных разработана математическая модель, учитывающая адсорбцию и десорбцию РТМА, электронный перенос на дисковом электроде и перенос вещества от диска к кольцу. Полученные аналитические выражения связывают дисковый и кольцевой токи с поверхностной концентрацией полимера, кинетическими константами и толщиной диффузионного слоя, зависящей от скорости вращения. Такая модель позволяет количественно оценивать вклад поверхностно-контролируемых процессов и сопоставлять углеродные материалы по их способности стабилизировать электроактивные макромолекулы у поверхности электрода.

Совокупность экспериментальных данных и моделирования формирует основу для направленного выбора функционализированных углеродных поверхностей, обеспечивающих более эффективное протекание редокс-процессов РТМА и более контролируемое поведение полимерных редокс-активных компонентов в поточных электрохимических системах.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 25-13-00185.

Сетчатые нанокомпозитные полимерные электролиты на основе олигоэфирдиакрилатов с введением ионной жидкости для литиевых источников тока

Кюнсылу Г. Хатмуллина^{1,2}, Ольга В. Ярмоленко¹

¹ *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия*

² *НИУ «МЭИ», Москва, Россия*

khatmullina_k@mail.ru

Получен новый вид электролитов на основе 5-компонентного состава, представляющих собой разные классы соединений (олигомеры, соли лития, апротонная ионная жидкость, апротонный органический растворитель, неорганические порошки $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$). Создание полимерной сетчатой архитектуры одновременно с ионным и молекулярным дизайном позволило получить состав сетчатого нанокомпозитного гель- полимерного электролита (НПЭ) на основе диакрилата полиэтиленгликоля (ПЭГДА), который при содержании 30 мас.% удерживает до 50 мас.% ионной жидкости тетрафторбората 1-этил-3-метилимидазолия (EMIBF_4) и до 10 мас.% наночастиц SiO_2 и TiO_2 , что позволило наряду с высокой проводимостью получить высокую термостабильность электролита до 320 °C за счет безопасных компонентов.

Найдено, что лучшая проводимость у НПЭ с введением монодентантных органических растворителей (этиленкарбонат, ЭК), а би- и полидентантные (диглим и тетраглим) понижают проводимость в среде ионной жидкости. Лучшие составы на основе диакрилата полиэтиленгликоля, соли LiBF_4 и EMIBF_4 с введением наночастиц SiO_2 и TiO_2 имеют приемлемую проводимость в широком температурном интервале от -40 до 100 °C. Проводимость составляет 0.1 мСм/см (-40 °C), 1 мСм/см (25 °C) и 10 мСм/см (100 °C).

В работе найдено, что НПЭ на основе ионной жидкости EMIBF_4 совместима не только с литиевым анодом, но и неорганическим (LiFePO_4) и органическими катодными материалами (соль производного пентаазапентацена и поли(фенил-феназин), которые принадлежат к разным p- и p- типам редокс - материалов, соответственно.

Ресурсные испытания литиевых аккумуляторов с электролитом Si-НПЭ2 и катодом на основе соли производного пентаазапентацена показали разрядную емкость 150 мАч/г в течение 100 циклов. Испытания литиевых аккумуляторов с электролитом Ti-НПЭ2 проводили с неорганическим LiFePO_4 и органическим катодом на основе поли(фенил-феназина). Прототип $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ показал стабильную емкость 120 мАч/г в течение 100 циклов, а литий-органический аккумулятор 150 мАч/г в течение 100 циклов при комнатной температуре. Это позволяет считать полученные термостабильные нанокомпозитные электролиты перспективными для получения безопасных литий-полимерных аккумуляторов нового поколения.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Проект № 075-15-2024-532), ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Preparation and Energy Storage Performance Study on LiFePO_4 -Ferricyanid Electrolyte for Flow Batteries

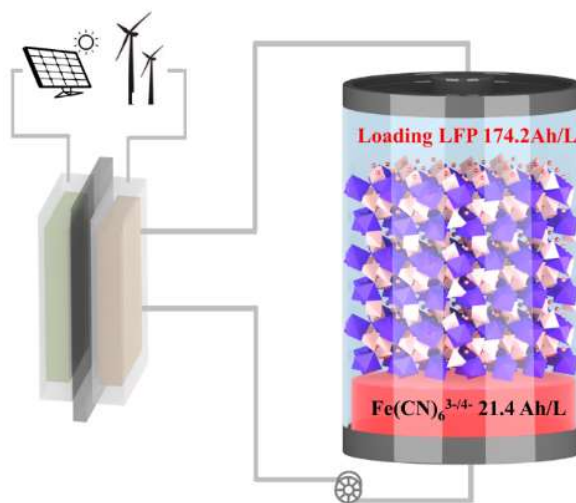
Xin Jia, Songtao Lu, Wei Qin, Xiaohong Wu

Harbin Institute of Technology, Harbin, China

jiixin2024@hit.edu.cn

Battery technologies play a critical role in grid-scale energy storage. While lithium-ion batteries (LIBs) based on LiFePO_4 (LFP) are currently the most mature and commercial technology, safety concerns remain when LFP-based LIBs are widely deployed at a large scale.

Redox targeting-based flow battery (RTFB) is an emerging technology for grid-scale energy storage. While technological advancements have been made, the design of the solid capacity boosting material with redox potential matching that of the redox molecule remains a formidable challenge. With LiFePO_4 (LFP) and ferrocyanide/ferricyanide ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$) as capacity booster and redox mediator, respectively, this paper presents a facile and controllable strategy to tune the redox potential of solid material based on its Nernst potential dependence and demonstrate an aqueous redox flow battery. The $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ -LFP catholyte shows a low-capacity loss rate (0.009% per cycle or 0.061% per day) over 60 days and the volumetric capacity reaches 174.2 Ah L^{-1} . When paired with a zinc anode, the $\text{Zn}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ -LFP flow battery has achieved an energy density of 214.3 Wh/L at 20 mA/cm^2 and a peak power density of 193 mW/cm^2 at 284 mA/cm^2 that is substantially higher than those previously reported. In addition, the cell allows for fast charging at a current density as high as 80 mA/cm^2 with almost no loss of capacity. The underlying SMRT reaction mechanism between LFP/FP and $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ is delineated with computations, *in-situ* Raman, *operando* UV-visible, *ex-situ* XPS and galvanostatic intermittent titration technique. The robust and high-capacity $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ -LFP catholyte system and the method of tuning redox potential could pave the way for the deployment of RTFB technology for large-scale applications.



Scheme 1. Schematic of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ -LFP catholyte.

References

- [1] Yichong Cai., Hang Zhang., Tidong Wang., Shibo Xi., Yuxi Song., Sida Rong., Jin Ma., Zheng Han., Chee Tong John Low., Qing Wang., Ya Ji. Directional regulation on single-molecule redox-targeting reaction in neutral zinc-iron flow batteries // *Joule*. 2025. Vol. 9, No. 1. P. 101768. DOI: 10.1016/j.joule.2024.09.015.
- [2] Yan Chen., Mingyue Zhou., Yuanhua Xia., Xun Wang, Yang Liu., Yuan Yao., Hang Zhang., Yang Li., Songtao Lu., Wei Qin., Xiaohong Wu., Qing Wang. A stable and high-capacity redox targeting-based electrolyte for aqueous flow batteries // *Joule*. 2019. Vol. 3, No. 9. P. 2255-2267. DOI: 10.1016/j.joule.2019.06.007.

Acknowledgements

The authors thank the National Natural Science Foundation of China (52372186), China Postdoctoral Science Foundation (2025M774327) and Heilongjiang Postdoctoral Fund (LBH-Z25138) for the instilled confidence.

Practical Research on Sn-Based Anodes for Na-Ion Batteries

Zhao Chen^{1,2}, Fei Xie¹, Yong-Sheng Hu^{1,2}

¹ Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, China

² College of Materials Science and Optoelectronic Technology, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, China

zchen@iphy.ac.cn

Alloy-based anodes offer high theoretical capacity and compacted density for boosting both mass and volumetric energy densities of Na-ion batteries, yet their severe electrochemical instability hinders practical deployment. Existing strategies have to make concession between performance and scalable fabrication by focusing on the volume expansion retardance, while the in-depth mechanisms affecting cycling stability and exploration of their practical applicability are still limited.

Herein, we design a micron Sn anode with a high active material ratio of 92%, delivering exceptional Na-storage capacity (789.4 mAh g^{-1}) and high cycling stability (over 6,000 cycles at 2 A g^{-1}). The resulting Sn anode was scaled up and applied into Ah-level Na-ion batteries, achieving a volumetric energy density of 453 Wh L^{-1} and 75% capacity retention after 600 cycles. The low-temperature performance of the Sn-based pouch cell is also superior to that of the $\text{LiFePO}_4/\text{graphite}$ cell. Through multi-scale characterizations, computational modeling, and machine learning-driven statistical analysis, we reveal the key effect on the sufficient and continuous topological morphological evolution of the Sn particles that meanwhile be well reinforced by the constructed cross-linked networks from single-walled carbon nanotubes, which provide stable electrical connection and high utilization of active material during the life cycle.

This work emphasizes the key insight of achieving an optimal balance between the topological morphological evolution and the capacity delivery during stable cycling towards future designing of high-performance Sn anodes and reveals the great potential for next-generation high-energy Na-ion batteries.

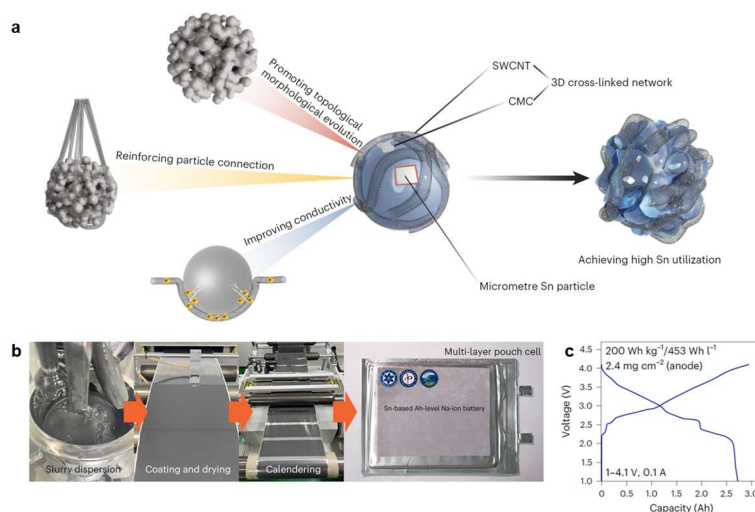


Figure 1. Modification strategies and practical performance of Sn anode. (a) The SWCNT cross-linked network in micron Sn anodes promotes full topological evolution and sustains steady mechano-electrical interconnection of Sn particles upon cycling. (b) The real photos of production process. (c) The electrochemical performance of the Ah-level pouch cell.

References

- [1] Chen, Z., Li, Y., Wang, L. et al., Durable alloy anode for Na-ion batteries with high volumetric energy density. *Nature Energy*, 2026. Vol. 11, P. 449–459. DOI: 10.1038/s41560-026-01974-2.

Acknowledgements

This work was supported by the National Key R&D Program of China (2022YFB3807800), National Natural Science Foundation of China (52394170-52394174, Y.-S.H.; 22339001, F.X.), Commanding heights of science and technology of Chinese Academy of Science (LDES15 0000, Y.-S.H.), Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (XDA0400000, Y.-S.H.), International Partnership Program of Chinese Academy of Sciences (005GJHZ2023021MI, Y.-S.H.), Beijing-Tianjin-Hebei Basic Research Cooperation Project (B2024208091, F.X.) and 10th Young Elite Scientists Sponsorship Program by CAST (F.X.).

Влияние добавки глицерина в анодную суспензию на циклическую стабильность кремний-графитовых электродов в полных ячейках с LFP

Лада А. Цыганкова, Наталия А. Новикова

АО «НИАИ «ИСТОЧНИК»

tsygankova.l@niai.ru

Кремний-графитовые композиты являются одними из наиболее перспективных материалов для анодов литий-ионных аккумуляторов благодаря высокой теоретической удельной емкости кремния (до 4000 мА·ч/г). Однако применение таких электродов сдерживается их интенсивной механической деградацией, вызванной значительными объемными изменениями кремниевой фазы (до 300%) в процессе циклирования. Это приводит к растрескиванию анодного покрытия и ускоренному расходованию ограниченного запаса лития в аккумуляторах [1]. В настоящей работе исследуется влияние введения глицерина в состав анодной суспензии на морфологическую стабильность кремний-графитового электрода и электрохимические характеристики полной ячейки Si-C/LFP. Как было обнаружено ранее, функциональные группы глицерина способны модифицировать структуру электродного покрытия, повышая его эластичность и улучшая межфазные контакты, что потенциально может скомпенсировать циклические напряжения в кремний-графитовых системах [2] **Ошибка! Источник ссылки не найден.**

Исследование проводилось на 20 лабораторных макетах аккумуляторов пакетного типа («pouch»). Анодная часть была представлена кремний-графитовым композитом с добавлением глицерина в электродную суспензию (концентрация 1,5 мас. %), катодная часть — коммерческим материалом на основе литий-железофосфата (LFP). Соотношение емкостей анода к катоду выдержано в диапазоне 1.10–1.15. Оценка механической деградации анода проводилась двумя методами: электрохимически — методом длительного гальваностатического циклирования полных ячеек в диапазоне напряжений 2.5–3.65 В при силе тока 0.5С, и морфологически — методом растровой электронной микроскопии (РЭМ/SEM), включая анализ поверхности электродов post-mortem после завершения ресурсных испытаний.

Методом РЭМ установлено, что введение глицерина способствует формированию более развитой пористой структуры анода, а также снижает плотность микротрещин после циклирования по сравнению с немодифицированным образцом. Электрохимические испытания подтверждают, что после 250 циклов заряда-разряда сохранение емкости аккумуляторов с модифицированным глицерином анодом в среднем на 8,7% превышает показатель аккумуляторов сравнения. Наблюдаемый эффект объясняется снижением необратимого потребления лития из LFP-катада на побочные реакции восстановления SEI, что обеспечивается за счет механической целостности анодного покрытия.

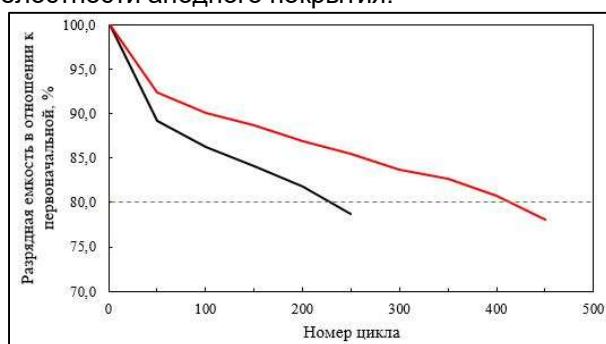


Рисунок 1. Сравнение деградации емкости при длительном циклировании ячеек Si-C/LFP: анод без добавки (черная кривая) и анод, модифицированный глицерином (красная кривая). Сохранение емкости после 250 циклов выше на 8,7%.

Список литературы

- [1] Jang J, Kwon T. Various Technologies to Mitigate Volume Expansion of Silicon Anode Materials in Lithium-Ion Batteries // Batteries. 2025. Vol. 11(9). 346. DOI: 10.3390/batteries11090346
- [2] Park, K. et al. Glycerol as a Binder Additive for Low-Resistance Graphite Anodes in Lithium-Ion Batteries // Journal of The Electrochemical Society. 2022. Vol. 12(4). 169. DOI: 10.1149/1945-7111/ac6837

Электродная система для корректного измерения электропроводности высокопроводящих потенциорезистивных полимеров для литий-ионных батарей

Владимир А. Чирков, Денис В. Журавлёв, Сергей А. Васильков, Илья А. Елагин, Олег В. Левин

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

v.chirkov@spbu.ru

Одним из широко используемых типов систем хранения электроэнергии являются литий-ионные батареи (ЛИБ), которые, однако, могут представлять значительную опасность в нештатных ситуациях. Настоящее исследование вызвано появлением и доступностью новых потенциорезистивных полимеров, применимых для защиты литий-ионных батарей от опасного протекания тока и перегрева в условиях короткого замыкания [1,2]. Наиболее подходящие образцы таких материалов должны обладать высокой проводимостью в нормальных условиях работы литий-ионных батарей для минимизации потерь напряжения. Однако это создает проблему неточного измерения проводимости при использовании широко распространенных гребенчатых электродов (interdigitated electrodes, IDE).

Цель данной работы — определить предел высокой проводимости традиционных измерений на основе IDE-электродов и предложить геометрию электрода, подходящую для более проводящих потенциорезистивных полимерных слоев. Во-первых, роль паразитного последовательного сопротивления в коммерческих IDE-электродах была оценена экспериментально с использованием эталонных растворов KCl и независимого измерения металлического вклада. Во-вторых, была реализована численная модель, чтобы показать, как конечное сопротивление контактов IDE-электродов ограничивает извлечение проводимости при высокой проводимости полимера. Наконец, была предложена система с одним измерительным зазором между массивными электродами с низкоомными золотыми шинами в качестве модифицированной открытой электрохимической геометрии, которая сохраняет доступ к электролиту, одновременно расширяя доступный диапазон проводимости.

Результаты показывают, что омический вклад проводящих дорожек не является пренебрежимо малым для исследуемых IDE-электродов и может искажать результаты определения проводимости, если его явно не вычитать из получаемых значений. Тем не менее, IDE-электроды больше подходят для сред с низкой проводимостью, где больший токовый отклик является преимуществом, в то время как электроды нового типа расширяют диапазон измерений в сторону высокопроводящих полимерных или электролитных слоев.

Список литературы

- [1] Song I. T., et al., Thermal runaway prevention through scalable fabrication of safety reinforced layer in practical Li-ion batteries // Nat Commun. 2024. Vol. 15, no. 1, p. 8294. DOI: 10.1038/s41467-024-52766-9.
- [2] Beletskii E. V., Volkov A. I., Alekseeva E. V., Anishchenko D. V., Konev A. S., and Levin O. V. Potential-Controlled Switchable-Resistance Polymer Layer for Enhanced Safety of Lithium-Ion Batteries with NMC-Type Cathodes // ACS Appl. Energy Mater. 2023. Vol. 6, no. 21, pp. 11242–11254. DOI: 10.1021/acsaem.3c02145.

Влияние замещения циркония в структуре $\text{Li}_3\text{ZrV}(\text{PO}_4)_3$ на локальное окружение по данным EXAFS и XANES

Олег О. Шичалин^{1,2}, Никита П. Иванов^{1,2}, Алина И. Сероштан^{1,2},
Полина А. Мармаза^{1,2}, Владимир Л. Расторгуев²

¹ Сахалинский государственный университет, Южно-Сахалинск, Россия

² Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

oleg_shich@mail.ru

Синхротронные методы EXAFS и XANES являются ключевыми для анализа локальной структуры катодных материалов натрий-ионных и литий-ионных аккумуляторов. В настоящей работе исследовано влияние частичного замещения циркония в позиции Zr в структуре $\text{Li}_3\text{ZrV}(\text{PO}_4)_3$ на параметры ближнего порядка. Образцы синтезированы золь-гель цитратным методом с последующим отжигом при 900 °С. Эксперименты выполнены на станции Курчатовского синхротрона (KISI-Kurchatov) при энергии вблизи К-края Zr (17.8–18.6 кэВ). Методология включала измерение XANES в режиме флуоресценции и EXAFS в трансмиссионном режиме. Обработка спектров проведена с использованием пакетов LZVP-1% и IFEFFIT. На рисунке представлены спектр XANES и Фурье-трансформанта EXAFS, полученные для образца LZVP с содержанием циркония 1%. Форма осцилляций в области XANES схожа со спектром, ранее полученным для LVP, что свидетельствует об идентичной степени окисления Zr. Практически полное совпадение кривых указывает на отсутствие соединений циркония в иной степени окисления. Кривая EXAFS содержит два чётко выраженных пика: первый располагается при $R \sim 1.1 \text{ \AA}$ и характеризует кислород в первой координационной оболочке, второй — в области 1.5–1.6 $\text{ \AA}$ и описывает окружающий цирконий ванадий. Остальные сигналы значительно слабее и требуют более детального рассмотрения. При снижении доли Zr от стехиометрической до 1% наблюдается уменьшение интенсивности белого пика XANES и сдвиг порога ионизации на +1.2 эВ, что указывает на увеличение степени окисления ванадия и частичную катионную разупорядоченность. Амплитуда осцилляций EXAFS (Zr–O, Zr–V) снижается на 30–40% по сравнению с исходным составом. Расчёты в модели LZVP-1% подтверждают уменьшение координационного числа кислорода в первой сфере Zr с 6.0 до 5.2. Полученные данные позволяют заключить, что замещение $\text{Zr} \rightarrow$ вакансии приводит к локальным искажениям полиэдров и может быть использовано для целенаправленного изменения электрохимических свойств.

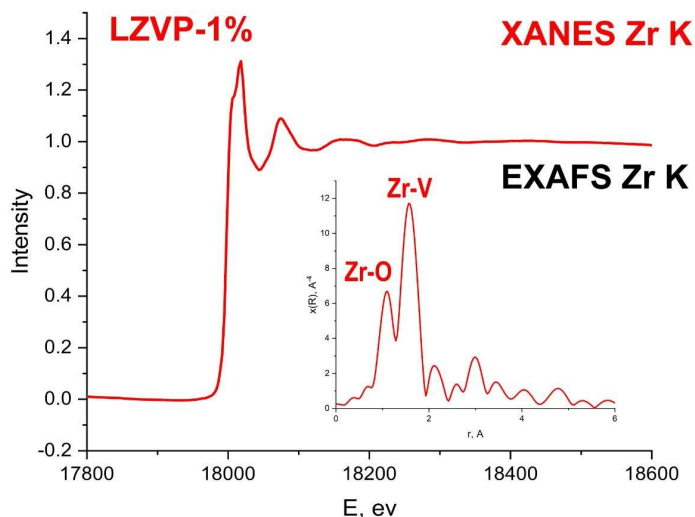


Рисунок 1. Нормированные XANES-спектры Zr К-края для $\text{Li}_3\text{ZrV}(\text{PO}_4)_3$ с различной степенью замещения циркония; Фурье-преобразование EXAFS (Zr–O и Zr–V) и фитинг в модели LZVP-1%.

Благодарности

Синтез материалов и исследование их электрохимических свойств выполнены в рамках государственного задания Сахалинского государственного университета № FEFF-2024-0001.

Некарбонатные растворители в дизайне электролитов для метал-ионных аккумуляторов с расширенным функционалом

Ольга И. Шматова, Ирина В. Кутовая, Алексей В. Петровичев, Александр А. Хизбуллин,
Анастасия Р. Логинова, Семен М. Евсеев

¹ Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

o.shmatova@skoltech.ru

В литий- и натрий-ионных аккумуляторах традиционно применяются карбонатные органические растворители (этиленкарбонат, пропиленкарбонат, диметилкарбонат, диэтилкарбонат, этилметилкарбонат). Эти соединения обеспечивают хорошие ионную проводимость и смачивание электродов, а также формирование пассивирующего твердоэлектролитного слоя на аноде (SEI). Вместе с тем карбонатные электролиты имеют ряд ограничений: узкий рабочий температурный диапазон из-за высокой вязкости и замерзания при низких температурах, относительная нестабильность против высоковольтных катодных материалов (предел окислительной стабильности — 4.3 В отн. Li^+/Li), несовместимость с некоторыми перспективными электродными системами и горючесть [1].

В нашей работе в качестве основных компонентов электролита для Li- и Na-систем используются некарбонатные растворители (простые и сложные эфиры, фосфаты, нитрилы). Использование этих компонентов и их смесей с карбонатными растворителями позволяет регулировать физико-химические свойства электролита и SEI. Мы разработали линейку электролитов с расширенным функционалом: негорючие составы (фосфаты и фторированные растворители), электролиты для высоковольтных систем (фторированные составы) и составы для низкотемпературной эксплуатации (простые и сложные эфиры, нитрилы).

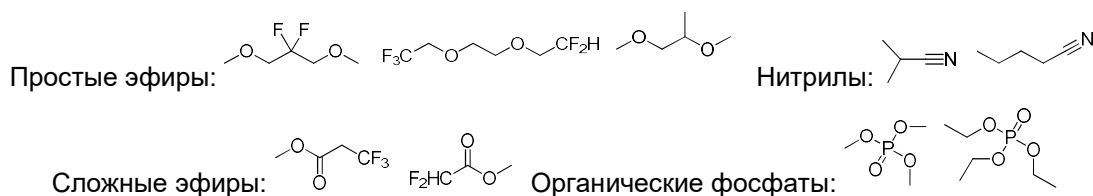


Рисунок 1. Структуры молекул растворителей, использованных для создания электролитных систем в металл-ионных аккумуляторах.

Новые системы тестировались с катодными материалами NMC811, LiFePO_4 , NaCrO_2 и NaVPO_4F (КТР-типа), а также с анодами: металлический литий и натрий, графит, неграфитизируемый углерод, висмутовые, свинцовые и алюминиевые аноды. Испытания включали определение основных физико-химических свойств электролитов (вязкость и ионная проводимость при разных температурах, горючесть, состав сольватной оболочки), гальваностатическое тестирование при комнатной и при пониженных температурах в электрохимических ячейках с коммерчески значимыми нагрузками активного материала ($>2 \text{ mA} \cdot \text{ч}/\text{cm}^2$) и на прототипах в мягком корпусе. Полученные результаты демонстрируют улучшенную циклическую стабильность, совместимость с высоковольтными материалами, металлическими анодами и/или работоспособность при пониженных температурах.

Список литературы

- [1] Wiczorek W., Plocharski J. Designing Electrolytes for Lithium-Ion and Post-Lithium Batteries. Jenny Stanford Publishing Pte. Ltd., 2021. 3 – 42 с. ISBN 9789814877169.

Благодарности

Авторы благодарят Станислава Федотова, Викторину Никитину, Дмитрия Аксенова, Татьяну Абакумову, Эльвиру Стюф, Михаила Агапкина, Марию Макарову и Семена Шраера за консультации и помощь в исследованиях, а также за предоставленные электродные материалы.

ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ

POSTER PRESENTATIONS

Пирофосфаты состава ABP_2O_7 , $A = Li, Na, K$; $B = Al, Ga, In, Sc$, как перспективные материалы твердого электролита

Евгений Д. Болтков¹, Алексей О. Полевик¹, Анастасия М. Алексеева¹, Олег А. Дроzhжин¹,
Евгений В. Антипов^{1,2}

¹ *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

² *Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*

boltkov@inorg.chem.msu.ru

В современных аккумуляторах практически всегда используют жидкий электролит на основе органических растворителей, пропитывающий поры полимерной матрицы. Такой электролит может вытекать или испаряться, сквозь полимерную мембрану могут возможен рост дендритов, а органический растворитель также может воспламеняться и гореть в результате короткого замыкания. Один из способов решения этой проблемы – переход к твердому неорганическому электролиту. Изучено много классов твердых электролитов, например, с кристаллической структурой граната, NASICON или перовскита, а также хлориды, сульфиды лития и их производные. Тем не менее, все они имеют ряд недостатков. К ним относят гидролиз с выделением токсичных газов, способность реагировать с щелочными металлами, сложную формовку, высокотемпературный синтез или хрупкость керамики [1].

С другой стороны, пирофосфаты состава ABP_2O_7 практически не исследованы как твердые электролиты. Они химически стабильны, могут быть легко синтезированы из доступных исходных веществ, не реагируют с компонентами воздуха и щелочными металлами в широком диапазоне температур. И хотя многие исследованные пирофосфаты такого состава характеризуются умеренными транспортными свойствами, некоторые из них обладают достаточной ионной проводимостью, например, β - $NaVP_2O_7$, кристаллизующийся в структурном типе $KAlP_2O_7$ [2,3]. Таким образом, исследование транспортных свойств пирофосфатов состава ABP_2O_7 различного строения и поиск закономерностей между составом, структурой и свойствами представляется актуальным и перспективным.

В рамках настоящей работы с применением методов мягкой химии синтезированы пирофосфаты $Li_xAl_xTi_{1-x}P_2O_7$, $x = 0, 0.05$ и 0.1 ; ABP_2O_7 , $A = Na, K$; $B = Al, Ga, In, Sc$, в том числе их ранее неизвестные низкотемпературные полиморфы. Из этих соединений получена плотная керамика методом искрового плазменного спекания с относительной плотностью от 80 до 95%. Исследованы транспортные свойства и найдены корреляции между значениями ионной проводимости и параметрами кристаллической структуры.

Список литературы

- [1] Zhang Z. et al. New horizons for inorganic solid state ion conductors // *Energy Environ. Sci.* 2018. Vol. 11, № 8. P. 1945–1976. DOI: 10.1039/C8EE01053F.
- [2] Drozhzhin O.A. et al. β - $NaVP_2O_7$ as a Superior Electrode Material for Na-Ion Batteries // *Chem. Mater.* 2019. Vol. 31, № 18. P. 7463–7469. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b02124.
- [3] Mendil R., Nasri S., Oueslati A. Structural investigation, vibrational study, and Na-ion transport properties of $NaGaP_2O_7$ as sodium solid electrolyte // *Ionics (Kiel)*. 2025. Vol. 31, № 3. P. 2501–2514. DOI: 10.1007/s11581-025-06087-6.

Благодарности

Авторы благодарят Российский Научный Фонд (грант № 24-13-00107) за финансовую поддержку.

Peculiarities of Phase Equilibria in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{MnO}_x-\text{VO}_y$ System

Grigoriy A. Buzanov¹, Maksim S. Polukhin², Daria D. Skurikhina², George D. Nipan¹

¹ Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russia

² MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia

gbuzanov@yandex.ru

The requirements for cathode materials for LIBs are diverse, and when searching for a compromise between functional characteristics and other factors as availability of raw materials, cost of the resulting LIB material, its environmental friendliness and recyclability, the attention of researchers has been attracted by stable crystalline phases based on LiMn_2O_4 , LiMnO_2 and Li_2MnO_3 , belonging the Li–Mn–O system. However, the use of these phases in LIBs in pure form is limited by a number of well-known disadvantages. To overcome these, various additives are introduced, which lead to either the formation of solid solutions or composite materials [1]. Literature survey exhibits that one of the most effective doping elements is vanadium: its introduction preserves the crystalline structure, significantly improves cyclability and prevents other undesirable processes occurring on the LIBs cathodes.

This research aims to assess the possibility of homogeneous substitution of Mn by V in stable crystalline phases of the Li–Mn–O system and to study the related subsolidus phase equilibria in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{MnO}_x-\text{VO}_y$ system.

Based on the obtained experimental data, it was found that in the case of the $\text{Li}_2\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ series, the formation of homogeneous solid solutions was detected for x not exceeding 0.02, the $\text{LiMn}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ series samples with $x \leq 0.02$ remain single-phase, representing a limited solid solution with the orthorhombic LiMnO_2 structure. Homogeneous samples with the cubic spinel structure were obtained for $x = 0.02$ (600 °C) and for $x = 0.05$ (700 °C). On the basis of the data for larger x values, a diagram describing subsolidus phase equilibria in quasi-ternary $\text{Li}_2\text{O}-\text{VO}_x-\text{MnO}_y$ system at $P(\text{O}_2) = 21$ kPa was plotted for the first time (Fig. 1). LiMnO_2 does not form in air and hence placed in brackets. In the case of pseudo-binary systems VO_x-MnO_y and $\text{Li}_2\text{O}-\text{VO}_x$, only those crystalline phases are given in Fig. 1, the formation of which was observed experimentally within the framework of this research. Fig. 1 indicate ternary equilibria $\text{Li}_2\text{O}-\text{Li}_3\text{VO}_4-\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $\text{Li}_3\text{VO}_4-\text{Li}_2\text{MnO}_3-\text{LiMn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_3\text{VO}_4-\text{LiVO}_3-\text{LiMn}_2\text{O}_4$, $\text{LiV}_3\text{O}_8-\text{LiMn}_2\text{O}_4-\text{LiMnVO}_4$, $\text{LiVO}_3-\text{LiMnVO}_4-\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{LiMnVO}_4-\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7-\text{MnO}_x$ (Mn_2O_3), $\text{LiVO}_3-\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7-\text{MnV}_2\text{O}_6$ and $\text{LiMnVO}_4-\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7-\text{MnO}_x$ (Mn_2O_3).

Equilibria involving LiMnO_2 ($\text{LiMnO}_2-\text{Li}_2\text{MnO}_3-\text{Li}_3\text{VO}_4$ и $\text{LiMnO}_2-\text{LiMn}_2\text{O}_4-\text{Li}_3\text{VO}_4$), as well as some involving LiV_3O_8 ($\text{LiV}_3\text{O}_8-\text{MnV}_2\text{O}_6-\text{LiVO}_3$ and $\text{LiV}_3\text{O}_8-\text{MnV}_2\text{O}_6-\text{VO}_x$ (V_2O_5)) were not observed experimentally in the present study and are depicted as hypothetical ones. In Fig. 1, the $\text{Li}_3\text{VO}_4-\text{LiMnVO}_4$ tieline is marked with a dashed line, since in the range of 500–600 °C the triangulation changes: the $\text{LiVO}_3-\text{Li}_3\text{VO}_4-\text{LiMn}_2\text{O}_4-\text{LiMnVO}_4$ quadrangle is divided by the $\text{Li}_3\text{VO}_4-\text{LiMnVO}_4$ node instead of the $\text{LiVO}_3-\text{LiMn}_2\text{O}_4$ node, which is apparently associated with the formation of a melt.

The possibility of substituting Mn for V in stable phases of the Li–Mn–O system was estimated and does not exceed 5 mol. % (for spinel LiMn_2O_4) and 2 mol. % for LiMnO_2 and Li_2MnO_3 ; vanadium doping does not allow to stabilize LiMnO_2 manganite polymorphs phase in air. It was shown that spinel LiMn_2O_4 can form thermodynamically stable composites with LiVO_3 , Li_3VO_4 and LiMnVO_4 , and the monoclinic Li_2MnO_3 phase — only with Li_3VO_4 .

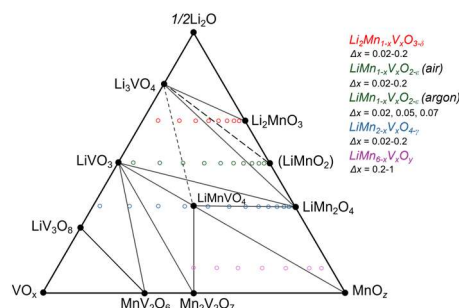


Figure 1. Isothermal diagram of the ternary $\text{Li}_2\text{O}-\text{VO}_x-\text{MnO}_y$ in air and studied composition series.

References

- [1] Kotal M., Jakhar S., Roy S., Sharma H.K. Cathode materials for rechargeable lithium batteries: Recent progress and future prospects // J. Energy Storage. 2022. V. 47. Art. 103534. DOI 10.1016/j.est.2021.103534
- [2] Nipan G.D., Buzanov G.A. Phase equilibria in the Li-V-O system (analytical review) // Russ. J. Inorg. Chem. 2025. V. 69. P. 1544-1554. DOI 10.1134/S003602362460182X
- [3] Buzanov G.A., Nipan G.D. Phase equilibria in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{MnO}_x-\text{VO}_y$ system // Russ. J. Inorg. Chem. 2026. Accepted manuscript.

Электрохимические свойства наноструктурированного аморфного анодного материала в литий-ионных аккумуляторах при различных значениях плотности тока заряда-разряда

Екатерина Л. Васенькина, Григорий В. Киричук, Петр В. Швец, Алексей И. Грунин

Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Россия, Калининград

vasenkina.katya@mail.ru

Одним из векторов пути развития литиевых аккумуляторов, поддерживающих быстрые скорости заряда (3С и выше) при длительном циклировании, является развитие анодных материалов на основе аморфного наноструктурированного углерода (далее nC) [1,2].

Синтез nC осуществлялся методом дугового разряда, метод отличается воспроизводимостью и масштабируемостью. Электрохимические испытания проводились в полужайках форм-фактора CR2016 против лития в гальваностатическом режиме.

По результатам циклирования материал продемонстрировал удельную емкость при плотности тока 39 мА/г (0.01С) 520 мАч/г и высокую стабильность при длительных испытаниях при плотности тока 386 мА/г (1.1С), показав кулоновскую эффективность (СЕ) 98%. При повышении плотности тока отмечаются высокие емкостные значения (772 мА/г (2.67С) — 290 мАч/г, 1544 мА/г (6.35С) — 240 мАч/г, 2317 мА/г (11.48С) — 200 мАч/г) без резкой деградации материала. Тем не менее ведущим недостатком на сегодняшний момент является большие значения необратимой емкости при формировочных циклах (СЕ 1-го цикла ~68%). Данная проблема решается поиском условий оптимальной пост-обработки материала и комбинации электрохимической системы, работы по данной тематике уже активно ведутся.

Полученные результаты позволяют судить о перспективности материала nC, по сравнению с наиболее часто применяемым графитом, емкость которого при 36 мА/г не превышает 360 мАч/г [3].

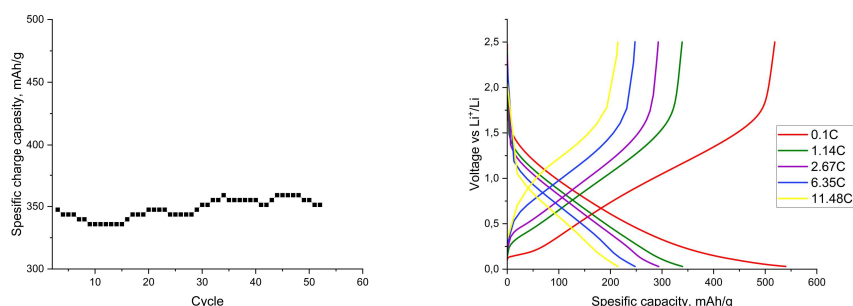


Рисунок 1. Зависимость зарядной емкости от номера цикла при длительном циклировании током 386 мА/г — слева, зависимость зарядных и разрядных кривых от напряжения при различных плотностях тока — справа.

Список литературы

- [1] Ahn S. et al. Chemical origins of a fast-charge performance in disordered carbon anodes //ACS Applied Energy Materials. – 2023. – Т. 6. – №. 16. – С. 8455-8465. DOI: 10.1021/acsaem.3c01280
- [2] Saju S. K. et al. Hard carbon anode for lithium-, sodium-, and potassium-ion batteries: Advancement and future perspective //Cell Reports Physical Science. – 2024. – Т. 5. – №. 3.
- [3] Кузьмина Е.В., Чудова Н.В., Колосницын В.С. Влияние плотности тока на удельные характеристики отрицательных электродов литий-ионных батарей на основе термообработанного нефтяного кокса // Российский журнал электрохимии. – 2023. – Т. 59. – № 2. – С. 153-161.

Благодарности

Работа выполнена в рамках реализации программы Приоритет-2030 (проект №№ 927-Л-25).

Исследование ванадата аммония $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ как катодного материала для магний-ионных аккумуляторов

Руслан Р. Гадельшин, Елена Г. Толстопятова

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

st117575@student.spbu.ru

Ванадат аммония рассматривается как перспективный электродный материал интеркаляционного типа для современных металл-ионных аккумуляторов, имеющий высокие теоретические величины удельной емкости. Проводимые в последние годы исследования ванадата аммония как катодного материала для цинк-ионных аккумуляторов были направлены на улучшения его функциональных характеристик — повышение практической емкости и стабильности в ходе заряд-разрядного циклирования. Эти задачи могут быть решены, в частности, за счет его наноструктурирования и прединтеркалирования проводящими полимерами.

В качестве катодного материала для магний-ионных аккумуляторов ванадат аммония в настоящее время исследован мало, тем не менее, есть все основания полагать, что эти стратегии синтеза также эффективны для получения материалов с улучшенными электрохимическими характеристиками для магний-ионных аккумуляторов.

Ванадат аммония $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ был синтезирован гидротермальным методом, и затем интеркалирован поли-3,4-этилендиокситиофеном для получения материала $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}/\text{PEDOT}$ в условиях микроволнового гидротермального синтеза. Исследована морфология полученных материалов. $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ и $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}/\text{PEDOT}$ имели форму нанолент со средней шириной около 100 нм и длиной около 500 нм, собранных в клубки.

$\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ обладает слоистой структурой, которая позволяет регулировать межслоевое расстояние в ходе синтеза. Межслоевые расстояния в полученных $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ и $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}/\text{PEDOT}$, определенные методом порошковой рентгеновской дифракции, составляли 10.18 и 10.15 Å, что выше обычной для этого материала величины (9.5 Å). Методом ТГА было определено содержание PEDOT (3.5%) в материале $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}/\text{PEDOT}$.

Электрохимические свойства $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ и $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}/\text{PEDOT}$ в составе катодных материалов были изучены методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряда-разряда в 1 М $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ацетонитрильном электролите в макетах магний-ионных аккумуляторов с анодом на основе активированного угля (АС). Материалы показали стабильные вольтамперометрические отклики, свидетельствующие о сохранении структуры в ходе циклирования в широком диапазоне потенциалов (до -1.2 – 1.2 В отн. АС), который в дальнейшем был использован для заряд-разрядного циклирования.

Исследования заряд-разрядных кривых $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ при разных плотностях тока показали среднюю удельную емкость 198, 176, 143, 117 и 90 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ при плотностях тока 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 и 2.0 А/г, соответственно. Исследования заряд-разрядных кривых $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}/\text{PEDOT}$ при разных плотностях тока показали среднюю удельную емкость 196, 180, 164, 152 и 136 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ при плотностях тока 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 и 2.0 А/г, соответственно. При возвращении к току 0.1 А/г емкость для обоих материалов возвращалась к исходным значениям. Таким образом, прединтеркалирование $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ проводящим полимером PEDOT позволило значительно улучшить его электрохимические характеристики при высоких токах. Проведенные исследования катодов $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}/\text{PEDOT}$ указывают на перспективность их дальнейшей разработки.

Благодарности

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам научного парка СПбГУ («Рентгенодифракционные методы исследования», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования») и междисциплинарному ресурсному центру по направлению «Нанотехнологии» за помощь в проведении исследований.

Методология скрининга жертвенных добавок в электролит для систем NMC/графит

Наталия А. Гвоздик¹, Евгений В. Антипов^{1,2,3}

¹ *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Москва, Россия*

² *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

³ *Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*

nataly.gvozdik@ioc.ac.ru

Разработка эффективных функциональных добавок в электролит является ключевым инструментом повышения стабильности литий-ионных аккумуляторов, однако традиционные ресурсные испытания требуют значительных временных затрат. Для ускорения исследовательского цикла критически важен переход от длительного циклирования к методам оперативной идентификации механизмов формирования межфазных слоев (SEI/CEI). В данной работе предложен комплексный подход к скринингу жертвенных добавок, сочетающий высокоточный электрохимический анализ и физико-химическую верификацию состава поверхности электродов.

Использование метода дифференциальной емкости (dQ/dV) на начальных циклах формовки позволяет с высокой точностью зафиксировать пики, соответствующие потенциалам окисления или восстановления жертвенных добавок. Анализ положения и интенсивности данных пиков дает возможность определить термодинамическую стабильность добавки и ее приоритетность в процессе разложения по сравнению с основными компонентами электролита. Для подтверждения эффективности формирования защитного слоя проводили исследование поверхности электродов методами физико-химического анализа (РФЭС, СЭМ). Основное внимание уделяется стабильности продуктов разложения.

В ходе работы была протестирована серия перспективных добавок в ячейках NMC622/графит монеточного формата. Установлено, что корреляция между потенциалом разложения на кривых dQ/dV и элементным составом поверхности, полученным в ходе пост-мортем анализа, является надежным индикатором эффективности добавки. Предложенная методика позволяет эффективно отсеивать кандидатов на ранних стадиях, исключая необходимость проведения многомесячных ресурсных испытаний для заведомо нестабильных составов.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 26-73-32002).

Особенности сольвотермального синтеза фосфатных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов

Эмилия В. Жарикова, Марина Г. Розова, Ольга В. Заборова, Максим О. Неструев, Анна А. Курашкина, Владимир Г. Сергеев, Олег А. Дрожжин, Евгений В. Антипов

Химический факультет, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

zharikovaemiliya@gmail.com

Фосфатные катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов со структурой оливина, такие как LiFePO_4 (LFP) и — потенциально — LiMnPO_4 (LMP), привлекают внимание исследователей и разработчиков благодаря своей термической и электрохимической стабильности [1]. Однако их электрохимические характеристики сильно зависят от морфологии частиц, которую можно контролировать через условия сольвотермального синтеза. В данной работе систематически исследовано влияние четырёх типов растворителей (вода, вода/этиленгликоль, вода/диэтиленгликоль, вода/пропиленгликоль) на размер частиц, фазовый состав и электрохимическое поведение LFP и LMP. Обнаружено, что при одинаковых условиях синтеза LMP образует значительно более мелкие частицы (толщина пластинок 15–45 нм), чем LFP (30–400 нм), а размер частиц LMP слабо зависит от типа соразтворителя. Это объясняется более высокой растворимостью промежуточного соединения $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{ПР} = 6,13 \cdot 10^{-32}$) по сравнению с $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ($\text{ПР} = 1,0 \cdot 10^{-36}$). Кроме того, в работе было обнаружено, что значения дзета-потенциала по модулю ниже для LMP и составляют –19...–27 мВ, что приводит к агрегации частиц, тогда как для LFP он достигает –33...–42 мВ, что обеспечивает возможность роста кристаллитов в соответствии с созреванием Освальда. Наименьшие частицы для обоих материалов получены в системе H_2O /диэтиленгликоль (DEG), что связано с высокой вязкостью, низкой диэлектрической проницаемостью и высокой температурой кипения, а также избирательной адсорбцией молекул DEG на грани {010}, ограничивающей рост кристаллов. Для LMP эта морфология обеспечивает максимальную удельную ёмкость: 117 мА·ч/г при 25 °С и 138 мА·ч/г при 50 °С (С/10), а также наименьшее сопротивление переносу заряда. Влияние растворителя на электрохимические свойства LFP выражено слабее и становится заметным только при высоких плотностях тока. Полученные результаты демонстрируют, что выбор соразтворителя является эффективным инструментом управления морфологией LMP для достижения высоких электрохимических характеристик.

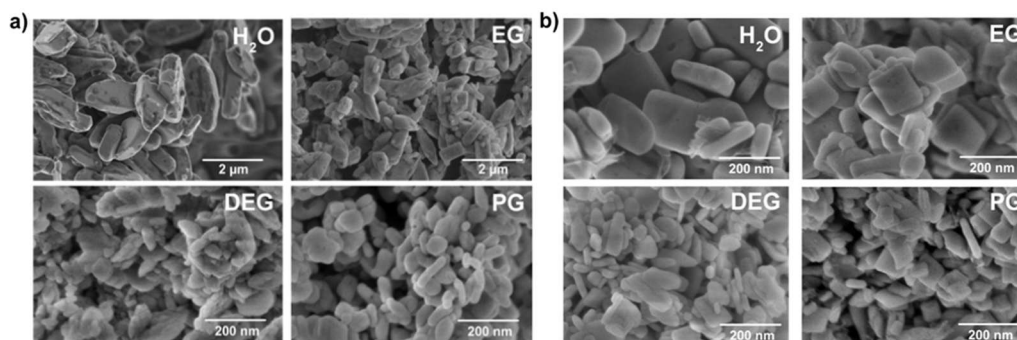


Рисунок 1. СЭМ-изображения LiFePO_4 (а) и LiMnPO_4 (б), синтезированных в различных растворителях: H_2O , $\text{H}_2\text{O}/\text{EG}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{DEG}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{PG}$.

Список литературы

- [1] Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. B. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries // Journal of The Electrochemical Society. 1997. Т. 144, № 4. С. 1188–1194. DOI: 10.1149/1.1837571

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 24-13-00107) и Программы развития Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Получение кремний-углеродных композитных материалов для анода литий-ионных аккумуляторов методом распылительной сушки

Аделина А. Засыпкина, Алла А. Пустовалова, Эльвира А. Стюф, Алексей И. Недолужко

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

A.Zasypkina@skoltech.ru

Разработка кремниевых анодов является критически важной задачей для преодоления ограничений энергетической плотности современных литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), поскольку теоретическая удельная емкость кремния на порядок превосходит коммерчески используемый графит и составляет 3579 мА·ч/г (для $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$) [1]. Однако при заряде ЛИА в результате внедрения большого количества атомов лития в кристаллическую решетку кремния и образования сплава Li_xSi_y происходит кратное увеличение объема кремниевого материала. Этот эффект приводит к растрескиванию и измельчению кремниевых частиц и отделению их от токосъемника [2]. При этом образовывается новая поверхность, что вызывает неконтролируемый рост твердого электролитного слоя (ТЭС), необратимый расход лития и снижение кулоновской эффективности. Решение проблемы быстрой деградации кремниевых анодов возможно за счет создания композитов кремния с углеродными материалами, например, с аморфным углеродом. Углеродная матрица принимает на себя деформацию и подавляет объемные напряжения, не позволяя кремниевым частицам разрушить электрод [3].

В настоящем исследовании метод распылительной сушки применен для синтеза композитного кремний-углеродного анодного материала с повышенным ресурсом по циклированию. Частицы кремниевого материала совместно с техническим углеродом подвергались механоактивации в шаровой мельнице, затем полученная суспензия была распылена на распылительной сушилке, в результате чего были получены микросферы кремний-углеродного композита. Проведен анализ пористой структуры полученного материала методом низкотемпературной сорбции азота, анализ состава и морфологии частиц методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, и рентгенофазового анализа. Также выполнены электрохимические исследования синтезированного материала для определения его характеристик при циклировании в составе электрода в аккумуляторе.

Таким образом, метод распылительной сушки позволил получить пористый кремний-углеродный композитный материал, в котором технический углерод выполняет функцию деформационно-компенсирующей буферной среды. Достигнуто равномерное распределение кремния внутри изготовленных микросфер. Благодаря оптимизации структурно-морфологических характеристик композита удалось достичь повышенной начальной кулоновской эффективности и увеличенного циклического ресурса материала при его применении в электроде аккумулятора.

Список литературы

- [1] Je M., Han D.-Y., Ryu J., Park S. Constructing Pure Si Anodes for Advanced Lithium Batteries // Accounts of Chemical Research. 2023. Т. 56, № 16. С. 2213–2224. DOI: doi.org/10.1021/acs.accounts.3c00308.
- [2] Dou F., Shi L., Chen G., Zhang D. Silicon/Carbon Composite Anode Materials for Lithium-Ion Batteries // Electrochemical Energy Reviews. 2019. Т 2. С. 149–198. DOI: 10.1007/s41918-018-00028-w.
- [3] Ahmed H., dos Reis G.S., Molaiyan P., Lähde A., Lassi U. Silicon/carbon composite anode materials for lithium-ion batteries: materials design and synthesis, current state, progress, and future perspectives // Progress in Energy. 2025. Т. 7. С. 022003. DOI: 10.1088/2516-1083/ada90f.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 23-73-30003.

Электрофоретическое осаждение катодных материалов на металлические подложки

Евгения А. Ильина, Ефим Д. Лялин, Елена Г. Калинина

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

ilyina@ihte.ru

Полностью твердотельные источники тока относят к пост литиевым системам накопления энергии. Переход от жидкого электролита к твердому позволит использовать в качестве анода вместо углеродных материалов металлический литий и, тем самым, повысить емкость аккумулятора с 280 до 400 Вт ч/кг. Для достижения подобных характеристик толщина твердого электролита должна составлять 20–30 мкм [1]. Поэтому в настоящее время активно разрабатываются различные методы формирования тонких пленок материалов электролита и катода. Метод электрофоретического осаждения (ЭФО) обладает возможностью гибко регулировать состав, морфологию и толщину наносимого покрытия, проводить формирование многослойных структур, что актуально для формирования высокопроводящего слоя электролита и катода, регулирования свойств интерфейсной области электрод|электролит [2].

В качестве катодных материалов были использованы коммерческие порошковые материалы LiFePO_4 (LFP) и $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) фирмы Standong Tianjiao New Enerdgy Co., Ltd., Китай. Удельная поверхность исходных порошков NMC и LFP, согласно данным БЭТ, составляет 0,4 и 15,5 м²/г, соответственно. Порошок NMC представляет собой агломераты частиц со средним размером 10 мкм, состоящие из большого количества частиц размером менее 1 мкм. Порошок LFP состоит из мелких частиц преимущественно сферической формы (менее 1 мкм) и их агрегатов (до 2 мкм). Методом ЭФО были получены покрытия катодных материалов из суспензий LFP и NMC с концентрацией 10 г/л в изопропанол с добавлением полиэтиленimina (0.26 г/л) и ацетилацетона (0.8 г/л). ЭФО проводили при постоянном напряжении 80 В, время осаждения варьировали 3–5 мин. Катодные материалы LFP и NMC были нанесены на различные металлические подложки (Al, Ni, Ti).

Полученные образцы представляли собой сплошное покрытие без каких-либо дефектов. На микрофотографиях поверхности покрытий NMC наблюдалось изменение морфологии частиц исходного порошка, в процессе осаждения происходила электрохимическая коагуляция, суспензия катодного материала вблизи электрода теряла свою устойчивость (агрегировала) и, таким образом, на поверхности подложки формировалось покрытие микроразмерных частиц неправильной формы. В то время как морфология частиц осажденного LFP соответствует микроструктуре исходного порошка. Согласно данным РФА, фазовый состав осажденных катодных материалов соответствует фазовому составу исходных порошков.

Таким образом, в ходе работы была показана принципиальная возможность осаждения различных порошков катодных материалов на металлические подложки с формированием сплошного и однородного покрытия. Дальнейшая работа направлена на формирование ЭФО-покрытий катодного материала с электрон-проводящей добавкой (сажа) и связующим (полимер), используемыми в традиционных литий-ионных аккумуляторах.

Список литературы

- [1] Il'ina E., Kalinina E. From bulk to thin-film electrolytes in all-solid-state batteries: challenges and opportunities // Russ. Chem. Rev. 2025. V. 94, № 12. P. 1–28. DOI: 10.59761/RCR5171.
- [2] Kalinina, E., Pikalova E. New trends in the development of electrophoretic deposition method in the solid oxide fuel cell technology: Theoretical approaches, experimental solutions and development prospects // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88, № 12. P. 1179–1219. DOI: 10.1070/RCR4889.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-00048, <https://rscf.ru/project/25-23-00048>.

Использование поли-(H₂MeOSalen) в качестве проводящей матрицы для катодов на основе LiFePO₄

Михаил А. Каменский, Анна С. Зиганшина, Юлия А. Положенцева, Мария В. Новожилова

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

kamenskiim689@gmail.com

Литий-ионные аккумуляторы занимают лидирующие позиции среди систем хранения и запасаения энергии вследствие высоких величин удельной мощности и энергии. Среди них аккумуляторы с катодными материалами на основе LiFePO₄ (LFP) активно развиваются за счет высокой циклической и термической стабильности, а также безопасности и стоимости. Тем не менее, они уступают катодам на основе слоистых оксидов никеля по практической удельной емкости (150 и >195 мАч/г) и рабочему напряжению (3.5 В и >4.2 В), соответственно.

Одним из способов улучшения функциональных свойств катодных материалов, наравне с их модификацией (поверхностной или на уровне кристаллической решетки), является более простой и эффективный метод изменения состава электродного материала. Ранее было показано, что использование проводящих полимеров в качестве связующего материала [1] или проводящей добавки [2] позволяет увеличить механические и электрохимические свойства катодных материалов.

В данной работе был рассмотрен полимер поли-(H₂MeOSalen), который обладает собственной электрохимической активностью в тех же условиях, что и образованный из него никелевый комплекс [3]. Он был применен в качестве дополнительной проводящей добавки с целью минимизации доли традиционно используемой углеродной сажи, или ее полной замены. Был использован метод *in situ* полимеризации исходного мономера в расширенном до 4.3 В отн. Li/Li⁺ диапазоне напряжений. Полученные результаты подтверждают, что использование проводящего полимера наиболее эффективно при сохранении небольших (до 2.5 масс.%) количеств углеродной сажи, поскольку собственная электронная проводимость поли-(H₂MeOSalen) недостаточна для эффективного накопления емкости при высоких скоростях заряд/разряда.

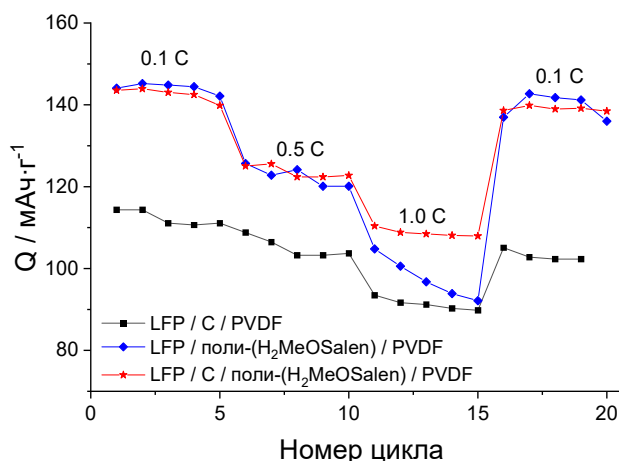


Рисунок 1. Зависимость удельной емкости от тока разряда для катодов на основе LFP с различным составом электродного материала.

Список литературы

- [1] Eliseeva S. N. et al. Effect of Combined Conductive Polymer Binder on the Electrochemical Performance of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries // *Energies*. 2020. Т. 13. С. 2163. DOI: 10.3390/en13092163.
- [2] O'Meara C. et al. Nickel–Salen-Type Polymer as Conducting Agent and Binder for Carbon-Free Cathodes in Lithium-Ion Batteries // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. Т. 11. С. 525–533. DOI: 10.1021/acsami.8b13742.
- [3] Polozhentseva J. et al. Reversible Redox Processes in Polymer of Unmetalated Salen-Type Ligand: Combined Electrochemical *In Situ* Studies and Direct Comparison with Corresponding Nickel Metallopolymer // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. Т. 23. С. 1795. DOI: 10.3390/ijms23031795.

Янтарный ангидрид как эффективная добавка в электролит для литий-ионных аккумуляторов

Мария М. Клименко¹, Наталия А. Гвоздик¹, Наталья С. Каторова¹, Евгений В. Антипов^{1,2,3}

¹ *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*

² *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

³ *Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*

mashalpshn@ioc.ac.ru

Современные требования к энергосистемам диктуют необходимость создания литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) с высокой удельной энергией и длительным сроком службы. Оптимальным сочетанием характеристик обладают системы на основе слоистого катода $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622) и графитового анода. Однако эксплуатационная стабильность таких систем сильно зависит от состава электролита и формирования устойчивых защитных слоев (SEI и CEI) на поверхностях электродов. Традиционно используемые добавки, такие как виниленкарбонат (VC) и фторэтиленкарбонат (FEC), эффективны, но отличаются высокой стоимостью.

В данной работе в качестве альтернативной добавки предложен янтарный ангидрид (SA). Основное внимание уделено чистоте компонента: разработана процедура перекристаллизации технического SA из безводного хлороформа для удаления примесей воды и янтарной кислоты. Испытания проводились в полных ячейках NMC622/графит с использованием электролита на основе LiPF_6 и смеси карбонатных растворителей. Электрохимические свойства оценивались методами гальваностатического циклирования и анализа дифференциальной емкости (dQ/dV).

Установлено, что использование неочищенного технического SA ведет к катастрофической деградации (сохранение лишь 76% емкости после 200 циклов) из-за инициации образования плавиковой кислоты примесями янтарной кислоты. Электролит, содержащий 1 об. % перекристаллизованного SA, обеспечил сохранение 92% емкости после 200 циклов. Этот результат сопоставим с показателями коммерческих добавок VC и FEC (91%). Показано, что SA разлагается в диапазоне потенциалов 2,4–2,8 В, что происходит раньше разложения основных компонентов электролита. Это способствует формированию однородных и стабильных защитных слоев, подавляющих дальнейшее окисление/восстановление электролита и растворение переходных металлов из катода.

Таким образом, янтарный ангидрид является доступной и высокоэффективной альтернативой дорогим импортным добавкам для ЛИА. Его внедрение позволяет достичь оптимального баланса между удельной емкостью, стабильностью циклирования и стоимостью конечного устройства, что открывает широкие перспективы для промышленного применения.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 26-73-32002).

Оптимизация протокола формирования поверхностных слоев для ускорения электрохимических испытаний литий-ионных аккумуляторов

Борис А. Кочергин¹, Наталия А. Гвоздик¹, Евгений В. Антипов^{1,2,3}

¹ *Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, Россия*

² *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

³ *Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*

boriskoch@ioc.ac.ru

За последние десятилетия литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) стали доминирующей технологией хранения энергии. Одной из наиболее критических и время затратных стадий при сборке и тестировании ЛИА является стадия формовки — первых циклов заряда-разряда, в ходе которых на поверхности электродов образуются защитные слои сложной структуры (SEI на аноде и CEI на катоде), чей состав во многом определяет долговечность работы аккумулятора. Классические подходы требуют длительного циклирования (до 5 циклов при малых токах C/20–C/10), что занимает от 2 до 5 суток. В условиях высокопроизводительного поиска новых составов электролитов такие временные затраты существенно снижают эффективность научно-исследовательских работ.

В данной работе, на основании анализа литературных данных и механизмов электрохимического разложения компонентов электролита, было проведено сравнительное исследование классического протокола формовки и ряда альтернативных методик ускоренного формирования поверхностных слоев. Изученные скоростные протоколы различаются варьируемыми значениями потенциалов, температурных условий, импульсных нагрузок и их комбинациями. Эксперименты проводились на полных ячейках формата CR2032 с катодом $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622) и графитовым анодом. Контрольная группа ячеек подвергалась стандартной формовке, после чего следовало длительное циклирование для определения скорости деградации емкости. Для оценки качества сформированных слоев применялся комплекс физико-химических методов анализа: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS), ИК-спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения (ATR-FTIR), сканирующая электронная (SEM) и атомно-силовая микроскопия (AFM).

В результате работы были апробированы различные методики ускоренной формовки литий-ионных аккумуляторов монеточного типа. Показана применимость подходов быстрой формовки для полных ячеек формата CR2032 NMC/графит. Полученные результаты позволили увидеть разницу в SEI/CEI в зависимости от применяемого протокола формовки.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 26-73-32002).

Влияние природы электролита на кулоновскую эффективность процесса осаждения-растворения лития в безанодных литиевых аккумуляторах

Юлия О. Кудряшова¹, Илья М. Гаврилин¹, Сергей А. Ли¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук,
Москва, Россия

Yulia.kudryashova@mail.ru

В условиях интенсивного развития электротранспорта, портативной электроники и систем хранения энергии для возобновляемых источников критически необходимы химические источники тока следующего поколения с существенно более высокой удельной энергией. Удельная энергия литий-ионных аккумуляторов на основе электрохимической системы «литированные оксиды металлов — графит» приближается к своему пределу (~270 Вт·ч/кг). Это не позволяет в полной мере удовлетворить растущие потребности наземного и воздушного электротранспорта, портативной электроники и различных электроприводных устройств. В связи с этим особую актуальность приобретает разработка безанодных литиевых аккумуляторов, удельная энергия которых на 30% выше, позволяющая значительно расширить возможности применения энергонакопителей в ключевых технологических областях.

Безанодные литиевые аккумуляторы представляют собой инновационный тип перезаряжаемых источников тока, в конструкции которых отсутствует традиционный анод. Его функцию выполняет металлический токоотвод, на поверхности которого при заряде осаждается литий в виде металлического осадка. Ключевой проблемой при разработке эффективных безанодных литиевых аккумуляторов является низкая кулоновская эффективность осаждения-растворения лития на токоотводе, которая вызвана неконтролируемым ростом дендритов. Изучение механизмов формирования литиевых осадков в разных электролитах позволило повысить кулоновскую эффективность осаждения-растворения лития за счет минимального образования дендритов и формирования более качественных слоев SEI.

Обеспечение стабильности процесса осаждения-растворения лития при длительном циклировании обусловлено подбором электролита и литиофильной подложки, контролирующей осаждение лития и формирующие защитный слой на его поверхности. В качестве литиофильного слоя было предложено использовать нанонити германия, сформированные различными способами на подложках из меди и титана. На кулоновскую эффективность процесса осаждения-растворения лития также сильно влияет и состав электролита. В данной работе исследовано влияние жидких электролитов на основе литийсодержащих солей LiTFSI и LiODFB в смеси карбонатного и эфирных растворителей на кулоновскую эффективность осаждения-растворения лития на подложках с германиевым литиофильным слоем. Проведено сравнение кулоновской эффективности, стабильности циклирования, а также качества сформированных литиевых осадков на подложках в электролитах составов 1 M LiODFB в ПК–ДМЭ в соотношении (7 : 3), 1 M LiTFSI в ДО–ДМЭ в соотношении (1 : 1) и 1 M LiTFSI в ДО–ДМЭ в соотношении (1 : 1) + 0.25 M LiNO₃. Установлено, что кулоновская эффективность в последнем из перечисленных составов (с добавкой LiNO₃) составила около 97% и не снижалась при длительном циклировании в отличие от электролитов без добавки LiNO₃, в которых кулоновская эффективность была существенно ниже.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 25-79-10341, <https://rscf.ru/project/25-79-10341/>.

Влияние деградации натрий-ионных аккумуляторов на параметры их безопасности

Сергей М. Кузовчиков¹, Вера С. Неудачина¹, Максим Сиротин¹,
Татьяна К. Захарченко², Дмитрий Никифоров¹, Даниил М. Иткис⁴

¹ *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семёнова РАН, Москва, Россия*

² *Bar-Ilan University, Ramat-Gan, Israel*

³ *Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия*

s.kuzovchikov@chph.ras.ru

Натрий-ионные аккумуляторы в последние годы начинают находить применение в портативной электронике, в первую очередь благодаря низкой стоимости по сравнению с классическими литий-ионными аккумуляторами. Также, натрий-ионные аккумуляторы считаются экологичнее, мощнее и безопаснее, по сравнению с литий-ионными аккумуляторами. Кроме того, значительный прогресс был достигнут в улучшении электрохимических характеристик, термической и циклической стабильности натрий-ионных аккумуляторов. Для производства натрий-ионных аккумуляторов используется широко распространённое сырьё, что наносит меньший вред экологии и существенно снижает стоимость [1]. Однако, в отличие от литий-ионных аккумуляторов, натрий-ионные исследованы намного меньше в контексте безопасности и термической стабильности, особенно в зависимости от состаривания.

Целью данного исследования было изучение влияния деградации натрий-ионных аккумуляторов на параметры, термической стабильности, безопасности и саморазогрева. Для этого состаривали 2 модели коммерческих натрий-ионных аккумуляторов (форм-фактор 18650, changui, KHP), и затем определяли температуру старта их термического разгона.

Для обеих моделей аккумуляторов были определены характеристики и состав электродов, сепаратора и электролита при помощи методов рентгеновской дифракции, электронной микроскопии, ядерного магнитного резонанса и др. Состаривание аккумуляторов проводили при помощи циклического заряда-разряда постоянным током, для уменьшения ёмкости до 95%, 90%, 80% от исходной.

Определение температуры термического разгона проводили при помощи нагрева аккумулятора с постоянной скоростью в герметичной камере, с фиксацией общего давления и температуры аккумулятора. Также после термического разгона отбирали образовавшиеся газы, для анализа их горючести и токсичности.

В результате было показано, что термическая стабильность обеих моделей аккумуляторов уменьшается при состаривании. При этом доля токсичных газов, выделяющихся при термическом разгоне, при состаривании падает, но доля горючих газов возрастает. Также было обнаружено различие между моделями как в динамике состаривания, так и в термической стабильности – чем выше термическая стабильность, тем выше скорость состаривания, что может быть связано с составом электролита.

Таким образом, показана динамика изменения характеристик безопасности и термической стабильности натрий-ионных аккумуляторов в процессе их циклического состаривания.

Список литературы

- [1] Kausthubharam и др. Perspective on Thermal Stability and Safety of Sodium-Ion Batteries // ACS Energy Lett. 2025. Т. 10, № 11. С. 5383–5397.

Разработка композитных полиолефиновых сепараторов для литий-ионных аккумуляторов

Артём А. Курлыкин^{1,2}, Юрий Ю. Дихтяр^{1,3}, Артём В. Колесников², Олеся О. Капитанова^{1,3}

¹ Автономная некоммерческая организация “ИДЕЯ”, Москва, Россия

² Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

³ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

artem.kurlikin@scientificideas.org

Введение неорганических твердых электролитов в структуру сепараторов является перспективным подходом к повышению безопасности и эксплуатационных характеристик литий-ионных аккумуляторов [1]. Особый интерес представляют NASICON-подобные материалы, такие как LATP ($\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$), обладающие высокой литий-ионной проводимостью, химической стабильностью по отношению к высоковольтным катодным материалам [2].

Целью данной работы является исследование влияния размера частиц LATP на морфологию и электрохимические свойства композитных полиолефиновых сепараторов. Модифицированные сепараторы были получены путем нанесения суспензии на основе LATP и полимерного связующего на коммерческий сепаратор Celgard 2500. Были исследованы образцы с различным размером частиц LATP: ~50 нм, 300 нм, 600 нм и ~1 мкм. Наноразмерные частицы были получены растворным методом. Субмикронные и микронные частицы были синтезированы твердофазным методом. Фазовый анализ полученных образцов LATP продемонстрировал преимущественно однофазный состав. Толщину покрытий варьировали в диапазоне от 3 до 10 мкм. Продemonстрировано улучшение термической стабильности композитных сепараторов по сравнению с исходным.

Электрохимические свойства композитных сепараторов изучали в симметричных ячейках методом импедансной спектроскопии и гальваностатического циклирования. Показано, что модификация сепаратора керамическим покрытием приводит к уменьшению ионного сопротивления и улучшению стабильности циклирования. Установлено, что размер частиц LATP существенно влияет на формирование покрытия и, как следствие, на электрохимические характеристики. Наилучшие результаты демонстрируют сепараторы с покрытием толщиной 3 мкм и размером частиц 300 нм, для которых достигается оптимальное сочетание однородности покрытия и эффективных ион-транспортных свойств.

В результате показано, что оптимизация дисперсности LATP является ключевым параметром при разработке композитных полиолефиновых сепараторов. Полученные результаты демонстрируют перспективность использования керамических частиц для повышения стабильности работы литий-ионных систем.

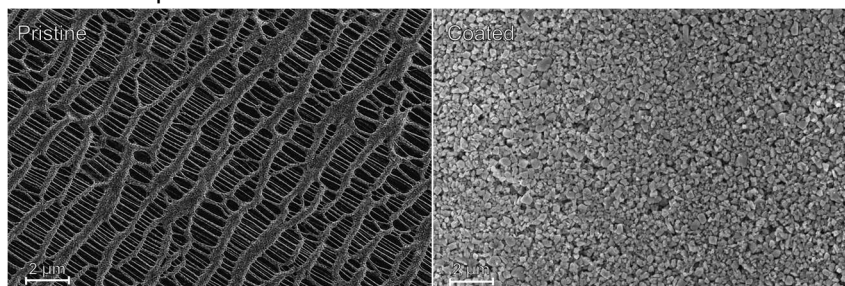


Рисунок 1. Снимки растровой электронной микроскопии (РЭМ) Celgard 2500 (слева) и модифицированного сепаратора.

Список литературы

- [1] Tianhang Zhang и др. Improving the Safety of HED LIBs by Co-Coating Separators with Ceramics and Solid-State Electrolytes // *Energy Mater Adv.* 2024. Т. 5.0085. DOI:10.34133/energymatadv.0085.
- [2] Diancheng Zhou и др. Glass-ceramic two-phase sintering enhancing electro-chemo-mechanical properties of NASICON electrolyte for solid-state batteries // *Chemical Engineering Journal.* 2025. Т. 250, С. 165760. DOI: 10.1016/J.CEJ.2025.165760.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (№ 24-79-10126).

Литированный слоистый оксид никеля, кобальта и алюминия для безанодных литиевых аккумуляторов

Сергей А. Ли¹, Илья М. Гаврилин¹, Юлия О. Кудряшова¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

li.sergey.99@mail.ru

Литированный слоистый оксид никеля, кобальта и алюминия (NCA) является перспективным катодным материалом для безанодных литиевых аккумуляторов. Его теоретическая зарядная ёмкость составляет 279 мАч/г (для $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$). В настоящей работе рассмотрены электрохимические характеристики данного катодного материала при работе в 1 М растворе перхлората лития в смеси диоксолана и диметоксиэтана в эквиобъёмном соотношении (1 М LiClO_4 в ДО–ДМЭ (1 : 1 об.)).

На рис. 1 (слева) приведены циклические вольтамперограммы электрода на основе NCA, зарегистрированные при разных скоростях развёртки потенциала. Эти кривые хорошо соотносятся с данными, полученными в [1] для электрода на основе NCA в 1 М растворе LiClO_4 в смеси пропиленкарбонат–диметокситан (7 : 3).

На рис. 1 (справа) представлены результаты циклирования электрода на основе NCA в гальваностатическом режиме при различных плотностях тока. Все зарядно-разрядные кривые имеют вид характерный для NCA. При измерениях в диоксолан-диметоксиэтанном растворе при небольшой плотности тока (20 мА/г) средний зарядный и разрядный потенциалы практически совпадают и составляют 3.81 и 3.79 В, соответственно. Повышение плотности тока приводит к увеличению поляризации, что приводит к увеличению зарядного и снижению разрядного потенциалов.

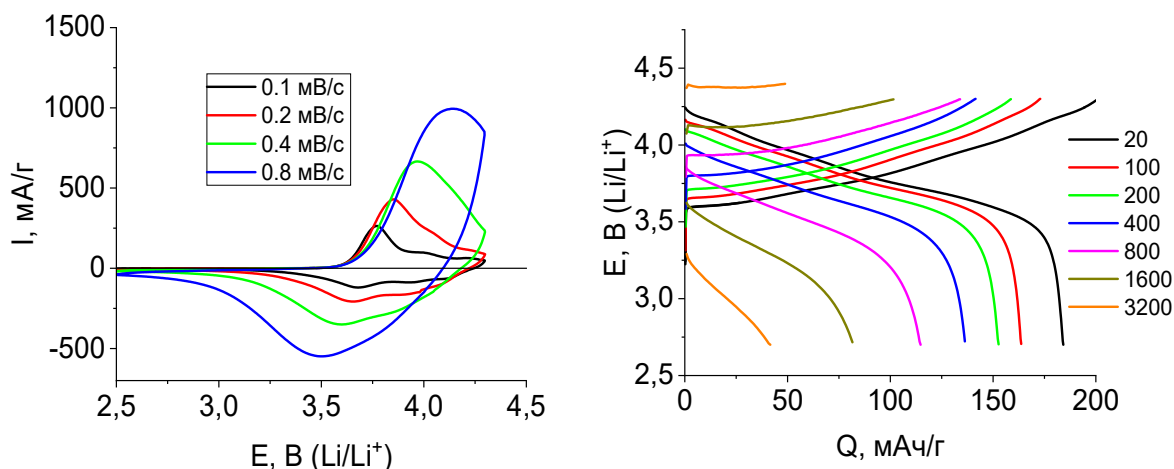


Рисунок 1. Циклические вольтамперограммы (слева) и гальваностатические зарядно-разрядные кривые (справа) электродов на основе NCA в 1 М LiClO_4 в смеси диоксолан–диметоксиэтан (1:1).

Список литературы

- [1] Скундин А.М., Кулова Т.Л., Гаврилин И.М. и др. Влияние состава литийсодержащего электролита на электрохимические характеристики слоистого оксида никеля, кобальта и алюминия // Журн. физ. химии, 2025. Т. 99 С. 975. DOI: 10.7868/S3034553725100177.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда грант № 25-79-10341, <https://rscf.ru/project/25-79-10341/>.

Исследование влияния платинированного углеродного материала на электрические характеристики ХИТ электрохимической системы Li/SOCl₂

Алексей А. Лужанский¹, Богдан А. Манохин², Дмитрий Б. Федотов¹

¹ Акционерное общество инженерная фирма «Орион-ХИТ» Новочеркасск, Россия

² Южно-Российский государственный политехнический университет имени М. И. Платова, Новочеркасск, Россия

orion-hit@mail.ru

Электрохимическая система литий/тионилхлорид (Li/SOCl₂) обладает высокой теоретической и практически достигнутой удельной энергией, что делает её перспективной к применению при проектировании и разработке химических источников тока (ХИТ) [1,2]. Большинство вариантов исполнений ХИТ системы Li/SOCl₂ являются катоднолимитированными. Тионилхлорид, который является активным веществом — жидким катодом, восстанавливается на пористом электроде из углеродного материала [2] и, соответственно свойства поверхности такого электрода оказывают существенное влияние на электрические характеристики ХИТ в целом. Одним из способов улучшения электрических параметров ХИТ системы Li/SOCl₂ является введение различных катализаторов в состав углеродного материала. Согласно литературным данным и научно-технической документации введение платины, по сравнению с такими металлами как палладий и рутений, оксидами и нитридами металлов, является наиболее эффективным мероприятием для обеспечения каталитических свойств в электродном материале [3]. Данное исследование направлено на модернизацию технологии изготовления положительного электрода литий/тионилхлоридных ХИТ. Основная цель работы — исследование влияния платинированного углеродного материала на мощность и емкость ХИТ.

В рамках эксперимента были изготовлены образцы углеродных пластин с разным содержанием наночастиц платины на углеродном носителе: 0% — как контрольный образец, 1 %, 5 %, 10 % и 20 %. Исследование электрических характеристик проводили при плотностях тока 5, 10 и 20 мА/см² в нормальных климатических условиях. На рисунке 1 приведены графики зависимости удельной емкости (Q_v) и напряжения в середине разряда ($U_{ср}$) от содержания наночастиц платины (Pt) в углеродном материале положительного электрода при различных плотностях тока разряда.

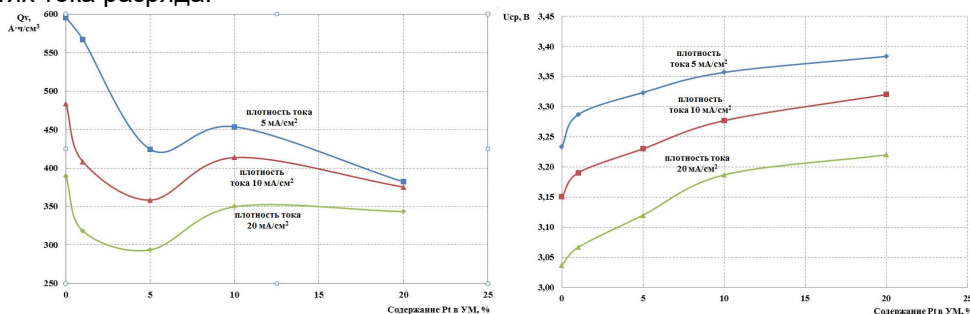


Рисунок 1. Зависимость объемной удельной емкости и разрядного напряжения от количества наночастиц платины на углеродном носителе

Следует отметить, что использование платинированного углеродного материала приводит к снижению удельной емкости по отношению к контрольному образцу. Так при плотности тока 5 мА/см² может происходить снижение емкости до 38 %, при плотности тока 10 мА/см² на 22–23 %; при плотности тока 20 мА/см² на 26 %. Вместе с тем с увеличением количества платины в углеродном материале наблюдается рост разрядного напряжения при всех плотностях тока в среднем на 0,06 В при 1 % Pt; на 0,09 В — при 5 % Pt; на 0,13 В при 10 % Pt; на 0,18 В — при 20 % Pt. Таким образом можно сделать вывод, что введение 10–20 % Pt в углеродный материал позволит увеличить разрядное напряжение, например, для 10 последовательно соединенных элементов на 1,3–1,8 В, при снижении емкости ориентировочно на 20 %. Таким образом, наиболее целесообразно применение платинированного углеродного материала в тех случаях, когда к ХИТ предъявляются высокие требования по мощности при функционировании в течение короткого времени. Особый интерес заключается в изучении работоспособности ХИТ после длительного хранения, влияния платинированного углеродного материала на электрические характеристики ХИТ после хранения в течение 3–5 лет.

Список литературы

- [1] Современные химические источники тока. Гальванические элементы, аккумуляторы, конденсаторы. — СПб.:СПбГУКиТ, 2009. — 90 с.
- [2] Сербиновский М. Ю. Литиевые источники тока конструкции, электроды, материалы, способы изготовления и устройства для изготовления электродов — Ростов н/Д.: Изд-во Рост. ун-та, 2001. -155 с.: ил.:
- [3] Eichinger G., Semrau C., Jacobi W., Heydecke J., Development of high power lithium thionyl chloride batteries. // Proc. 34th Int. Power Sources Symp., Cherry Hill, N.Y., June 25-28, 1990. — New York, 1990. — P.250-254.

Исследование катодного материала на основе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}$ в карбонатных и глимовых электролитах для безанодных натриевых аккумуляторов

Артём А. Максимкин¹, Татьяна Л. Кулова¹, Илья М. Гаврилин¹, Дарья А. Дронова²,
Бекдават Б. Номозов², Евгения В. Ковтушенко¹

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

² Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», Зеленоград, Россия
artem.maksimkin18@gmail.com

В условиях истощения природных запасов лития и колебания цен на рынке электродных материалов разработка пост-литиевых перезаряжаемых источников тока является актуальной задачей в энергетических стратегиях многих стран мира [1]. В связи с этим, безанодные натриевые аккумуляторы представляют значительный интерес благодаря конкурентным характеристикам, более низкой стоимости и упрощенной технологии производства. Однако, существенным недостатком таких систем является недостаточная стабильность натрия в жидких апротонных электролитах. Таким образом, разработке более энергоемких катодных материалов уделено значительное внимание [2].

В данной работе исследованы электрохимические характеристики катодного материала на основе фторид-фосфата ванадия-лития ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{O}_2\text{F}$, NVPOF) в различных электролитах. NVPOF синтезировали при помощи гидротермального метода из водного раствора, содержащего 0.02 моль H_3PO_4 , 0.03 моль $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4$, 0.02 моль NH_4VO_3 , 0.04 моль NaF с добавлением 0.025 г углеродных нанотрубок. Синтез проводили в герметичном стальном автоклаве при 180°C в течение 6 часов. Активную массу получили путем смешивания NVPOF, сажи и поливинилиденфторида (PVDF) в соотношении 8:1:1 (масс.). Предварительно PVDF растворяли в N-метил-2-пирролидоне. Активную массу наносили на токоотвод из нержавеющей стали. Загрузка активной массы составляла около 8 мг/см². Полученные электроды сушили при температуре 90°C в течение 4 часов и прессовали на гидравлическом прессе давлением 1 т/см². Перед сборкой ячеек электроды сушили в вакуумной печи при температуре 120°C в течение 12 часов. В качестве электролита использовали 1M LiClO_4 в смеси пропиленкарбонат-этиленкарбонат (PC-EC) (1:1 об.) и 1M NaPF_6 в диметилевого эфире диэтиленгликоля (диглиме). Электрохимические исследования проводили в герметичных трехэлектродных ячейках, в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовали металлический натрий. Сборку ячеек проводили в герметичном перчаточном боксе в атмосфере аргона.

Стабильность электрохимических характеристик NVPOF была показана при гальваностатическом заряде-разряде при различных плотностях тока (от 10 до 800 мА/г) в двух электролитных системах. Удельная разрядная емкость при токе 10 и 800 мА/г составила, соответственно, 107 и 20 мА·ч/г. Снижение разрядной емкости в течении 100 циклов заряда-разряда током 100 мА/г не превышало 0.2%/цикл, что может свидетельствовать о низкой деградации материала. Таким образом, синтезированный NVPOF показывает хорошую стабильность в обеих рассмотренных электролитных системах, предлагая конкурентные характеристики в качестве катодного материала для безанодных натриевых аккумуляторов.

Список литературы

- [1] Wang J. Critical Risks in an Industry Chain-Based Global Lithium Supply Networks: Static Structure and Dynamic Propagation. Process Safety and Environmental Protection, 2025. 198. 107137. DOI: 10.1016/j.psep.2025.107137
- [2] Weldegebieal G.K. Sodium-Ion Batteries: From Conventional to Anode-Free Configurations: Materials, Mechanisms, and Future Prospects. Journal of Energy Storage. 2025. 135. 118386. DOI: 10.1016/j.est.2025.118386

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ №25-13-00125 (<https://rscf.ru/project/25-13-00125/>).

Возможность применения в ХИТ Li/SOCl_2 литиевого электрода, изготовленного методом магнетронного напыления.

Богдан А. Манохин¹, Алексей А. Лужанский², Дмитрий Б. Федотов²

¹ Южно-Российский государственный политехнический университет имени М. И. Платова, Новочеркасск, Россия

² Акционерное общество инженерная фирма «Орион-ХИТ», Новочеркасск, Россия

orion-hit@mail.ru

В связи с постоянно растущими требованиями к уровню мощности ХИТ, повышение характеристик при сохранении габаритных размеров является актуальной задачей. Одним из способов увеличения мощности ХИТ является снижение плотности тока разряда за счёт увеличения площади электродов при уменьшении их толщины. Существующий типовой метод изготовления литиевых электродов путём прокатки литиевых лент на коллектор тока позволяет получать электроды толщиной от 150 мкм. Альтернативным методом изготовления литиевого электрода является метод осаждения лития из раствора в жидком аммиаке, который позволяет получать электроды толщиной от 100 нм до 50–100 мкм, но одним из минусов данного метода является его токсичность [1]. Инновационным способом изготовления литиевого электрода, является метод магнетронного напыления металлического лития, который имеет высокую скорость нанесения слоя относительно способа осаждения из аммиака, точность параметров позволяет нанести слой лития от 5 мкм [2]. Основная цель исследования — это оценка возможности применения в ХИТ электрохимической системы Li/SOCl_2 литиевого электрода, изготовленного методом магнетронного напыления с целью повышения его мощности. Нанесение лития на коллектор тока для проведения исследований, выполнялось специалистами отдела электрохимической энергетики Уфимского Института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН.

В ходе исследований сравнивались результаты разряда электрохимических ячеек, в электродных блоках которых использовались контрольные литиевые электроды (изготовленные методом прокатки толщиной 210 мкм) и опытные образцы (полученные магнетронным напылением с толщиной лития — 5, 10, 25 мкм). Для краткости образцы «напылённых» литиевых электродов обозначены «30/5», «30/10», «30/25», где первая цифра обозначает толщину коллектора тока, а вторая — толщину слоя лития на каждой стороне коллектора. Для оценки ёмкости литиевого электрода выбрана конструкция электродного блока, в которой ёмкость лимитирована анодными процессами за счёт применения положительного электрода SOCl_2/C заведомо большей ёмкости.

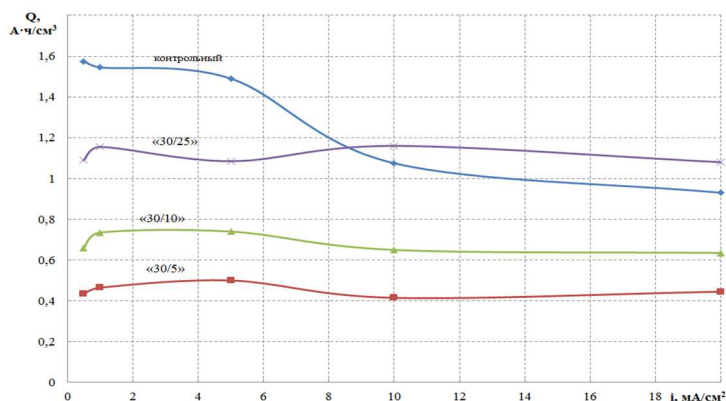


Рисунок 1. Зависимость удельной емкости литиевых электродов от плотности тока разряда.

При увеличении плотности тока выше 10 mA/cm^2 у контрольного (катодно-лимитированного) образца с толщиной лития 210 мкм произошло резкое падение удельной емкости, сохранившееся и при разряде плотностью тока 20 mA/cm^2 , что может объясняться ограничением «глубины» проработки положительного электрода и последующим возникновением диффузионных ограничений. В то же время, у образцов (анодно-лимитированных) с тонкослойным литием при повышении плотности тока разряда, значительных изменений удельной емкости не произошло, количество «проработанного» лития не достигло экстремума, при котором в положительном электроде возникают диффузионные ограничения. Таким образом, в результате проведенной работы подтверждено, что снижение толщины литиевого электрода с 210 до 25 мкм при плотностях тока разряда от 10 до 20 mA/cm^2 не окажет влияния на значения емкости ХИТ в целом, при этом за счет освобождающегося объема за счет снижения толщины литиевого электрода возникает возможность увеличения общей площади электродов, что позволит повысить мощность ХИТ.

Список литературы

- [1] 7 Ф108 П.89г. Пористые литиевые электроды и их использование в литиевых источниках тока. Porous lithium electrodes and their use in non-aqueous electrochemical cells: Пат. 4780380 США, МКИ⁴ H 01 M 6/16 / Prater K.B.; Standart Oil Co. (Indiana). — №618243, — Заявл. 07.06.84; Оpubл. 25.10.88; НКИ 429/194
- [2] Патент РФ 2135634 «Способ и устройство магнетронного распыления»; 27.09.1999/Васильев В. Г., патентообладатель — Санкт-Петербургский государственный технический университет.

Исследование анодного материала $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ дифракционными и спектроскопическими методами в режиме *operando*

Андрей П. Маренко¹, Анастасия М. Алексеева¹, Олег А. Дрожжин¹, Никита П. Иванов^{2,3},
Сергей С. Савин⁴, Олег О. Шичалин^{2,3}, Евгений В. Антипов^{1,5}

¹ Химический факультет, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

² Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

³ Сахалинский государственный университет, Южно-Сахалинск, Россия

⁴ НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

⁵ Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

marenko.andrey@mail.ru

Актуальной задачей электрохимического материаловедения является разработка новых анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов, характеризующихся высокой эксплуатационной безопасностью и стабильностью [1]. Перспективным анодным материалом является сложный оксид $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$, теоретическая ёмкость которого превышает $250 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, что соответствует интеркаляции 12Li^+ на ф.е. Коммерциализации $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ препятствует низкая кулоновская эффективность, особенно в начальных циклах заряда-разряда, причины которой не до конца изучены. Цель данной работы состоит в получении анодного материала на основе $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$, исследовании его электрохимических свойств, а также фазовых и структурных превращений в процессе Li^+ -(де)интеркаляции.

Для получения образцов $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ с различной микроструктурой (средний размер частиц от 200 нм до 10 мкм) использованы твердофазный и золь-гель методы синтеза с дополнительным помолом. Образцы охарактеризованы методом порошковой рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Углеродное покрытие нанесено осаждением углеродсодержащего прекурсора (глюкоза, полиакрилонитрил) из раствора или путем помола в планетарной мельнице с последующей термообработкой. Полученные материалы исследованы в двухэлектродных электрохимических ячейках с металлическим Li или LiFePO_4 в качестве противоиэлектрода в диапазоне потенциалов 1–3 В отн. Li/Li^+ . Последовательность фазовых превращений в процессе заряда-разряда исследована методом порошковой рентгеновской дифракции в режимах *operando* и *ex situ*. Полученные результаты сопоставлены с *operando*-данными рентгеновской спектроскопии поглощения. Установлено, что (де)интеркаляция Li протекает через последовательность двухфазных переходов с понижением симметрии. Анализ EXAFS спектров позволил выявить два соответствующих им дискретных состояния $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ и определить параметры окружения ниобия. Для материала, полученного твердофазным синтезом с углеродным покрытием из глюкозы, достигнута обратимая ёмкость более $220 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при кулоновской эффективности, близкой к 100%, и сохранением более 90% ёмкости после ста циклов заряда-разряда при плотности тока 1C.

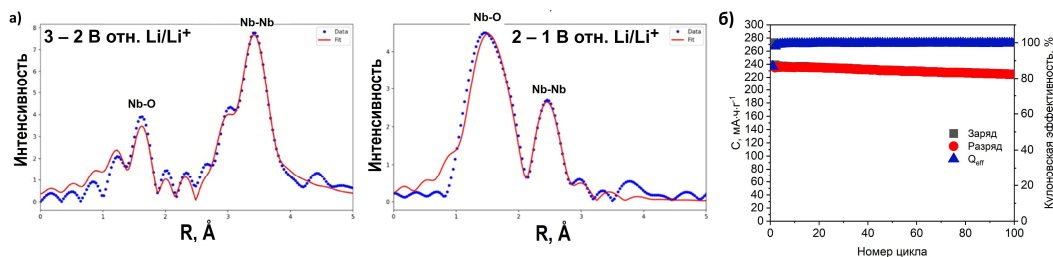


Рисунок 1. Экспериментальные и модельные Фурье-трансформанты *operando*-EXAFS спектров в процессе заряда-разряда $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ (а); зависимость емкости и кулоновской эффективности от номера цикла для анодного материала на основе $\text{PNb}_9\text{O}_{25}$ с нанесенным углеродным покрытием (1–3 В отн. Li/Li^+ , плотность тока 1C) (б).

Список литературы

- [1] Sieffert M., Bazylevych S. Anode Materials for High-Power Lithium-Ion Batteries // Annual Review of Materials Research. 2025. T 55. С. 231–253. DOI: 10.1146/annurev-matsci-080423-115453

Литий-ионный аккумулятор «погружного» типа. Возможности и перспективы

Татьяна И. Николаева, Мария А. Мартын, Михаил В. Птицын

ООО "Научно-технологический центр "АНК", Санкт-Петербург, Российская Федерация
ank.info@mail.ru

Освоение минеральных ресурсов Мирового океана требует создания специальных технических средств и комплексов, предназначенных для длительного функционирования в условиях повышенного гидростатического давления. По мере того, как условия эксплуатации такой техники становятся все более экстремальными, все большее число подводных операторов прибегают к её частичной или полной электрификации, чтобы оптимизировать затраты и снизить воздействие на окружающую среду. Рост подводной электрификации требует создания высокоэнергоемких аккумуляторных батарей, надежных и безопасных при эксплуатации.

Промышленно выпускаемые литий-ионные аккумуляторы не рассчитаны на эксплуатацию под водой. Как призматические, так и цилиндрические ячейки содержат некоторое количество воздуха вместе с электродами внутри жёсткого металлического корпуса. Когда воздух сжимается под действием внешнего гидростатического давления, корпус деформируется и разрушается, выводя элемент из строя. Аккумуляторы можно поместить в герметичный корпус, рассчитанный на высокое давление, но это создаёт дополнительные риски, связанные с нагревом, а также увеличивает массу и стоимость конструкции.

Некоторые литий-ионные аккумуляторы специально разработаны для подводного применения: к металлическому корпусу приваривается сжимаемый сильфон. Другой вариант — гибкие аккумуляторы в мягкой оболочке (rouch-элементы), которым сильфон не требуется, но они всё равно могут быть повреждены, если в оболочке остаётся слишком большой объём незаполненного воздуха. Большинство практически применяемых аккумуляторов — стандартные «rouch» элементы, которые были отобраны, квалифицированы и протестированы, чтобы гарантировать минимальное содержание газа и эффективную работу в конкретных подводных условиях [1].

В отличие от «rouch» аккумуляторов, разработанный НТЦ «АНК» погружной литий-ионный аккумулятор имеет прочный металлический корпус, заполняемый специальной диэлектрической жидкостью, передающей внешнее гидростатическое давление как на внешние стенки корпуса, так и внутрь аккумулятора. Гидростатическое давление передается внутрь корпуса через компенсатор, установленный на крышке аккумулятора [2].

Погружной литий-ионный аккумулятор данного типа фактически не является герметичным. Инертная диэлектрическая жидкость защищает электродный блок и электролит от воздействия внешней атмосферы или среды и одновременно обеспечивает свободный выход газов в аварийной ситуации, делая литий-ионный аккумулятор взрывобезопасным.



Рисунок 1. Динамика изменений емкости погружных LFP аккумуляторов в различных режимах и условиях проведения зарядно-разрядных циклов за период с 03.2023 г. по 08.2026 г.

Список литературы

- [1] Woods Hole Oceanographic Institution. A-6500 HOV Battery System Safety Assessment: technical report [Электронный ресурс]. URL: <https://darchive.mblwhoilibrary.org/handle/1912/554> (дата обращения: 2026). Р. 43.
- [2] Патент №217149, 2023 год.

Аноды для литий-ионных аккумуляторов на основе нано-Si и 2D MXene

Алеся В. Парфеньева, Александр М. Румянцев, Екатерина В. Астрова

Физико-технический институт им. А. В. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

cheal@mail.ioffe.ru

Для решения проблемы быстрой потери удельной емкости и деградации электрода на основе кремния (Si) предлагается использовать новый класс двумерных материалов, называемый MXenes. Такие соединения получают путем селективного травления элемента группы А из исходной MAX-фазы (где М — переходный металл, А — элемент группы А (напр., Al, Si, Ga, Ge), X — С или/и N). Благодаря своим уникальным свойствам, MXenes могут выступать в роли связующего, способного обеспечить не только адгезию к токосъемнику и механическую целостность электрода, но и сохранить высокую проводимость.

Среди синтезированных на сегодняшний день материалов $Ti_3C_2T_x$ обладает самой высокой электропроводностью и стабильностью циклирования. С помощью метода MILD (minimally intensive layer delamination) [1] нами был получен такой MXene, путем травления MAX-фазы (Ti_3AlC_2) с непрямым использованием HF, которая образуется *in situ* в смеси HCl+LiF. Разрядная емкость невелика ~ 100 мАч/г (теоретическая величина составляет 320 мАч/г), однако полученный $Ti_3C_2T_x$ демонстрирует высокую стабильность при циклических испытаниях (более 1300 циклов) [2].

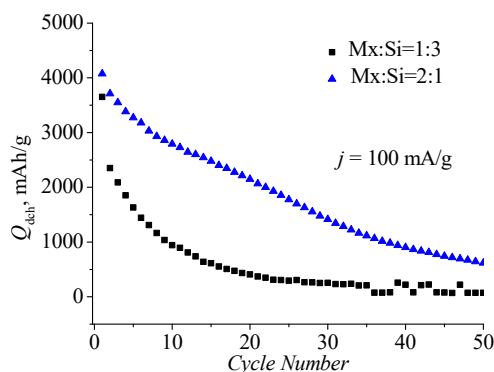


Рисунок 1. Зависимость разрядной емкости от номера цикла для композитов с разным соотношением Mx к n-Si (пересчет на массу Si).

Для исследования электрохимических свойств композита с Si электроды изготавливались по намазной технологии на медной фольге, используя водную суспензию полученного $Ti_3C_2T_x$ и наноразмерного кремния (n-Si), взятых в разных соотношениях. Испытания проводились в двухэлектродных ячейках в диапазоне напряжений от 3 В до 0.01 В, плотность тока первого цикла 20 мА/г, последующих 100 мА/г. Также были проведены скоростные испытания полученных электродов. Установлено, что при изменении тока со 100 до 1000 мА/г, удельная емкость для образца с большим содержанием Si падает в 20 раз, а для образца с меньшим содержанием Si всего лишь в 2,5 раза.

Первые полученные данные демонстрируют четкую зависимость стабильности циклирования от количества MXene (рис. 1) и от наличия углерода в составе электрода. Интерес вызывает высокое значение эффективности первого цикла (85–87%).

Список литературы

- [1] Naguib M., Kurtoglu M., Presser V., Lu J. et al. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 // *Adv. Mater.* 2011, 23, 4248. DOI: 10.1002/adma.201102306
- [2] Parfeneva A.V. Ulin V.P., Khrapova E.K. et al. Acceleration of the chemical lamination of Ti_3AlC_2 crystals in the presence of chloroauric acid with the formation of 2D MXenes // *Materials Science & Engineering B*. 2026. V. 323. P. 118811. DOI: 10.1016/j.mseb.2025.118811

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект № FFUG-2024-0017).

Cellulose Derived from Miscanthus as Promising Material for Production of Separators for Electrochemical Energy Storage Devices

Alina A. Perebeinos, Mariia A. Mozyleva, Tatiana B. Medvedeva, Marina V. Lebedeva,
Nikolay V. Gromov, Valentin N. Parmon

Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia

alina.perebeinos@mail.ru

The ever-increasing demand for energy and the widespread use of devices with self-contained power supplies are driving rapid growth in the production of energy storage devices such as lithium-ion batteries (LIBs) and supercapacitors (SCs). The growing production of electrochemical energy storage systems inevitably raises the issue of their disposal at the end of their service life, including the recycling of their key components, such as separators. Traditionally, their disposal is carried out by incineration, which is extremely unfavorable for the environment, as the combustion of organic separator materials, primarily made of synthetic polymers (polyethylene, polypropylene, etc.), causes CO₂ emissions. High environmental risks necessitate the development of new separator materials based on alternative raw materials to fossil fuels [1]. It is generally recognized that the use of cellulose, a plant-based polysaccharide, in separator manufacturing offers promising results in terms of environmental safety and is consistent with sustainable development principles. It has previously been shown that complete thermal degradation of a polyolefin separator with a molar mass of 100,000 g/mol results in CO₂ emissions of 3.1 g/g of polyolefin, compared to 1.6 g/g for a cellulose membrane [2]. Considering that the same amount of CO₂ is absorbed during growth of the plant from which the cellulose is isolated, carbon dioxide emissions and the carbon footprint of disposal of separators based on this natural polymer are reduced to virtually zero. Furthermore, due to properties such as good wettability of cellulose with water and water-based electrolyte solutions, this natural biopolymer is already being used in industrial separator manufacturing.

This work proposes a method for manufacturing separators based on cellulose isolated from the "energy crop" miscanthus using various approaches (oxidative delignification and reductive catalytic fractionation, combined treatment with nitric acid). The isolated miscanthus cellulose samples differed in the amount of impurities (lignin and hemicelluloses) and degree of polymerization (DP). Cellulose separators for SCs and cellulose acetate-based composites for LIBs were fabricated from the obtained celluloses.

The cellulose separators were obtained by phase inversion: 1) from a cellulose (2.5 wt%)/DMAc/LiCl mixture, and 2) using [Emim]Cl/ZnCl₂. The prepared separators possessed characteristics comparable to commercial ones. Specifically, porosity ranged from 48 to 65%, thickness from 18 to 90 μm, and electrolyte (1 M Na₂SO₄) uptake from 44 to 132%. The separators were tested in a prototype SC housed in a CR2032 coin cell battery using 1 M Na₂SO₄ as the electrolyte (the electrode was commercial coconut carbon). Cyclic voltammetric curves were obtained (with a potential scan rate of 10 mV/s). Among the cellulose separators, the sample made from miscanthus cellulose isolated by oxidative delignification and using [Emim]Cl/ZnCl₂ exhibited the lowest resistance and a typical curve shape of a semicircle and a sloping Warburg curve, comparable to a commercial separator.

Cellulose acetate-based composites were tested in LIBs. The test data will be presented in the report.

References

- [1] Chen P., Lin X., Yang B., Gao Y., Xiao Y., Li L., Zhang H., Li L., Zheng Z., Wang J. Chou S. Cellulose Separators for Rechargeable Batteries with High Safety: Advantages, Strategies, and Perspectives // *Advanced Functional Materials*. 2024. P. 2409368. DOI: 10.1002/adfm.202409368
- [2] Lebedeva M. V., Mozyleva M. A. Parmon V. N. Technical Approaches for Preparation of Cellulose-Based Separators for Application in Supercapacitors // *Energy Technology*. 2025. V. 13. N. 10. P. 2402365. DOI:10.1002/ente.202402365

Acknowledgements

This work was supported by the Russian Science Foundation (project No 24-13-00406).

Углеродные анодные материалы для гибридных натрий-ионных/натрий металлических аккумуляторов

Олеся И. Перминова¹, Григорий П. Лакиенко^{1,2}, Олег А. Дрожжин^{1,2}

¹ *Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия*

² *Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*

Lesya.perminona@list.ru

В настоящее время наблюдается активное развитие технологии натрий-ионных аккумуляторов, которые, благодаря распространенности и доступности натрия, рассматриваются как перспективная альтернатива литий-ионным аккумуляторам. Однако их удельная энергоемкость уступает литиевым аналогам. Гибридные натрий-ионные/натрий-металлические системы (anode-less) позволяют преодолеть это ограничение за счет осаждения металлического натрия на углеродную матрицу, что повышает общую емкость анода [1]. Однако разработка данной технологии сталкивается с проблемой, связанной с недостаточной обратимостью процессов осаждения металлического натрия, что негативно сказывается на показателях кулоновской эффективности [2].

В данной работе исследуются углеродные материалы различной морфологии для определения электрохимических характеристик, таких как емкость, кулоновская эффективность и циклируемость. Экспериментальная часть работы включала изготовление электродов из отобранных углеродных материалов, сборку электрохимических ячеек и проведение гальваностатического зарядно-разрядного циклирования в диапазоне плотностей тока от 25 до 250 мА/г при температурах 10, 25 и 50 °С.

Были проведены электрохимические исследования с прикладыванием различного давления на электроды внутри ячейки от 130 до 390 КПа. В целях предотвращения короткого замыкания тестировались слои сепараторов различной толщины, что позволило установить взаимосвязь работы электрохимической ячейки от величины приложенного давления.

Кроме этого, было исследовано влияние размера частиц на электрохимические характеристики неграфитизируемого углерода. Полученные экспериментальные данные демонстрируют четкую зависимость: начальная кулоновская эффективность последовательно возрастает с 82,6% до 85,9% по мере увеличения размера частиц от 0.2 до 1.6.

В ходе исследования было установлено, что в зависимости от типа углеродного материала, используемого в качестве электрода, температуры отжига и других параметров гибридная система демонстрирует разное электрохимическое поведение.

Список литературы

- [1] Shpalter D. et al. Hard carbon anode materials for hybrid sodium-ion/metal batteries with high energy density //Journal of Power Sources. 2024. Т. 624. С. 235547.
- [2] Deysher G. et al. Design principles for enabling an anode-free sodium all-solid-state battery //Nature Energy. 2024 Т. 9. №. 9. С. 1161-1172.

Исследование ионной проводимости смесевых полимерных электролитов на основе поливинилиденфторида, полиглицидилметакрилата и поли-2-гидроксиэтилметакрилата

Артём Р. Ревенков, Виктор В. Климов, Алексей Н. Гайдадин, Александр В. Навроцкий

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

Ar-rev1@mail.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) занимают доминирующее положение на рынке источников тока и широко применяются в портативной электронике, электромобилях и системах накопления энергии. Наиболее широко распространены ЛИА, содержащие жидкие органические электролиты, которые, несмотря на высокую ионную проводимость (10^{-2} См/см), обладают существенными недостатками: высокой горючестью, склонностью к утечке, термической нестабильностью и риском роста дендритов лития, что приводит к короткому замыканию [1]. Твёрдые полимерные электролиты (ТПЭ) рассматриваются как перспективная альтернатива жидким: они негорючие, исключают утечку электролита и совместимы с литиевыми анодами. Наиболее изученным полимером для ТПЭ является полиэтиленоксид (ПЭО), однако вследствие высокой кристалличности его ионная проводимость при комнатной температуре не превышает 10^{-6} См/см, а удовлетворительные характеристики достигаются лишь при температурах выше 60°C [2]. Это ограничивает практическое применение систем на основе ПЭО и стимулирует поиск альтернативных полимерных матриц.

В данной работе исследуются квази-твёрдые смесевые полимерные электролиты на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) и метакриловых полимеров: полиглицидилметакрилата (ПГМА) и поли-2-гидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА). Данные полиметакрилаты являются аморфными, что способствует увеличению сегментальной подвижности цепей и росту ионной проводимости при комнатной температуре. Помимо этого, каждый из выбранных полимеров содержит электроотрицательные функциональные группы, способствующие диссоциации литиевой соли и координации ионов лития: эпоксидные группы в ПГМА и гидроксильные группы в ПГЭМА.

В ходе работы были получены квази-твёрдые смесевые полимерные электролиты методами лития из раствора и in-situ УФ-полимеризацией. Наилучшие показатели ионной проводимости при 25°C продемонстрировали плёнки ПВДФ–ПГМА, достигнув значений порядка 10^{-4} См/см при содержании остаточного растворителя до 30 масс. %. Электролиты на основе ПВДФ–ПГЭМА и ПВДФ–ПТФЭМА показали проводимость на уровне 10^{-5} См/см при аналогичном содержании остаточного растворителя.

Числа переноса катиона Li^+ , определённые методом поляризации постоянным током, составили 0,45 для системы ПВДФ–ПГМА и 0,56 для системы ПВДФ–ПГЭМА, что указывает на преимущественно катионный характер переноса заряда и свидетельствует о выгодном взаимодействии между ионами лития и полярными функциональными группами полимерных матриц.

Электрохимические испытания ячеек $\text{LiFePO}_4 \mid \text{ПВДФ-ПГМА} + 50 \text{ масс. \% LiPF}_6 \mid \text{Li}$ при 25°C подтвердили работоспособность полученных электролитов: удельная разрядная ёмкость составила 154 мАч/г при C/10, а циклическая устойчивость — не менее 500 циклов при 1C без значительной деградации ёмкости, что свидетельствует о стабильности межфазных границ и механической целостности пленки электролита.

Таким образом, в настоящей работе разработаны квази-твёрдые смесевые полимерные электролиты на основе ПВДФ и метакриловых полимеров — ПГМА, ПГЭМА. Показано, что введение аморфных полиметакрилатов с электроотрицательными функциональными группами обеспечивает высокую ионную проводимость до 10^{-4} См/см при температуре 25°C .

Список литературы

- [1] Wang, L. Solid Polymer Electrolyte with Dual Lewis-Acid Filler for Ultra-Stable Lithium Metal Batteries / L. Wang [et al.] // *Advanced Materials*. — 2025. — DOI: 10.1002/adma.202501142.
- [2] Review on Comparative Study of Solid Polymer Electrolyte Polyethylene Oxide (PEO) Doped with Ionic Liquid / [et al.] // *Macromolecular Symposia*. — 2024. — Vol. 413, № 1. — DOI: 10.1002/masy.202300050.

Благодарности

Авторы благодарят коллектив под руководством профессора Сергеева В. Г. за проведение экспериментов ряда электрохимических исследований и обсуждения результатов (МГУ, каф. ВМС).

Применение высокодонорных растворителей для улучшения разрядных характеристик первичных литий-фторуглеродных ХИТ

Вячеслав С. Савин^{1,2}, Алина И. Иноземцева²

¹ Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

² Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия

s.v.s.alch@gmail.com

Литий-фторуглеродные (Li/CF_x) источники тока хорошо известны благодаря высокой теоретической ёмкости, плоской разрядной кривой и широкому диапазону рабочих температур. Они находят применение в таких областях, как медицинская электроника, военная техника и космическая отрасль, где предъявляются высокие требования к плотности энергии и безопасности. Однако, основными проблемами системы Li/CF_x являются низкая электронная проводимость катодного материала и сила связи углерода с фтором, что приводит к сильной поляризации и к существенному снижению рабочего напряжения относительно теоретического значения, а также ухудшению характеристик при высоких токах разряда. Таким образом, разработка эффективных способов повышения разрядного напряжения при сохранении ключевых преимуществ является приоритетной задачей. Наиболее экономичным подходом считается оптимизация состава электролита, чтобы понизить энергию связи фтора с углеродом и тем самым повысить рабочее напряжение при высоких токах разряда.

В литературе были представлены свидетельства того, что увеличение донорности растворителя повышает среднее напряжение при разряде, однако, такая корреляция наблюдается не для всех растворителей. В настоящей работе мы исследуем разрядные характеристики Li/CF_x элементов, содержащие в составе электролита следующие высокодонорные растворители: N,N'-диметилпропиленмочевина (DN=38), 1-метилимидазол (DN=33), 1,3-диметил-2-имидазолидинон (DN=27). Для данных растворителей были исследованы зависимости рабочего напряжения от донорного числа и других параметров, таких как проводимость, число переноса по Li⁺ и энергия сольватации Li⁺. Было показано, что использование высокодонорных растворителей в составе электролита позволяет повысить рабочее напряжение с 2.5 В (в электролите на основе чистого пропиленкарбоната) до 2.7–2.8 В.

Исследование влияния содержания биндеров на электрохимические и эксплуатационные характеристики анодов литий-ионных аккумуляторов с силицированным графитом в качестве активного материала

Сергей Д. Суглобов¹, Дарья А. Семененко², Елена В. Алексеева²

¹ НПО «Промтехнолит», Санкт-Петербург, Россия

² Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия
s.suglobov@promtechnolit.ru

Использование кремний-графитовых композитных анодов открывает перспективный путь к разработке литий-ионных батарей с более высокой плотностью энергии. Однако гетерогенность процессов заряда-разряда и значительное объемное расширение кремния создают существенные препятствия на пути к практическому использованию таких систем. Одна из эффективных стратегий повышения стабильности этих электродов заключается в оптимизации их состава, в частности типа и содержания связующих материалов.

В данном исследовании изучалось электрохимическое поведение кремнийсодержащих композитных анодов в зависимости от состава связующего. Использовалась тройная система связующих, состоящая из карбоксиметилцеллюлозы (CMC-Na), полиакрилата лития (PAA-Li) и бутадиен-стирольного каучука (SBR), при этом содержание первых двух компонентов варьировалось для оценки его влияния на характеристики электрода.

Были оценены ключевые электрохимические характеристики, включая кулоновскую эффективность и удельную емкость в условиях гальваностатического заряда-разряда при различных токах. Долговременная стабильность электродов при эксплуатации также оценивалась определением сохранения емкости при длительном циклировании с постоянной скоростью заряда-разряда. Кроме того, кажущиеся коэффициенты диффузии ионов лития и поляризационное поведение анализировались с использованием метода гальваностатического прерывистого титрования (GITT), что позволило получить дополнительную информацию о кинетике электродных процессов.

Результаты показывают, что состав связующего вещества оказывает значительное влияние на стабильность электрода и ионный транспорт. Хотя полученные результаты относятся к материалам, использованным в данной работе, исследование устанавливает практический и систематический подход к оптимизации состава электродов. Эта методология может быть применена для оптимизации состава используемого биндера на основе имеющегося на производстве сырья, что способствует разработке более надежных и высокоэффективных электродов.

In-depth analysis of commercially available sodium-ion batteries

Mikhail Yu. Tashlanov, Anatoly S. Volkov, Maria V. Makarova, Stanislav S. Fedotov

Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia

m.tashlanov@skoltech.ru

In recent years, the fundamental research and development of sodium-ion batteries have been complemented by the transfer of this technology into the real market with an emphasis on large-scale applications (grid energy systems, freight and passenger transport, and so on). Although a significant number of manufacturers are introducing their products to this market, independent tests and comparison of such sodium-ion batteries is currently limited to a few studies [1–4]. In addition, important aspects of sodium-ion battery performance at low temperatures and cell behavior during discharge and further storage at 0 V are often omitted in abovementioned works. Therefore, comprehensive characterization of commercial sodium-ion batteries remains a pressing task now.

The report will present the results on reverse-engineering a series of 18650, 32700, 32140 cylindrical and 7 Ah pouch-type sodium-ion battery cells produced under the number of brands (HiNa, Hakadi, LiitoKala, Selian Energy, VariCore, and others). Crystal structures, chemical composition, and morphology of the electrode materials recovered from these cells were studied and juxtaposed. It was found that most manufacturers of cylindrical cells prefer O3-type $\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ layered oxides as the cathode material, while polyanionic compounds (e.g., $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$) or Prussian blue analogues are much less common. Scanning electron microscopy revealed that the particles of layered oxide cathodes have either spherical morphology with monomodal or bimodal distribution in the electrodes, or a so-called “single-crystal” morphology, while the plate-like irregular particles are typical for all hard carbon anodes. In addition, doping and/or surface coating with alkaline-earth and some other elements were observed for the layered oxides. Long-term and rate performance tests were carried out to estimate key electrochemical characteristics and assess compliance with the parameters declared by the manufacturer. Moreover, cells’ performance under low-temperature conditions were correlated with the electrolytes’ formulations from the NMR spectroscopy data. As for the latter, organic carbonates both cyclic and linear are proved to act as the main solvents in electrolytes, while the main differences lie in the additives.

In the talk, details of the cells’ reverse-engineering will be presented to compile the understanding of the current state-of-the-art sodium-ion battery technology and market.

References

- [1] He M. et al. Assessment of the first commercial Prussian blue based sodium-ion battery // *Journal of Power Sources*. 2022. T. 548. C. 232036.
- [2] He M. et al. High power NVPF/HC-based sodium-ion batteries // *Journal of Power Sources*. 2023. T. 588. C. 233741.
- [3] Laufen H. et al. Multi-method characterization of a commercial 1.2 Ah sodium-ion battery cell indicates drop-in potential // *Cell Reports Physical Science*. 2024. T. 5. № 5. C. 101945.
- [4] Wittman R.M. et al. Initial characterization and cycling of two batches of commercial hard-carbon/ $\text{Na}_x\text{Ni}_y\text{Fe}_z\text{Mn}_{1-y-z}\text{O}_2$ sodium ion 18650 batteries as a potential replacement for lithium-ion batteries // *EES Batteries*. 2026. T. 2. № 1. C. 11–22.

Acknowledgements

This work was supported by RSF grant 25-13-90002.

Последовательное извлечение лития, марганца и кобальта из раствора выщелачивания отработанных ЛИА, полученного с использованием лимонной кислоты

Василий А. Троицкий^{1,2}, Алексей С. Будников², Роман Р. Логинов¹, Дмитрий Ю. Бутыльский¹,
Нина В. Смирнова²

¹ Лаборатория Современные литиевые технологии,
Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

² Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
имени М. И. Платова, Новочеркасск, Россия

[5] troiczkiy.1999@mail.ru

Переработка литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) — важная экономическая и экологическая задача. Пирометаллургические методы неприменимы в случае извлечения лития, а классические гидрометаллургические методы (выщелачивание неорганическими кислотами с осаждением) создают высокую экологическую нагрузку. Альтернативой являются безреагентные мембранные методы разделения (электробаромембранный, селективный электродиализ) [1, 2]. Использование органических кислот (лимонной, щавелевой, муравьиной) для выщелачивания катодов NMC позволяет применять классический электродиализ, так как образуются анионные комплексы Ni, Co и Mn, не взаимодействующие с Li⁺. Лимонная кислота предпочтительна благодаря биоразлагаемости, экологичности и низкой стоимости [3]. В работе [2] классическим электродиализом извлечено более 70% лития, однако в растворе остаются ценные ионы Ni, Co и Mn. Цель работы — исследование оптимальных значений pH для поэтапного извлечения анионных комплексов Co, Ni и Mn электродиализом. Для этого использован программный комплекс Medusa-Hydra. На рисунке 1 представлены распределения долей соединений марганца и кобальта в лимонной кислоте в зависимости от pH.

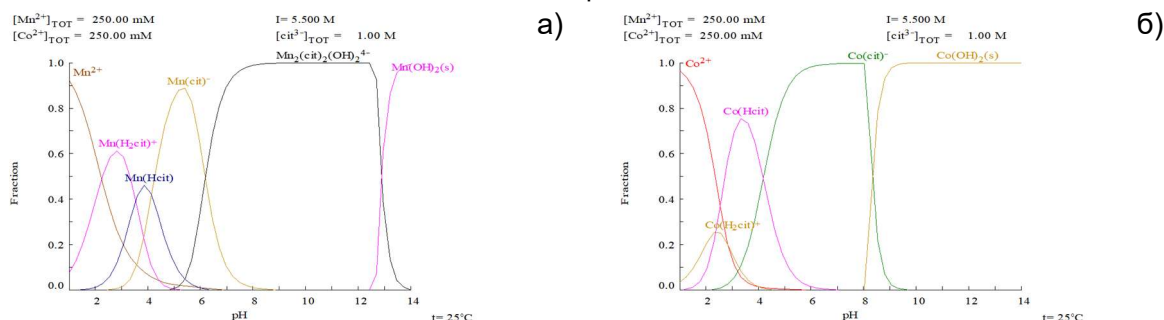


Рисунок 1. Диаграммы распределений соединений Mn^{2+} (а) и Co^{2+} (б) в лимонной кислоте при 25°C

Согласно рисунку 1, при pH = 3 цитрат марганца и цитрат кобальта эффективно разделяются: первый находится в виде анионного комплекса, второй — в виде нейтральной молекулы. Таким образом, процесс позволит снизить потенциальную экологическую нагрузку за счёт замены неорганических кислот органическими и перехода от реагентного осаждения к мембранным методам.

Список литературы

- [1] Troitskiy V. A., Pasechnaya E. L., Smirnova N. V., Apel P. Y., Butylskii D. Y. Lithium recycling from artificial leachate of spent lithium-ion batteries using track-etched membranes for hybrid electrobaromembrane method // J. Water Process Eng. 2024. T. 66. C. 105919. DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.105919
- [2] Badre-Eddine S., Muhr L., Chagnes A. Innovative Integration of Citric Acid Leaching and Electrodialysis for Selective Lithium Recovery from NMC Cathode Material //Metals. 2025. T. 15. №. 6. C. 598. DOI: 10.3390/met15060598
- [3] Gerold E., Schinnerl C., Antrekowitsch H. Critical evaluation of the potential of organic acids for the environmentally friendly recycling of spent lithium-ion batteries //Recycling. 2022. T. 7. №. 1. C. 4. DOI: 10.3390/recycling7010004

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда и Кубанского научного фонда, проект № 25-19-20153, <https://rscf.ru/project/25-19-20153/>

Применение эфирных электролитов для обеспечения работы цельнометаллического висмутового анода в литий-ионных аккумуляторах

Александр А. Хизбуллин, Ирина В. Кутовая, Ольга И. Шматова

Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

Alexander.Hizbullin@skoltech.ru

Современные устройства требуют компактных и долговечных источников питания с высокой объёмной и удельной энергоёмкостью. Литий-ионные аккумуляторы лидируют благодаря высокой плотности энергии, но их характеристик уже недостаточно. Металлы — перспективные анодные материалы благодаря высокой плотности и теоретической ёмкости ($385 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ для висмута, 994 для олова, 3860 для лития) против графита ($372 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$). Плотность металлов даёт выигрыш в объёмной энергоёмкости, важный для миниатюрных устройств. Однако на практике им мешают сильное объёмное расширение, разрушение структуры и потеря эффективности, что требует наноструктурирования [1], композитов [2] и тщательного выбора электролита, стабилизирующего границу металл/электролит. Ранее эфирные электролиты показали многообещающие результаты в ячейках $\text{Bi}||\text{LiFePO}_4$ [3].

В данной работе висмутовые аноды, полученные физическим осаждением из газовой фазы (без связующих и проводящих добавок), были объединены с катодами LiFePO_4 с использованием новой эфирной электролитной системы. Ячейки типа «pouch-cell» с коммерчески значимой массовой загрузкой продемонстрировали отличную циклическую стабильность: средняя кулоновская эффективность 99,9% и сохранение около 90% ёмкости после 380 циклов (Рис. 1). Система работает с цельным металлическим анодом, демонстрируя потенциал для упрощённых архитектур электродов. Хотя детальные механизмы наблюдаемой стабильности требуют дальнейшего изучения, представленные результаты дают ценную информацию о поведении висмутовых анодов. Продemonстрированные стабильные характеристики с упрощённой архитектурой подчёркивают потенциал висмута для создания высокоэнергетических литий-ионных аккумуляторов следующего поколения.

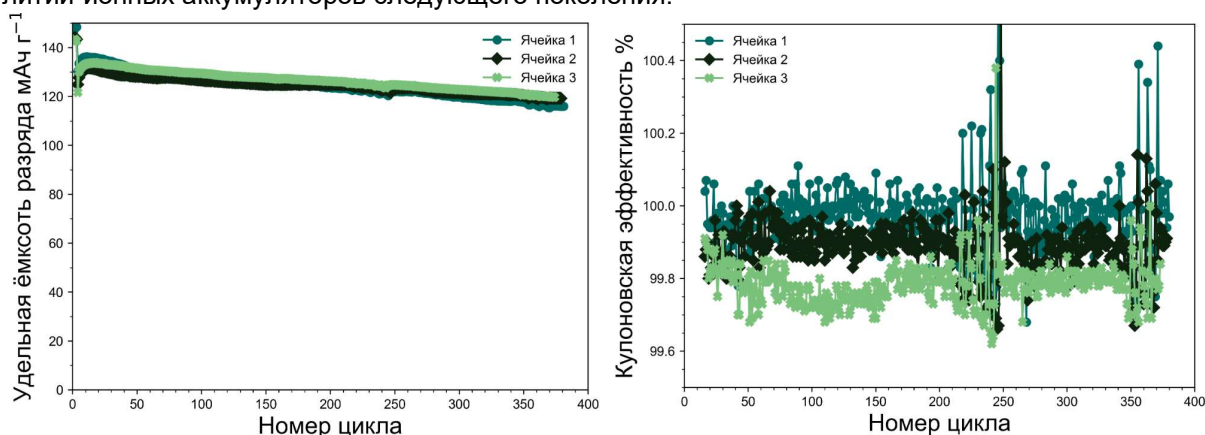


Рисунок 1. Электрохимические характеристики ячеек $\text{Bi}||\text{LFP}$ ($400 \text{ mA} \cdot \text{ч}$) с новым эфирным электролитом в диапазоне напряжений 2,2–3,0 В: сохранение удельной разрядной ёмкости в режиме заряда/разряда 0,5С/0,5С (с тремя предварительными циклами при 0,1С) и соответствующие кулоновские эффективности.

Список литературы

- [1] Chen J. и др. Electrolyte design for LiF-rich solid–electrolyte interfaces to enable high-performance micro-sized alloy anodes for batteries // *Nature Energy*. 2020. Т. 5. № 5. С. 386–397. DOI: 10.1038/s41560-020-0601-1
- [2] Zhu D. и др. Bismuth anode engineering for tomorrow's batteries: A review of cutting-edge strategies // *Energy Storage Materials*. 2025. Т. 75. С. 103978. DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103978.
- [3] Sadan M. K. и др. Extended cycling performance of micron-sized bismuth anodes for lithium-ion batteries: self-healing of an alloy-type anode for lithium batteries // *Journal of Materials Chemistry A*. 2023. Т. 11. № 28. С. 15466–15474. DOI: 10.1039/d3ta00712j.

Получение и свойства полимерных органических аэрогелей

Елена Е. Шевелева, Владимир Г. Пименов, Алексей М. Сахаров

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН), Москва, Россия

sheveleva@ioc.ac.ru

Органические полимерные аэрогели являются новым классом полимерных пористых материалов, широко применяемых в различных отраслях науки и техники как сорбенты, модельные пористые среды, суперконденсаторы, элементы акустических устройств, лазерные мишени. В лаборатории разработаны методы приготовления аэрогелей различной химической природы с использованием золь-гель технологии. Это стандартный способ формирования изолированной полимерной матрицы, заключающийся в приготовлении геля-прекурсора на первой стадии и удалении жидкой фазы двухкомпонентной системы полимер-растворитель на второй. Удаление растворителя осуществляли методом сверхкритической сушки с использованием CO_2 . Гели первого типа (химические гели) готовили в ходе синтеза дианоформальдегидного или резорцинформальдегидного полимеров, гели второго типа (физические гели) получали при использовании растворов полистирола, триацетата целлюлозы, дейтерополиэтилена, поливинилиденфторида.

Получены аэрогели из дейтерополиэтилена (плотность $20\div 200 \text{ мг/см}^3$) в том числе с содержанием кластеров железа в аэрогелевом материале до 5 мас. %, аэрогели на основе триацетата целлюлозы (ТАЦ), а также наполненные кластерами меди (до 10% масс. Cu) или хлорированные (до 20% масс. Cl). Приготовлены аэрогели из поливинилиденфторида (ПВДФ), а также из ПВДФ с добавками оксида графена в количестве 2,24–17,6 мас. %. Показано, что при частичном дегидрофторировании синтезированного геля удельная площадь поверхности аэрогеля поливинилиденфторида и комбинированных аэрогелей удваивается и достигает $114,73 \pm 1,11 \text{ м}^2/\text{г}$ и $94,61 \pm 0,74 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно (остаточное содержание фтора после дегидрофторирования достигает 27%). В широком диапазоне плотностей ($13\div 200 \text{ мг/см}^3$) получены аэрогели на основе дианоформальдегидного полимера [1]. Особенностью такого типа аэрогелей является их способность к карбонизации, увеличивающей площадь удельной поверхности до $680 \text{ м}^2/\text{г}$, что связано с эффективным выгоранием части полимерного каркаса пены и формирования в нем развитого микропорового пространства.

Методами статического и динамического рассеяния света (СРС и ДРС), сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (СЭМ и ПЭМ) изучены закономерности формирования трехмерной полимерной сетки в растворе, исследовано строение образующихся при сушке аэрогелей. На рис.1 представлены микрофотографии полученных аэрогелей.

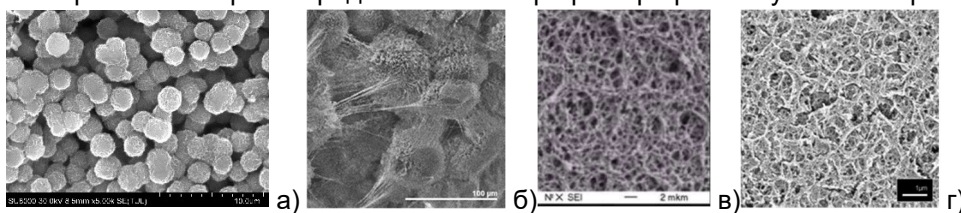


Рисунок 1. Структура аэрогелей: а) из ПВДФ; б) на основе дейтерополиэтилена; в) на основе дианоформальдегидного полимера; г) на основе ТАЦ с добавками Cu.

Варьируя химический состав, размер пор, пористость, удельную поверхность, плотность аэрогелей, возможно решать специфические задачи их использования.

Список литературы

- [1] Пименов, В. Г., Шевелева Е. Е., Сахаров А. М., Пикулин А. М., Репин И. В., Селемир В. Д. Способ получения органического геля на основе фенольного соединения и способ получения органической пены. Пат. 2565209 Рос. Федерация. 2015.

Композиты на основе Sn_4P_3 в качестве материала анода литий-ионной батареи

Александра В. Шевелюхина¹, Елена Ю. Ван¹, Татьяна П. Сушкова²,
Галина В. Семенова², Виктория В. Ларина¹

¹ Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта, Калининград, Россия

² Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

alexandrashevelyuhina@yandex.ru

В настоящее время особый интерес представляет применение фосфидов олова в качестве анодных материалов литий-ионных батарей. Чистые фосфиды олова не применимы как электродный материал, что связано с дендритообразованием в процессе заряда/разряда, и следствием этого является расширение анода батареи [1]. Такой негативный эффект можно избежать если применять композитные материалы на основе фосфидов олова и графита. Цель настоящего исследования – изготовление композитного материала на основе фосфида олова Sn_4P_3 и графита, а также исследование его электрохимических свойств [2].

В ходе работы нами было установлено, что простое механическое смешение фосфида олова и графит не позволяет достичь ожидаемых результатов, поэтому в настоящей работе мы применяли основы методики жидкостной эксфолиации, которая хорошо известна для графита [3]. В рамках настоящего эксперимента были приготовлены два композита: Sn_4P_3 -C (C-графит марки AGP-2) (соотношение 1:2 по массе) в N-метил-2-пирролидоне и Sn_4P_3 -C (соотношение 1:2 по массе) в диметилформамиде. Концентрация получаемых растворов составляет 1 г/мл. Оба образца обработаны ультразвуковым зондом в импульсном режиме (вкл./выкл. 6с/4с) в течение 1 часа. Ультразвуковая обработка позволяет увеличить шероховатость и слоистость исходных материалов. Сухие кристаллические порошки композитов использовали для изготовления анода литий-ионной батареи монетного типа. По первому циклу заряда/разряда полученные композитные материалы показывают емкость более 250 мА·ч/г. К концу 50 цикла при 2,5 В емкость снижается до 100 мА·ч/г. Структура композитов исследована методами СЭМ и EDX. По данным СЭМ-EDX и картирования мы предполагаем наличие ван-дер-ваальсовой связи в композите Sn_4P_3 -C.

Полученные результаты показывают, что метод обработки ультразвуком применим для композитных материалов Sn_4P_3 -C, а сами материалы являются многообещающими объектами, которые возможно применять не только в литий-ионных батареях, но и в натрий-ионных аккумуляторах [2]. С целью увеличения емкости получаемых материалов, необходимо внесение незначительных изменений в методику их обработки.

Список литературы

- [1] Cabana J., Monconduit L., Larcher D., Palacin M. R. Beyond intercalation-based Li-ion batteries: The state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions// *Advanced Materials*. 2010. V. 22. P. 170–192. DOI: 10.1002/adma.201000717.
- [2] Zhao W. Ma X., Gao L., Li Y. et al. Engineering carbon-nanochain concatenated hollow Sn_4P_3 nanospheres architectures as ultrastable and high-rate anode materials for sodium ion batteries// *Carbon* N. Y. 2020. P. 167. DOI:10.1016/j.carbon.2020.06.050.
- [3] Tian, R. Griffin, A., McCrystall, M., et al. Liquid Exfoliated SnP_3 Nanosheets for Very High Areal Capacity Lithium-Ion Batteries// *Advanced Energy Materials*. 2021, V. 11. 2002364. DOI:10.1002/aenm.202002364

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 25-72-31032.

Effect of Ni and Fe redox transformations on electrochemical properties of O3-NaFe_{1-x-y}Ni_xMn_yO₂ materials as cathodes for Na-ion batteries

Vitalii A. Shevchenko¹, Oleg A. Drozhzhin¹, Evgeny V. Antipov^{1,2}

¹ Faculty of Chemistry, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

² Center for Energy Science and Technology, Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia

Shev110195@rambler.ru

Na-ion batteries are considered as future alternative to Li-ion due to low cost and wide abundance of sodium. In turn, O3-type NaNi_{1-x-y}Fe_xMn_yO₂ cathode materials are an excellent alternative to Li-containing layered oxides such as LiCoO₂ and its derivatives [1]. These compounds are isostructural to α -NaFeO₂ (s.g. R $\bar{3}m$) with Ni, Fe, and Mn in NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ being in the 2+, 3+, and 4+ oxidation states, respectively. The possibility of using Fe³⁺/Fe⁴⁺ redox pair in cathode materials for SIBs is one of the main features of the Na-ion system in contrast to Li-ion. However, the peculiar crystal chemistry of iron cations introduces certain problems in the (de)sodiation process of layered sodium oxides.

Here, we present operando and ex situ studies of O3-NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ using powder X-ray diffraction (PXRD) and X-ray absorption spectroscopy (XAS) combined with ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy (MS). Our approach revealed the sequence of the redox transitions and allowed us to observe $\approx 12\%$ of the Fe⁴⁺ cations that occupied tetrahedral positions. To the best of our knowledge, this is the first instance of Mossbauer spectroscopy detecting the presence of iron cations in the sodium layer in NaMO₂ oxides, as well as the first indication of its oxidation state [2]. Furthermore, we accurately analyzed the effect of the Mn/Fe/Ni ratio on the iron migration and kinetics of Na⁺ (de)intercalation in O3-NaMO₂ oxides [1]. Our study demonstrates that Mn has a clear positive effect on such important electrochemical properties as cyclic stability and thermal safety. Increase in Ni amount reduces average working potential and the kinetics of sodium (de)intercalation, and lowers the onset temperature of thermal decomposition, which makes nickel-rich oxides potentially dangerous for large size power sources. Excess of iron also reduces the cyclic stability and leads to large heat release from the charged electrode. We are planning to use our approach to investigate the effect of some other possible dopants on iron migration in O3-NaMO₂ oxides.

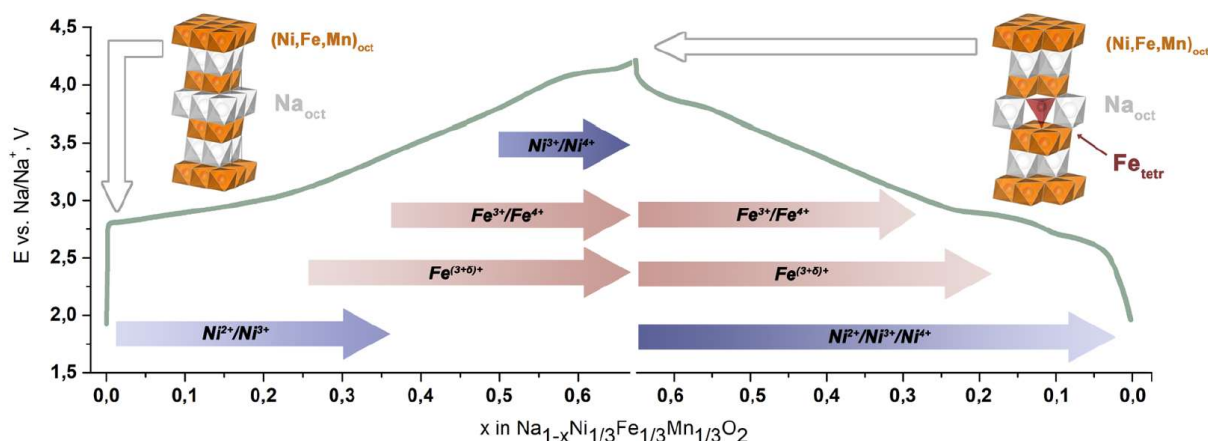


Figure 1. Redox transformations of Fe and Ni cations in O3-Na_{1-x}Ni_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ during charge/discharge.

References

- [1] V.A. Shevchenko, A.I. Komayko, E.V. Sivenkova, R.R. Samigullin, I.A. Skvortsova, A.M. Abakumov, V.A. Nikitina, O.A. Drozhzhin, E.V. Antipov. *Journal of Power Sources*, 596 (2024) 234092.
- [2] V.A. Shevchenko, I.S. Glazkova, D.A. Novichkov, I. Skvortsova, A.V. Sobolev, A.M. Abakumov, I.A. Presniakov, O.A. Drozhzhin, E.V. Antipov. *Chemistry of Materials*, 35 (2023) 4015–4025.

Acknowledgements

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant no. 25-43-00007).



ЗАОЧНОЕ УЧАСТИЕ

ABSTRACT ONLY

Рентгенофлуоресцентный мониторинг валентного состояния NMC-триады (Mn-Co-Ni) в процессах деградации литий-ионных аккумуляторов

Лев А. Баталов¹, Н. В. Князев²

¹ ФГБУ «ПИЯФ» НИЦ «Курчатовский институт», Гатчина, Россия

² ООО «Диагностические системы», Санкт-Петербург, Россия

batalov.phys@rambler.ru

Исследование деградационных процессов в катодных материалах на основе слоистых оксидов переходных металлов вида $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ (NMC) традиционно требует длительных электрохимических испытаний или использования разрушающих методов контроля. В настоящей работе предложен и экспериментально обоснован метод бесконтактного экспресс-мониторинга электронного строения активных центров катода непосредственно в герметичных корпусах химических источников тока (ХИТ) без нарушения их целостности [1].

Экспериментальные исследования проводились на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре [2] БРА-135F (рис. 1). Объектами исследования служили литий-ионные аккумуляторы различной архитектуры и степени деградации, включая номинальные, выработанные и имеющие выраженную геометрическую деформацию (вздутие) ячейки. Для прецизионного возбуждения и извлечения полезного аналитического сигнала NMC-триады использовались специализированные аппаратные режимы работы рентгеновской трубки с серебряным анодом. Основной измерительный массив в диапазоне энергий 5.4–8.5 кэВ набран в режимах с ускоряющим напряжением 20.1 кВ и током до 1000 мкА при обязательном применении селективной фильтрации первичного пучка кадмиевым фильтром. Это позволило полностью подавить мешающий низкоэнергетический тормозной континуум, минимизировать пуассоновский шум и обеспечить максимальное соотношение сигнал/фон для характеристических линий Марганца, Кобальта и Никеля.

Основное внимание в работе уделено математическому анализу профилей и смещения центроидов характеристических K_α и K_β линий Марганца, Кобальта и Никеля [3]. Экспериментально обнаружен систематический химический сдвиг центроидов спектральных линий Кобальта и Никеля в область более высоких энергий (на величину до 3–5 эВ) по мере истощения емкости аккумуляторов и деструкции пакета. Наблюдаемый квантово-химический сдвиг напрямую обусловлен изменением эффективного заряда и валентного состояния ионов переходных металлов Co^{3+} в Co^{4+} , Ni^{2+} в $Ni^{3+/4+}$ при глубокой деинтеркаляции лития и сопутствующей перестройке кристаллической решетки.

Разработанный экспресс-метод позволяет оперативно фиксировать фазовые неоднородности, локальные нарушения стехиометрии и деградацию триады металлов внутри герметичного корпуса, что представляет собой принципиально новую аналитическую информацию, недоступную для стандартных вольт-амперных тестов. Метод может быть использован для неразрушающего контроля качества и оценки стабильности структуры ХИТ на стадиях производства и эксплуатации.

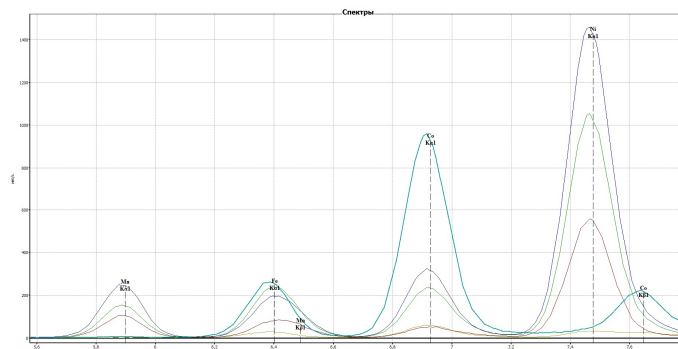


Рисунок 1. Экспериментальные РФА-спектры исследуемых литий-ионных аккумуляторов различной степени деградации в диапазоне энергий 5.4–8.5 кэВ (ускоряющее напряжение 20.1 кВ, кадмиевый фильтр первичного пучка).

Список литературы

- [1] Афонин В. П., Комяк Н. И., Николаев В. П., Плотников Р. И. Рентгенофлуоресцентный анализ Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1991. 173 с.
- [2] Лукьянченко Е. М., Плотников Р. И. Способ рентгенофлуоресцентного анализа материалов // Патент РФ № 2372611 С1. ОАО "НПП "Буревестник". Изобретения. Полезные модели. — 2009. — № 31.
- [3] Ren, F., Vidal, V., Campos, A. et al. X-ray fluorescence spectroscopy for rapid identification of cathode chemistry in lithium-ion battery recycling. Commun Eng 5, 67 (2026). <https://doi.org/10.1038/s44172-026-00618-3>

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета по науке и высшей школе (КНВШ) в рамках гранта Санкт-Петербурга в сфере научной и научно-технической деятельности в форме субсидий 2026 года (Постановление Правительства Санкт-Петербурга от 31.03.2026 № 193, Протокол подведения итогов конкурсного отбора от 17.07.2026). Авторы выражают глубокую благодарность А. Нелюбову и П. Санжееву за прецизионное проведение рентгенофлуоресцентных измерений и содействие в обеспечении стабильных аппаратных режимов спектрометра БРА-135F на базе ИЦ «Буревестник».

Исследование эффективности усовершенствованного биполярного электродиализа при получении LiOH из элюатов природных рассолов

Ярослав С. Заварзин-Чевтаев¹, Вероника Ю. Крестьянникова¹, Роман Р. Логинов¹,
Василий А. Троицкий^{1,2}, Дмитрий Ю. Бутылский¹

¹ Лаборатория «Современные литиевые технологии», Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

² Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М. И. Платова, Новочеркасск, Россия

yazavarzincheytayev@mail.ru

Классические технологии получения LiOH требуют большого количества реагентов или времени [1,2]. Биполярный электродиализ (БПЭД) позволяет получать LiOH безреагентно с использованием ионообменных мембран. В данной работе представлены результаты испытания усовершенствованного БПЭД модуля, в камеру обессоливания которого загружен Li-селективный сорбент. Такая система комбинирует концентрирование LiCl из рассолов и его конверсию в LiOH.

Для эксперимента была собрана электродиализная ячейка (Рис. 1а) с мембранами компании Lanran (Китай): катионообменной СТ-4 (КОМ) и биполярной ВР-2. Модельный раствор элюата (3181 мг Li⁺/л, 849 мг Na⁺/л, 272 мг K⁺/л) прокачивался через камеру обессоливания, заполненную сорбентом; через щелочную камеру — деионизованная вода. В отсутствие тока протекала сорбция лития на гранулах сорбента, затем задавался ток для генерации H⁺ на биполярной мембране – ионы Li⁺ десорбировались и переносились в камеру концентрирования через КОМ. Анализ проб проводили на пламенном фотометре FP6440 (Китай).

Показано, что концентрация ионов Li⁺ в камере концентрирования увеличивается со временем (Рис. 1 б). Поток ионов лития через КОМ с использованием усовершенствованного БПЭД превосходит поток при обычной эксплуатации (0,2 против 0,1 моль/м²×ч). Выход по току увеличился в 1,5 раза, чистота LiOH составила 82,6 %. Полученный продукт соответствует техническому гидроксиду лития и может использоваться для производства катодных материалов после кондиционирования.

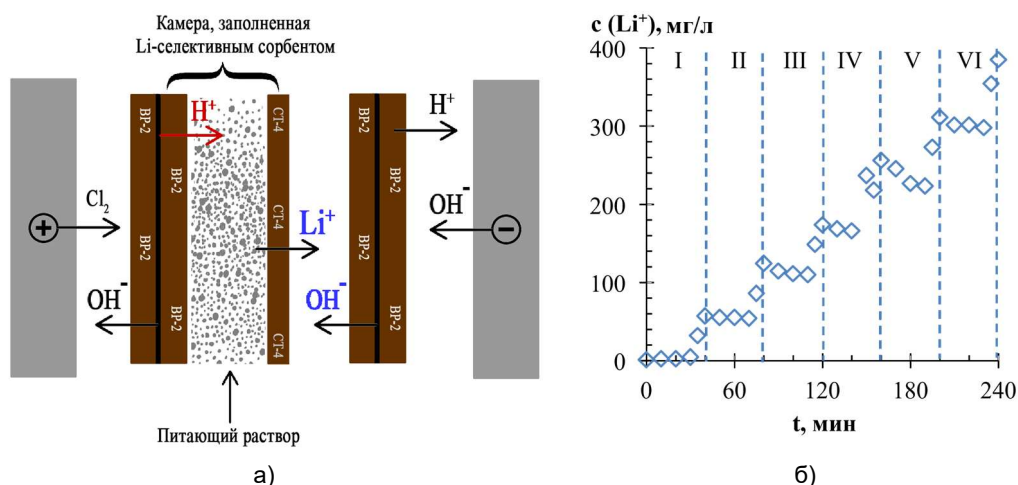


Рисунок 1. Схема модифицированной БПЭД-ячейки (а) и кинетическая кривая концентрации Li⁺ (б).

Список литературы

- [1] Jarod C. Kelly, Michael Wang, Qiang Dai, Olumide Winjobi Energy, greenhouse gas, and water life cycle analysis of lithium carbonate and lithium hydroxide monohydrate from brine and ore resources and their use in lithium ion battery cathodes and lithium ion batteries // Resources, Conservation & Recycling. 2021. Vol. 174. С. DOI: 10.1016/j.resconrec.2021.105762
- [2] Victoria Flexer, Celso Fernando Baspineiro, Claudia Inés Galli. Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing // Science of the Total Environment. 2018. V. 639. P. 1188-1204. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.223

Благодарность

Данное исследование было профинансировано Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта № FZEN-2026-0008.

Разработка и исследование высокоэффективного положительного электрода на основе никелата лития для литий-ионных аккумуляторов

Алексей А. Зацепин, Иван А. Пуцылов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский университет "МЭИ", Москва, Россия.

ZatsepinAA@mpei.ru

Сегодня в условиях стремительно развивающейся отрасли автономных энергетических систем проблема создания новых высокоэнергоемких и мощных вторичных источников тока является весьма актуальной. Литий-ионные и литий-полимерные аккумуляторы ввиду своих высоких энергетических и эксплуатационных характеристик не испытывают конкуренции со стороны традиционных нелитиевых систем. Однако стоит отметить, что именно литиевые источники тока обладают наибольшим потенциалом для дальнейшего развития.

В качестве активной массы катода в настоящее время широко применяется никелат лития (LiNiO_2) [1]. Известно, что способ синтеза активных твердофазных веществ существенно влияет на их структурные и электрохимические характеристики. В настоящее время LiNiO_2 в основном получают в результате высокотемпературного твердофазного синтеза. Выход продукта, его размер и электрохимические характеристики при этом являются чувствительными к гомогенизации смеси исходных компонентов, а также к температуре и продолжительности синтеза [2].

Известно, что пластическое деформирование на аппаратуре Бриджмена является мощным инструментом гомогенизации и повышения реакционной способности прекурсоров синтеза активных веществ положительных электродов литиевых источников тока [3]. В аппаратуре данного типа обрабатываемый материал размещается между наковальнями и подвергается одноосному сжатию давлением от 1 до 3 ГПа при повороте до 360° при этом образуется большое количество дефектов и протяженный контакт между разнородными компонентами. Вследствие вышесказанного появляется возможность снижения температуры и продолжительности высокотемпературного синтеза, при повышении дисперсности материала и его чистоты.

Представляло интерес исследование влияния на выход и характеристики никелата лития включения в процесс его синтеза стадии механоактивации на аппаратуре Бриджмена. В качестве прекурсоров использовали порошки оксида никеля (NiO) и гидроксида лития (LiOH) квалификации х.ч. В соответствии с методом прекурсоры в стехиометрическом соотношении насыпали в керамическую чашку и перемешивали стеклянной палочкой. Полученную массу размещали между наковальнями Бриджмена и подвергали относительной деформации в широком диапазоне при давлении не менее 2.2 ГПа. В результате получали плоские диски, толщиной от 1,5 до 2 мм, которые отжигали в муфельной печи в атмосфере кислорода, продолжительность и температуру отжига варьировали.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре EMPYREAN ($\text{CuK}\alpha$ -излучение,) в области углов 2θ от 5 до 100° . Использовали программы автоматической регистрации съемки. Для подтверждения найденного фазового состава проводили уточнение методом Ритвельда по программе MR1A.

Установлено, что наиболее высокий выход фазы LiNiO_2 в тонкодисперсном состоянии имеет место при величине относительной деформации от 22 до 26 и режиме термообработки 700°C в течение 5 часов. Выход вышеописанных параметров за указанные пределы приводит либо к снижению выхода продукта, либо к слипанию частиц в крупные агрегаты.

Реализация указанного способа синтеза позволяет увеличить емкость положительных электродов на основе никелата лития на величину до 20%, а также значительно повысить воспроизводимость синтеза при массовом производстве.

Список литературы

- [1] Ярославцев А.Б., Кулова Т. Л., Скундин А.М. // Успехи химии. 2015. Т.84. № 8. С.826-852.
- [2] Косова Н.В., Девяткина Е.Т., Слободенюк А.Б. // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. Т.17. № 2. С.141-149.
- [3] А.Г. Картушин, И.А. Пуцылов, В.А. Жорин, С.Е. Смирнов, С.А. Фатеев // Электрохимия, 2021, Т. 57, № 7, стр. 424-428.

Исследование и подбор оптимальных параметров растворения некондиционных прекурсоров и катодных материалов типа NCM

Яна О. Кожухова, Ирина Н. Хомякова, Марина А. Ласточкина,
Виктория А. Калина, Лилия В. Машьянова

ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия

Yanagood@inbox.ru

Согласно промышленной практике, в ходе синтеза гидроксидных прекурсоров (pCAM) и катодных материалов (CAM) типа NCM (никель-кобальт-марганец) даже при жестком соблюдении оптимальных технологических параметров образуется не менее 2 % некондиционного материала (отклонения по морфологии поверхности, гранулометрическому составу, микроструктуре первичных частиц и др.), содержащего ценные компоненты (Ni, Co, Mn, Li). Цель работы — исследование и подбор оптимальных параметров растворения некондиционных pCAM и CAM типа NCM и повторное использование полученных растворов при синтезе прекурсоров катодных материалов. В работе использованы pCAM и CAM с различным отношением Ni:Co:Mn, полученные в условиях, описанных в работах [1,2]. Растворение материалов вели в смеси H_2SO_4 и H_2O_2 при варьировании Ж:Т, температуры и удельных расходов реагентов. Химический состав всех материалов исследовался методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (EXPEC 6500), морфология поверхности частиц исследована методом растровой электронной микроскопии (LYRA3 GMH, TESCAN), распределение частиц по размерам определялось методом лазерной дифракции (ANALYSETTE 22 NeXT, FRITSCH).

При растворении pCAM установлено, что расход H_2O_2 линейно зависит от содержания Mn в исходном твердом, однако для CAM такая зависимость отсутствует. Полное растворение pCAM достигается при Ж:Т=6, расходе H_2SO_4 1,15–1,17 г/г тв., H_2O_2 — 0,917 мл/г Mn, температуре 60 °С. Оптимальные параметры полного растворения CAM: Ж:Т=10, расход H_2SO_4 1,5–1,6 г/г тв., H_2O_2 — 0,6–1,6 мл/г тв., температура 60–85 °С.

Полученные сернокислые растворы после корректировки состава (укрепления) использовали для синтеза новых прекурсоров методом соосаждения. Физико-химические характеристики (рис. 1) получаемых таким образом pCAM (СПР-23) сопоставимы с характеристиками прекурсоров, синтезированных из раствора первичных сульфатов (СПР-25).

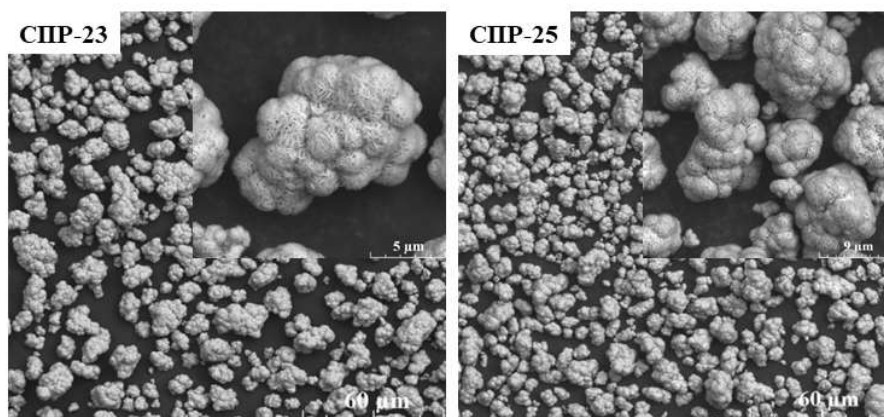


Рисунок 1. Микрофотографии поверхности прекурсоров, (слева) синтезированных на растворе вторичных сульфатов, (справа) синтезированных на растворе первичных сульфатов.

Список литературы

- [1] А.А. Коржаков и др., “Исследование влияния параметров процесса соосаждения на физико-химические характеристики прекурсора катодного материала NCM811” Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология., 2025, Т.25, вып. 4, с. 375-384. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-4-375-384>
- [2] Патент РФ 2850177С1. Способ получения катодных материалов высоконикелевых литий-ионных аккумуляторов/ Попов В.А. и др. Заявл. 08.04.2025. Оpubл. 06.11.2025

Анализ спектров электрохимического импеданса литий-литиевых ячеек с твёрдым электролитом DRT. Влияние амплитуды возмущающего сигнала

Дмитрий В. Колосницын, Юлия А. Пилюгина, Людмила Г. Голубятникова,
Елена В. Кузьмина, Елена В. Карасева, Владимир С. Колосницын

¹ Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, г. Уфа, Россия

DKolosnitsyn@gmail.com

Необходимость создания безопасных, энергоёмких химических источников тока (ХИТ) стимулирует активный переход от традиционных жидких электролитов к твёрдотельным аналогам. Среди последних особое место занимают твёрдые полимерные электролиты (ТПЭ), которые сочетают в себе уникальные эксплуатационные и технологические преимущества. В отличие от хрупких неорганических керамик, полимерные матрицы обладают высокой механической прочностью, пластичностью, что обеспечивает надёжный контакт с поверхностью электродов и компенсирует объёмные изменения активных материалов при циклировании ХИТ. ТПЭ демонстрируют повышенную устойчивость к образованию литиевых дендритов, исключают риски протечек и возгорания, а также совместимы с промышленными roll-to-roll технологиями нанесения из растворов [1, 2]. Основным инструментом анализа транспортно-кинетических параметров электрохимических систем на основе ТПЭ является спектроскопия электрохимического импеданса (СЭИ). Однако интерпретация результатов импедансных исследований зачастую вызывает трудности, обусловленную тем, что в электрохимических системах при поляризации одновременно протекает несколько процессов различной природы. Для интерпретации СЭИ предложено использовать различия откликов физических и электрохимических процессов на интенсивность возбуждающего воздействия. Физические процессы в электрохимических ячейках характеризуются линейным откликом на возмущающий электрический сигнал, а электрохимические процессы — нелинейным.

Для анализа СЭИ литий-литиевых ячеек с ТПЭ на основе полиэтиленоксида и перхлората лития был применён метод распределения времён релаксации (DRT — Distribution of Relaxation Times), который, в отличие от традиционного метода эквивалентных схем является более объективным и позволяет разделять перекрывающиеся электрохимические процессы без априорного выбора модели. Корректность применения метода DRT зависит от выбора параметра регуляризации — слишком слабая регуляризация приводит к чрезмерно осциллирующему, шумозависимому решению, тогда как чрезмерная регуляризация подавляет физически значимые пики, искажая интерпретацию. Поэтому при обработке СЭИ оптимальное значение параметра регуляризации определяли итеративным путём, исходя из степени согласованности между экспериментальным импедансным спектром и спектром, реконструированным на основе полученного DRT-распределения.

Полученные результаты показали, что физико-химические процессы проявляют умеренную зависимость от амплитуды возмущающего сигнала. При малых возмущениях (5 мВ) они плохо разрешаются и выглядят как одиночный широкий пик. Увеличение амплитуды до 200–500 мВ приводит к расщеплению на несколько компонент, что возможно отражает гетерогенность межфазного слоя. Электрохимические процессы демонстрируют нелинейность: резкое падение сопротивления, сдвиг времён релаксации и появление новых пиков в низкочастотной области. Нарушение соотношений Крамерса–Кронига в этом диапазоне подтверждает нелинейный характер данных процессов. Предложенный методологический подход для интерпретации СЭИ позволяет количественно разграничить вклады физических и электрохимических процессов в импеданс симметричных литиевых ячеек с ТПЭ. Физические процессы (объёмная проводимость) демонстрируют высокую стабильность параметров во всём диапазоне амплитуд и хорошее соответствие критерию Крамерса–Кронига. Электрохимические процессы, напротив, характеризуются выраженной зависимостью параметров от амплитуды возмущения и систематическим отклонением от критерия Крамерса–Кронига. Полученные результаты создают основу для построения физически обоснованных эквивалентных схем твердотельных литиевых аккумуляторов.

Список литературы

- [1] Janek, J., & Zeier, W. G. A solid future for battery development // Nature Energy. 2016. V.1, № 9, 16141. DOI: 10.1038/nenergy.2016.141
- [2] Bruce, P. G., Freunberger, S. A., Hardwick, L. J., & Tarascon, J. M. Li–O₂ and Li–S batteries with high energy storage // Nature Materials. 2012. V. 11, №1, 19–29. DOI: 10.1038/nmat3191

Электрохимическое отделение катодного материала $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ от алюминиевой фольги с последующим селективным выщелачиванием

Иван С. Максимов^{1,2}, Владимир А. Бродский¹, Алексей А. Беляев¹

¹ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

² ООО «РЭНЕРА», Москва, Россия

vanyamaks@mail.ru

В гидрометаллургической переработке литий-ионных аккумуляторов широко применяется прямое выщелачивание катодных материалов в серной кислоте [1,2], сопровождающееся растворением алюминиевого токосъёмника и накоплением Al^{3+} , что усложняет разделение Ni, Co и Mn [2,3]. В данной работе предложена двухстадийная схема переработки NMC-катодов, включающая электрохимическое отделение активного материала и последующее кислотно-пероксидное выщелачивание.

Электрохимическое отделение проводили в растворе 1,2 М H_2SO_4 при температуре 22–25°C при постоянном токе 0,5 А (катодная поляризация алюминиевой фольги). Рабочий электрод — катод (Al/NMC), противэлектрод — ОПТА. Полное отслоение активного материала происходило в течение 10–20 мин. алюминиевая фольга не подвергалась коррозии. Удельный выход отделённого активного материала составил около 6,7 г на один электрод.

Анализ электролита показал, что суммарный переход Ni, Co и Mn в раствор составляет 1,19 г (менее 10% от их общего содержания в исходном катодном материале), тогда как концентрация алюминия не превышает 50 мг/л (<3%). Полученный порошок NMC подвергали выщелачиванию в 2,0 М H_2SO_4 с добавлением 2 об.% H_2O_2 при $85 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 60–90 мин. В этих условиях достигается практически количественное извлечение металлов при низком содержании алюминия в растворе (<0,05 г/л).

Предложенный подход снижает загрязнение алюминием и повышает селективность извлечения Ni, Co и Mn, что делает его перспективным для переработки аккумуляторов NMC-типа [3].



Рисунок 1. Схема двухстадийной переработки катодного материала NMC: электрохимическое отделение активного слоя от алюминиевой фольги с последующим кислотно-пероксидным выщелачиванием.

Список литературы

- [1] Li L., Dunn J.B., Zhang X.X. et al. Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents // Journal of Power Sources. 2013. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.135.
- [2] Zhang P., Yokoyama T., Itabashi O. et al. Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries // Hydrometallurgy. 1998. DOI: 10.1016/S0304-386X(98)00008-1
- [3] Zheng X., Zhu Z., Lin X. et al. A mini-review on metal recycling from spent lithium ion batteries // Engineering. 2018. DOI: 10.1016/j.eng.2018.05.018.

Влияние катионного состава на термическое поведение катодов на основе обогащенных литием оксидов переходных металлов

Елена В. Махонина, Анна Е. Медведева, Алексей А. Михайлов

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, Москва, Россия

evma@igic.ras.ru

Термическая стабильность слоистых катодных материалов в литий-ионных аккумуляторах (ЛИА) — один из критических факторов для их коммерциализации. Этот фактор особенно важен для катодных материалов на основе переходных металлов, обогащенных литием (Li-rich), перспективных для ЛИА следующего поколения с более высокой разрядной емкостью. Окислительно-восстановительная реакция кислорода в Li-rich катодах обеспечивает дополнительную емкость, однако приводит к изменению структуры и выделению кислорода, что значительно влияет на его термическую стабильность.

В данной работе методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследована термическая стабильность Li-rich катодных материалов общей формулы $0.35\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.65\text{LiMO}_2$ (где M — Ni, Co, Mn) в заряженном состоянии при разном конечном напряжении (4.3 В и 4.7 В) в зависимости от соотношения переходных металлов (ПМ) в компоненте LiMO_2 (NMC). Каждый заряженный элемент разбирали в сухом боксе, катод промывали диметилкарбонатом, высушивали, соскабливали с токосъемника и герметизировали в алюминиевых тиглях. Анализ проводили в токе аргона в интервале 25–600°C со скоростью 5°/мин. Разное зарядовое состояние (до 4.3 и 4.7 В) — фиксирует разную степень делитирования и, как следствие, различное состояние кристаллической решетки и влияние на термическую стабильность окислительно-восстановительной реакции кислорода. ДСК образцов проводили после 2 циклов до 4.3 В, в случае конечного потенциала до 4.7 В, ДСК проводили после постепенной активации компонента Li_2MnO_3 — по 2 цикла при 4.3, 4.5, 4.6 и 4.7 В.

При потенциале заряда 4.3 В литий извлекается из литиевых слоев, в то время как избыточный литий в слоях ПМ остается в структуре. Деинтеркаляция лития обеспечивается окислением никеля и кобальта. При нагреве в ДСК ячейке никель, обладающий малым ионным радиусом, схожим с ионным радиусом лития, начинает мигрировать в вакантные позиции лития. Исходная слоистая структура перестраивается в кубическую шпинель [1, 2] в области 200–350°C. В случае образцов, заряженных до 4.7 В, наблюдается снижение термической стабильности, что обусловлено предварительной активацией компонента Li_2MnO_3 , при которой появляются вакансии не только в литиевых слоях, но и в слоях ПМ, а также появление активных форм кислорода, что приводит к ускоренной деградации структуры при нагреве.

Из исследованных образцов с различным составом LiMO_2 (NMC111, NMC451, NM55, NM64) лучшую термическую стабильность (меньшую величину теплового эффекта и большую температуру его начала) показал катод на основе NMC111. Уменьшение кобальта в составе материалов ведет к ухудшению их термической стабильности; меньшей термической стабильностью обладает бескобальтовый образец NM55.

Список литературы

- [1] Muhammad S., Lee S., Kim H., Yoon J., Jang D., Yoon J., Park J-H., Yoon W-S. Deciphering the thermal behavior of lithium rich cathode material by in situ X-ray diffraction technique // JPS. 2015. V. 285. P. 156-160. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.054>
- [2] Haochong Zhao, Wenxiong Zhang, Hisao Kiuchi, Mustafa Al Samarai, Daobin Liu, Hao Lia, Yoshihisa Harada. Unravelling thermal behavior change of long-cycled Li-rich cathode by X-ray spectroscopy // Materials Sci. & Engineering B 2025. V. 321. P. 118509-118519. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2025.118509>

Благодарности

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

Синтез и исследование прекурсоров и катодных материалов поколения NMC9:05:05, сравнение характеристик с их коммерческими аналогами

Алексей А. Коржаков, Яна О. Кожухова, Владимир В. Пакальнис, Илья Н. Косых,
Михаил А. Каменский, Елена А. Иванова, Дмитрий М. Богатырев, Лилия В. Машьянова

ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия

YafarovaLV@nornik.ru

Катодные материалы (CAM) типа NMC ($\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$) благодаря своим характеристикам находят широкое применение в различных областях, при этом фокус академических исследований и промышленных компаний смещается в сторону материалов с высоким содержанием никеля ($\geq 90\%$). В настоящее время одной из основных технологий получения катодных материалов является двухэтапный синтез: 1. Получение прекурсора катодного материал (pCAM) совместным осаждением смеси гидроксидов переходных металлов; 2. Высокотемпературный литирующий обжиг pCAM. Технология получения pCAM и CAM требует жесткого соблюдения технологических параметров, так как любые отклонения или колебания необратимо влияют на функциональные характеристики конечного материала.

В ООО «Институт Гипроникель» разработана технология получения никельсодержащих pCAM и CAM различных поколений и составов. Целью данного исследования является сравнение ключевых характеристик разрабатываемых материалов с характеристиками коммерчески доступных и используемых pCAM и CAM.

pCAM катодных материалов (LKA-85M и LKA-95) были получены методом соосаждения в непрерывном режиме согласно условиям, описанным в [1]. CAM из синтезированных pCAM и его коммерческого аналога (GZN-9007) синтезированы согласно температурной программе и операциям, описанным в [2]. Сравнение ключевых характеристик синтезированных материалов проводили с коммерческим CAM (ZH9000C2). Все материалы исследованы методами: ICP, XRD, BET, SEM+EDX, распределения частиц по размерам, плотности с утряской. Электрохимические характеристики образцов были определены в дисковых макетах CR2032. Установлено, что разработанная технология синтеза pCAM позволяет с высокой точностью получать материалы заданного химического состава с воспроизводимой морфологией поверхности, условия литирующего обжига оптимальны, CAM по ключевым характеристикам не уступают своим коммерческим аналогам (Рисунок 1).

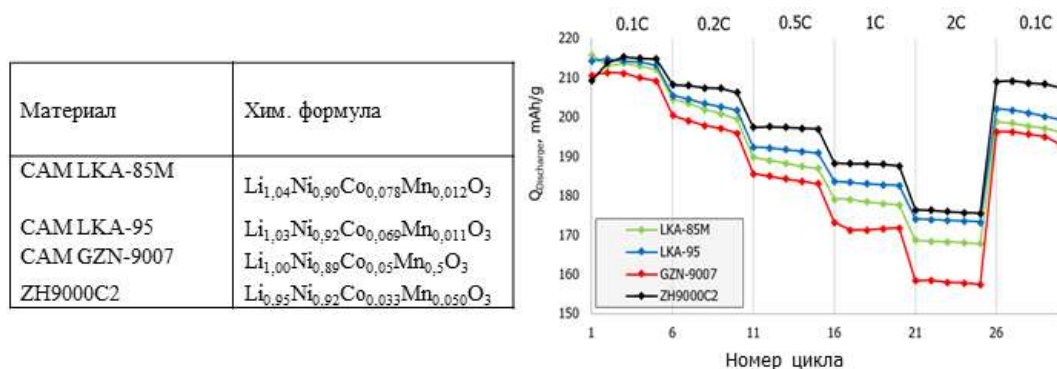


Рисунок 1. Наименование исследованных материалов и их химический состав (слева). Результаты исследований электрохимических характеристик материалов (справа).

Список литературы

- [1] Коржаков А. А., Ларина М. В., Пакальнис В. В., Махов С. В., Богатырев В. А., Иванова Е. А., Машьянова Л. В. // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25. С. 375-384. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-4-375-384>
- [2] Попов В.А., Косов Я.И. и др. Патент RU28501771 С1. Способ получения катодных материалов высоконикелевых литий-ионных аккумуляторов. Опубл. 06.11.2025 Бюл. №31

Исследование электрокаталитических свойств пористых электродных материалов с Ni-Mo по отношению к реакции выделения водорода

Вячеслав С. Никитин, Наталья Р. Прохорова, Татьяна Н. Останина

¹ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

v.s.nikitin@urfu.ru

Актуальной проблемой водородной энергетики является снижение энергозатрат при электролизе щелочных растворов, позволяющем получать экологически чистый водород. Одним из способов решения данной проблемы является разработка пористых электродных материалов с высокоразвитой поверхностью (пены металлов). Такие электроды (как правило, никелевые) можно дополнительно модифицировать электрокатализаторами, снижающими перенапряжения реакций выделения водорода и кислорода. К числу таких электрокатализаторов относится сплав Ni-Mo. Цель работы — оценка электрокаталитических свойств пен никеля, модифицированных электрокатализатором Ni-Mo.

Рабочие электроды были изготовлены из медных пластин с предварительно нанесенным слоем никеля. Пену никеля осаждали в течение 5 минут из раствора, содержащего 0,2 моль/л NiCl_2 и 2 моль/л NH_4Cl ($\text{pH} = 3,2 \div 3,4$), при плотности тока $0,3 \text{ A/cm}^2$ в расчете на исходную поверхность гладкого электрода. На полученную пену электрохимически наносили сплав Ni-Mo из раствора, содержащего 139 г/л NiSO_4 , 5,8 г/л Na_2MoO_4 , 33,3 г/л H_3BO_3 , при постоянной плотности тока $0,025 \text{ A/cm}^2$ в течение 60 минут. Катодные поляризационные кривые снимали на гладком никелевом электроде, пене никеля без катализатора и пене с катализатором Ni-Mo в растворе 1 моль/л NaOH при помощи электрохимической станции Solartron 1280C со скоростью развертки потенциала 3 мВ/с. Потенциал измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения с последующим пересчетом на шкалу нормального водородного электрода. Все опыты проводили при температуре 25 °C.

Результаты поляризационных исследований, представленные на рисунке 1, показали, что катодные кривые на пенах никеля сдвинуты в более положительную область потенциалов, чем на гладком никелевом электроде, что должно способствовать снижению перенапряжения реакции выделения водорода (РВВ). Это объясняется высокоразвитой поверхностью пен, обладающих пористой структурой. При этом пена никеля с катализатором Ni-Mo позволяет в большей степени снизить перенапряжение РВВ при электролизе воды, чем использование гладкого никелевого электрода или пены никеля без катализатора. Пористая структура пен подтверждается микрофотографиями поверхности электролитических осадков.

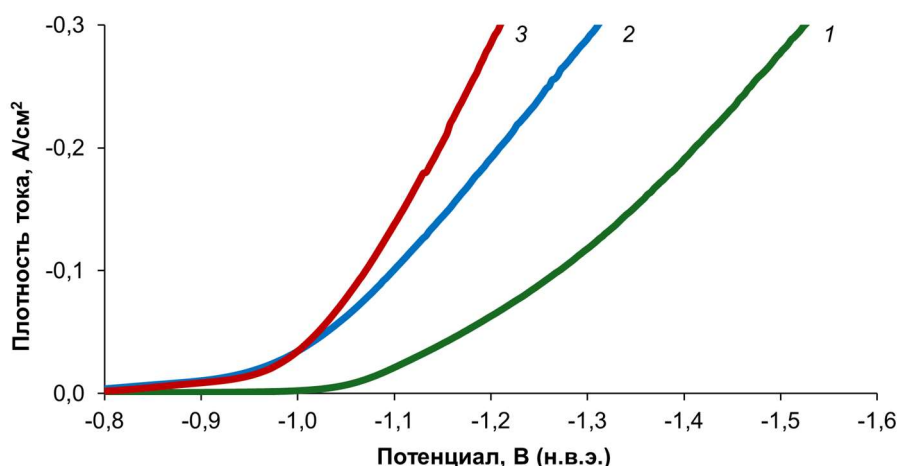


Рисунок 1. Катодные поляризационные кривые реакции выделения водорода, снятые в растворе 1 моль/л NaOH на гладком никеле (1), пене никеля без катализатора (2) и с катализатором Ni-Mo (3). Скорость развертки потенциала 3 мВ/с.

Функциональная модификация катодных материалов на основе высокониッケлевых оксидов для литий-ионных аккумуляторов методом атомно-слоевого осаждения

Владимир В. Пакальнис¹, Денис А. Ольховский², Илья Н. Косых¹, Михаил А. Каменский¹,
Максим Ю. Максимов², Лилия В. Машьянова¹

¹ *Институт «Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия*

² *Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия*

PakalnisVV@nornik.ru

Слоистые оксиды переходных металлов $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM) с высоким ($x > 0.8$) содержанием никеля являются одними из наиболее перспективных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов за счет высокой теоретической и практической (около 200 мАч/г) удельной емкости, высокого значения рабочего напряжения ($E > 3.8$ В отн. Li/Li^+) [1]. Однако для данных высокеемких материалов в силу существенных структурных изменений кристаллической решетки в ходе циклирования, а также катионного смешения $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ характерны низкие значения циклической стабильности [2].

Для улучшения функциональных свойств катодных материалов наиболее часто используются методы модификации поверхности или непосредственно кристаллической решетки (допирование) [3]. Одним из перспективных методов получения функциональных покрытий является атомно-слоевое осаждение, которое позволяет создавать однородное и равномерное покрытие заданной толщины. Использование данного подхода для катодного материала позволило увеличить разрядную емкость при плотности тока 1 С и циклическую стабильность [4]. Между тем, возможность модификации предшественника катодного материала (смешанного гидроксида переходных металлов, РСАМ), указанным способом, интересна ввиду возможного допирующего эффекта, достигаемого на стадии литирования прекурсора.

Таким образом, целью данной работы являлось изучение влияния функционального покрытия на основе диоксида титана, нанесенного на прекурсор катодного материала методом атомно-слоевого осаждения, на свойства получаемого катодного материала. В качестве источника титана был использован TiCl_4 . Химический анализ покрытых частиц определялся методом атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Фазовый состав модифицированного катодного материала исследовался методами рентгеновской дифракции и инфракрасной спектроскопии. Электрохимические исследования материалов проводились методом гальваностатического заряда/разряда.

В ходе исследований были установлены технологическая процедура и параметры процесса нанесения тонкослойного (5 и 10 нм) покрытия оксида титана на поверхность РСАМ. Наличие титана в модифицированных образцах было подтверждено эмиссионной спектроскопией, концентрация титана для образца с приблизительной толщиной 5 нм составила 0.014 масс.%, а для образца с приблизительной толщиной 10 нм – 0.074 масс.%. Внедрение оксида титана в структуру катода в ходе спекания покрытых образцов подтверждено методами рентгеновской дифракции и инфракрасной спектроскопии. Электрохимические испытания модифицированных катодов показали положительный эффект нанесения покрытий оксида титана толщиной примерно 10 нм на емкостные характеристики макета при высоких плотностях тока и в ходе длительного тестирования.

Список литературы

- [1] Tian X. et al. High-performance high-nickel multi-element cathode materials for lithium-ion batteries // Batteries 2023. V. 9. № 6. P. 319. DOI: 10.3390/batteries9060319.
- [2] Hausbrand R. et al. Fundamental degradation mechanisms of layered oxide Li-ion battery cathode materials: Methodology, insights and novel approaches // Mater. Sci. Eng. B 2015. V. 192. P. 3–25. DOI: 10.1016/j.mseb.2014.11.014.
- [3] Ahaliabadeh Z. et al. Extensive comparison of doping and coating strategies for Ni-rich positive electrode materials // J. Power Sources 2022 V. 540 P. 231633. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2022.231633.
- [4] Olkhovskii D. et al. Atomic layer deposition titanium oxide coating for C-rate improvement of Li-ion cathodes // J. Electrochem. Soc. 2024. Vol. 171. P. 020508. DOI: 10.1149/1945-7111/ad242c.

Разработка и исследование высокоэффективного катода источника тока имплантируемого кардиовертера-дефибриллятора

Дмитрий В. Пяткин, Дмитрий Н. Агафонов, Иван А. Пуцылов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский университет "МЭИ", Москва, Россия

PiatkinDV@mpei.ru

Имплантируемый кардиовертер-дефибриллятор (ИКД) — устройство, имплантируемое в тело человека для поддержания частоты сердечных сокращений. Оно сочетает в себе функции кардиостимулятора и дефибриллятора. В стандартном режиме устройство осуществляет кардиоверсию и кардиостимуляцию. В случае возникновения фибрилляции осуществляет дефибрилляцию. Обеспечение энергией такого устройства является чрезвычайно сложной задачей, так как химический источник тока должен поддерживать крайне малые токи в стандартном режиме и высокие импульсные токи в режиме дефибрилляции.

В настоящее время в ИКД используются химические источники тока на основе системы литий – ванадат серебра ($\text{Li} - \text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$), так как ванадат серебра способен к высокотоковому разряду. Однако, емкость такого материала не высока. В свою очередь, наибольшей емкостью среди твердофазных материалов обладает $(\text{CF}_x)_n$ [1,2]. Однако крайне низкая электропроводность ограничивает мощность электродов до уровня 50 Вт/кг. В связи с вышесказанным представляет большой интерес разработка и исследование композитных катодов, в состав которых входит $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ и $(\text{CF}_x)_n$.

Для изготовления электродов использовали традиционную технологию, в соответствии с которой активные вещества — $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ и $(\text{CF}_x)_n$ — смешивали с ацетиленовой сажей в сухом виде. Соотношение активных компонентов варьировали. В процессе перемешивания в смесь вносили этиловый спирт и фторопласт марки Ф4Д, перемешивание продолжали до коагуляции активной массы. После коагуляции активную массу раскатывали на вальцах до пластин толщиной 2 мм и подвергали сушке при 90°C в течение 2 часов. Далее осушенные пластины пропитывали этиловым спиртом и постепенно раскатывали до 1,5 мм и 150 мкм, после чего осуществляли накатку на токоотвод, представляющий собой сетку из нержавеющей стали с никелевым токовым выводом. Толщина активной массы электрода составляла 900 мкм и 100 мкм. На финальной стадии электроды термообработывали в вакуумном сушильном шкафу при температуре плюс 150°C в течение 5 часов.

Электрохимические испытания проводили в трехэлектродной ячейке из полипропилена, в качестве электрода сравнения и противоиэлектрода использовали литиевые электроды. Разряд осуществляли на потенциостате Elins P20x8. Циклограмма разряда в разрезе суток представляла собой работу макета источника тока в течении 23 часов 58 минут 30 секунд в режиме кардиостимулятора далее запускали режим дефибрилляции продолжительностью 90 секунд. Таким образом, рабочие токи варьировались от 0,16 мА/см² до 35 мА/см². Циклограмму разряда реализовывали на протяжении 20 суток. Было установлено, что композиционные электроды, содержащие смесь $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ и $(\text{CF}_x)_n$, имеют преимущество перед катодами на основе индивидуальных компонентов. Электрохимические испытания показали, что наиболее эффективная рецептура катода имеет соотношение $\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11} : (\text{CF}_x)_n$ на уровне 70мас% : 30мас%. Так же стоит отметить, что наибольшую стабильность в режиме дефибриллятора показали электроды с толщиной активной массы 100 мкм.

Полученные результаты легли в основу разработки прототипа источника тока для ИКД. Моделирование проводили в САПР Компас-3D. Разряд макета прототипа и реального образца источника тока ИКД показал преимущество нашей разработки как по среднеразрядному напряжению в режиме кардиостимуляции, так и на протяжении первых двух серий высокотоковых импульсов в режиме дефибрилляции.

Список литературы

- [1] Скундин А. М. Химические источники тока: 210 лет / А. М. Скундин, Г. Я. Воронков – М.: Поколение, 2010. – 352 с.
- [2] Багоцкий В. С. Химические источники тока / Багоцкий В. С., Скундин А. М. // М.: Энергоиздат. – 1981. – 360 с

Состав и транспортные свойства смешанных сольватных комплексов перхлората и полисульфидов лития в системах на основе сульфолана

Александра А. Саввина, Елена В. Карасева, Владимир С. Колосницын

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
Уфа, Россия

asavvina@gmail.com

Литий-серные аккумуляторы (ЛСА) вызывают большой интерес в качестве перспективных источников тока благодаря высокой теоретической удельной энергии электрохимической системы литий-сера. В процессе разряда ЛСА образуются полисульфиды лития, которые связывают в сольватных оболочках катиона лития молекулы растворителей. По мере увеличения глубины разряда ЛСА концентрация полисульфидов лития в электролитах увеличивается, и они выделяются в отдельную фазу в виде сольватных комплексов. При ограниченном содержании электролита при разряде ЛСА в отдельную фазу выделяются и сольватные комплексы литиевых солей. В конечном итоге в процессе разряда ЛСА электролитная система трансформируется в смесь сольватных комплексов полисульфидов лития и литиевых солей с электролитным растворителем. Состав и свойства образующихся смесей сольватных комплексов фактически определяют энергетические и эксплуатационные свойства ЛСА. В докладе суммируются результаты исследований состава и свойств смесей сольватных комплексов сульфолана с перхлоратом лития и полисульфидами лития различной размерности.

Удобным методом исследования состава сольватных комплексов литиевых солей является метод вакуумной гравиметрии [1]. Исследования показали, что тетрасульфид лития с сульфоланом образует гексасольват, обладающий низкой электропроводностью ($3.9 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$, 30°C), но высоким кажущимся числом переноса катиона лития (0.92, 30°C). Введение перхлората лития в систему полисульфид лития – сульфолан приводит к снижению среднего сольватного числа катиона лития, увеличению удельной электропроводности, но уменьшению кажущегося числа переноса катиона лития в смешанных сольватных комплексах.

На основании результатов исследований предположено, что сольватация катиона лития в сольватных комплексах полисульфидов лития и их смесей с сольватными комплексами перхлората лития осуществляется не только молекулами растворителя, но и атомами серы полисульфидных цепей. Контроль сольватации катиона лития через оптимизацию состава электролита может быть одним из способов улучшения энергетических характеристик ЛСА.

Список литературы

- [1] Karaseva E.V., Savvina A.A., Kuzmina E.V., Kolosnitsyn V.S. Studying the Composition of Solvate Complexes of Lithium Perchlorate with Sulfolane via Vacuum Gravimetry // Russ. J. Phys. Chem. A. 2022. V. 96. № 1. P. 93–98. DOI: 10.1134/S0036024422010150

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 125020601630-6 «Сольватные ионные жидкости – состав, строение, физико-химические и электрохимические свойства. Применение в энергоёмких накопителях энергии – литиевых и литий-ионных аккумуляторах».



OhmLiberScience

ООО «ОМЛИБЕРСАЙНС» - комплексный B2B-поставщик прецизионного оборудования для R&D и производства АКБ, испытательных комплексов и высокочистых материалов для исследований и производства литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) и натрий-ионных аккумуляторов (НИА).

Надежное материально-техническое обеспечение научных грантов РНФ, хозяйственных программ и опытно-промышленных участков в строгом соответствии с Федеральными законами 44-ФЗ и 223-ФЗ.

Электрохимический анализ и ресурсные испытания ХИТ

Зарядно-разрядные стенды Neware (серии BTS4000, BTS9000 и др.): аппаратно-программные комплексы для прецизионного тестирования и ресурсных испытаний ХИТ в любых конструктивных исполнениях (от дисковых элементов, CR20xx, до цилиндрических ячеек форматов 18650, 21700, 4680 и высокочастотных Pouch-элементов и др.).

Электрохимический анализ базовых процессов обеспечивается **одноканальными и многоканальными потенциостатами-гальваностатами серий (серия CS3X0M, CS2350M и CS310X)** поддерживающими методы прецизионного заряда-разряда (GCD, импульсный PCD), спектроскопию электрохимического импеданса (EIS), а также кинетическое определение коэффициентов диффузии методами GITT и PITT.

Для верификации функциональных характеристик исследуемых систем в регулируемых температурно-влажностных диапазонах комплекс интегрируется с **термостатирующими испытательными климатическими камерами.**

Оборудование для R&D и производства АКБ ЛИА/НИА

Комплексные решения для фундаментальных и прикладных исследований в области химических источников тока

Линия прецизионной сборки прототипов дисковых элементов (Coin Cells);

Линия изготовления и герметизации опытных образцов пакетированных (Pouch) ячеек;

Линия сборки и производства цилиндрических аккумуляторов;

Технологические линии полного цикла: проектирование под специфические научно-исследовательские и производственные задачи заказчика (Custom/Turnkey решения);

Химические материалы и компоненты Battery Grade

Высокочистые металлы: Металлический литий и натрий высокой чистоты (калибровочные диски/чипы, ультратонкая фольга для анодных структур), фольга алюминиевая и медная;

Активные компоненты: Графитовые, кремний-углеродные (Si/C) анодные порошки, Hard Carbon, катодные материалы нового поколения для ЛИА (LFP, NMC) и НИА ((слоистые оксиды (O3, P2); $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$; $(\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$); аналоги берлинской лазури (PBA).

Компоненты электролитов, сепараторы и связующие материалы: ультрачистые электролитные соли (включая LiPF_6), органические растворители и функциональные сорастворители, модифицирующие добавки к электролиту; микропористые полимерные сепараторы Celgard и др; специализированные связующие материалы (PVDF, CMC, SBR и др).

А ТАКЖЕ

Складская программа в РФ: Ключевые расходные материалы Battery Grade и базовые модификации приборов находятся в постоянном наличии на собственном складе в России, минимизируя задержки в ваших R&D-циклах.

Экспертная B2B-поддержка: Бесплатное содействие контрактным службам на этапах обоснования НИОКР, подготовки ТЗ и прохождения внутренних ведомственных проверок.



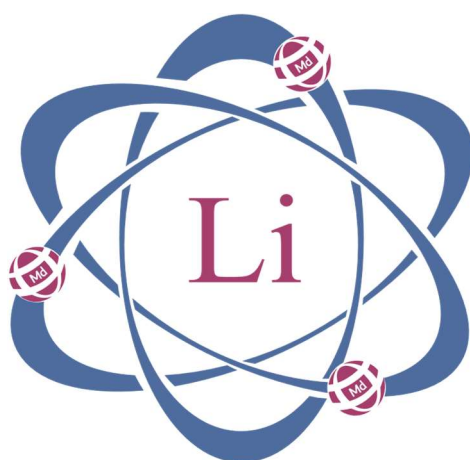
190005, Санкт-Петербург,
Митрофаньевское шоссе, д. 2, корпус 2,
БЦ «Малевич», офис 222



130

+7 (911) 165-95-50
sales@ohmliberscience.ru
ohmliberscience.ru

**XIV Международная конференция для
молодых ученых «Менделеев 2026» по
электрохимии и смежным дисциплинам**



**XIV International Conference for Young Scientists
"Mendeleev 2026" in focus: Electrochemistry and
All Around**



Md1. Будущее энергетики: постлитиевые технологии и устойчивое развитие

Md1. The future of energy: post-lithium technologies and sustainable development

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ORAL PRESENTATIONS

Направленная модификация анодного материала на основе смешанного фосфата натрия и хрома-ниобия

Елизавета П. Безобразова¹, Илья Р. Черкащенко^{1,2}, Нелли Р. Хасанова¹, Родион В. Панин¹, Иван В. Михеев¹

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

² *Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*
bezobri@gmail.com

Широкому применению литий-ионных аккумуляторов в современной энергетике препятствует ограниченность запасов лития, что делает развитие натрий-ионных аналогов особенно актуальным. В качестве перспективных анодных материалов для них могут использоваться фосфаты ниобия со структурой NASICON, в частности $\text{NaCrNb}(\text{PO}_4)_3$. Интерес к этому соединению вызван доступностью и дешевизной его компонентов, сравнительно низким потенциалом редокс-переходов ($\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ и мультиэлектронного $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{3+}$), а также устойчивостью валентных форм хрома и ниобия на воздухе, как с термодинамической, так и с кинетической точки зрения, что облегчает его получение.

Недостатком $\text{NaCrNb}(\text{PO}_4)_3$ является падение емкости на высоких плотностях тока вследствие ян-теллеровского искажения октаэдров Cr^{2+}O_6 . Для решения этой проблемы проводилось изовалентное замещение хрома на алюминий. По данным электрохимических измерений, снижение гистерезиса потенциала в циклической вольт-амперограмме, наклонный участок вместо платообразного в области перехода $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ на гальваностатических кривых позволяют судить о подавлении эффекта Яна-Теллера и изменении механизма интеркаляции со смешанного на однофазный. Однако при длительном циклировании после 100 циклов сохранялось 82 % начальной емкости, что показывает невыдающуюся циклическую устойчивость полученного соединения. При рассмотрении иных трехвалентных катионов в качестве альтернативы Al^{3+} становится понятно, что необходима иная стратегия по преодолению недостатков $\text{NaCrNb}(\text{PO}_4)_3$: Fe электрохимически активен в выбранном диапазоне потенциалов с потенциалом высоким для анодного материала; Sc, Ga, In имеют высокую стоимость, а V требует инертной атмосферы при синтезе.

Эффект Яна-Теллера может подавляться благодаря замещению части Cr на Nb в соединении предполагаемого состава $\text{Na}_{1-2x}\text{Cr}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}(\text{PO}_4)_3$, где $x=0.2-0.4$. Дефицит ионов Na^+ в позиции Na1 приводит к активации этой позиции при заряде помимо общего для соединений со структурой NASICON заполнения позиции Na2. Это обеспечивает высокую теоретическую емкость дефицитного фосфата, составляющую $189 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$. По данным циклической вольтамперограммы действительно происходит активация позиции Na1, а гальваностатические измерения показывают, что емкость при плотности тока 0.1C превосходит $180 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$, что приближено к теоретическому значению и превосходит таковые для стехиометричного состава.

Список литературы

- [1] Panin R. V., Cherkashchenko I. R., Zaitseva V. V., Samigullin R. R., Zakharkin M. V., Novichkov D. A., Babkin A. V., Khasanova N. R., Antipov E. V. Realizing Three-Electron Redox Reactions in NASICON-Type $\text{NaCrNb}(\text{PO}_4)_3$ for Sodium Ion Battery Applications // Chem. Mat. 2024, Vol. 36, P. 6902-6911. DOI: 10.1021/acs.chemmater.4c00933
- [2] Cherkashchenko I. R. et al. $\text{NaAlNb}(\text{PO}_4)_3$ NASICON-type phosphate with the $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$ multielectron redox activity on sodium intercalation // Mendelev Communications. – 2025. – Т. 35. – №. 4. – С. 393-395. DOI:10.71267/mencom.7637

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 23-13-00071-П (80 П)

Влияние диапазона напряжений на электрохимические свойства катода на основе V_6O_{13} /PEDOT в цинк-ионных аккумуляторах

Филипп С. Волков¹, Светлана Н. Елисеева¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Sokkorat@gmail.com

Цинк-ионные аккумуляторы (ЦИА) являются перспективными химическими источниками тока благодаря их экологичности, дешевизне и высокой безопасности за счет использования водных электролитов [1]. Соединения на основе оксидов ванадия относятся к числу наиболее перспективных катодных материалов для ЦИА благодаря разнообразию структур, благоприятных для интеркаляции Zn^{2+} , и многоэлектронным окислительно-восстановительным процессам, соответствующим изменению степени окисления ванадия от +5 до +3, что обеспечивает высокую теоретическую удельную ёмкость. Несмотря на значительный потенциал, катоды на основе оксидов ванадия сталкиваются с проблемами растворения ванадия и фазовых превращений, ограничивающих долговременную циклическую стабильность [2].

Для преодоления проблем, свойственных катодам на основе оксидов ванадия, в данной работе был успешно синтезирован композитный материал V_6O_{13} /PEDOT (поли(3,4-этилендиокситиофен)) гидротермальным методом в мягких условиях ($T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 24\text{ ч}$) с использованием доступных прекурсоров (V_2O_5 , EDOT (3,4-этилендиокситиофен), H_2O_2). Полученный композит был охарактеризован комплексом физико-химических методов: РФА, ТГА, РФЭС, СЭМ, ЭДС и ИК-Фурье спектроскопией. РФА показал, что в ходе синтеза происходит частичное восстановление V^{5+} мономером EDOT с образованием фазы V_6O_{13} и полимера PEDOT. ИК-Фурье спектроскопия и РФЭС подтвердили содержание PEDOT в составе композита и смешанновалентное состояние оксида ванадия. СЭМ-изображения продемонстрировали, что композит представляет собой цветковидные иерархические структуры, состоящие из наноллистов, а ЭДС-анализ подтвердил равномерное распределение PEDOT по всему объёму композита. Методом ТГА установлено, что содержание полимера в композите составляет 15,9 масс. %.

На основе полученного материала были изготовлены электроды путем смешивания композита V_6O_{13} /PEDOT, сажи (С) и поливинилиденфторида (PVDF) в N-метилпирролидоне в массовом соотношении 70:20:10 с последующим нанесением электродной суспензии на титановую фольгу. Для электрохимических испытаний были собраны ячейки типа CR2032 с использованием металлического цинка в качестве анода и 2,3 М $Zn(CF_3SO_3)_2$ в качестве электролита. Тестирование материала осуществлялось в двух диапазонах напряжений: 0,3–1,4 В и 0,3–1,6 В.

Было выявлено, что при циклировании в диапазоне 0,3–1,6 В на первых циклах наблюдается необратимое окисление, что предположительно связано с окислением V_6O_{13} до $V_2O_5 \cdot nH_2O$. Данный процесс сопровождается существенным ростом удельной ёмкости и появлением дополнительного плато при напряжении около 0,9 В в ходе начальных циклов. При циклировании в диапазоне 0,3–1,4 В процесса активации не наблюдается, в ходе 300 циклов при плотностях тока 1 и 5 $A \cdot g^{-1}$ наблюдается высокая стабильность ёмкости (~100 %). Однако в ходе 1000 циклов для диапазона напряжений 0,3–1,6 В установлено более высокое сохранение ёмкости.

Список литературы

- [1] Tang M., Liu Q., Zou X., Zhang B., An L. High-energy-density aqueous zinc-ion batteries: recent progress, design strategies, challenges, and perspectives // *Advanced Materials*. 2025. Т. 37, №. 48. 2501361. DOI: 10.1002/adma.202501361
- [2] Jin H., Li R., Zhu L., Han Q., Qiu X., Yang X. et al. Development of vanadium oxides as cathodes in aqueous zinc-ion batteries: A mini review // *Electrochemistry Communications*. 2024. Т. 159. 107650. DOI: 10.1016/j.elecom.2023.107650

Благодарности

Данная работа выполнена при поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (проект № 125022002749-4).

Эфирные электролиты с двойной солью $\text{NaPF}_6\text{-NaOTf}$ для натрий-ионных аккумуляторов широкого температурного диапазона

Анна С. Глушкова¹, Анастасия А.Репина^{1,2}, Алина И. Иноземцева^{1,2}

¹ *Московский Физико-Технический Институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Россия*

² *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова, Москва, Россия*

glushkova.as@phystech.edu

Активный рост исследований натрий-ионных аккумуляторов (НИА) обусловлен их потенциальным экономическим преимуществом по сравнению с литий-ионными аккумуляторами (ЛИА), поскольку натрий более распространён в природе [1]. Это открывает возможности для снижения стоимости аккумуляторов, однако по сроку службы и стабильности циклирования, НИА пока уступают ЛИА. Важными задачами также остаются повышение безопасности НИА и обеспечение стабильного циклирования в широком температурном диапазоне. В рамках данной работы для решения этих проблем было предложено использовать двойные соли, позволяющие объединить преимущества различных компонентов электролита.

В качестве объектов исследования были выбраны соли NaPF_6 и трифлат натрия (NaOTf) в эфирных растворителях (глимах) различной длины цепи: моно-(DME), ди-(2G), три-(3G) и тетраглим (4G), с варьированием соотношения солей $\text{NaPF}_6\text{:NaOTf}$ (1M:0M, 0,5M:0,5M, 0,9M:0,1M, 0M:1M). Выбор солей обусловлен тем, что NaPF_6 обеспечивает эффективное формирование SEI и стабильное циклирование, но лишь при комнатной температуре, тогда как NaOTf демонстрирует лучшие характеристики при пониженных температурах за счёт более эффективной сольватации Na^+ [2]. Эфирные электролиты выбраны благодаря их низкой токсичности, способности формировать сольватные комплексы и широкому температурному диапазону стабильности [3]. В качестве анода применялся неграфитизируемый углерод (НС – Hard Carbon), способный обратимо интеркалировать ионы Na^+ , в отличие от графита [4].

В ходе работы были охарактеризованы свойства исследуемых электролитов: проводимости, окна стабильности и сольватирующая способность. Было показано, что из выбранных составов электролитов наибольшей проводимостью обладает 1M NaPF_6 в DME, а добавление NaOTf и использование глимов с большей длиной цепи приводит к ее снижению. По данным КР-спектроскопии, введение NaOTf в состав электролита ослабляет координацию Na^+ с эфирами.

Для выбранных составов электролита были проведены циклические испытания полужаёчек Na/НС при температурах -30 , $+25$ и $+40$ °C. Результаты циклирования демонстрируют, что при комнатной температуре наилучшие характеристики достигаются для чистых солей (до $270 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$), при $+40$ °C добавление 10% NaOTf повышает ёмкость с $200 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$ для чистого NaPF_6 до $250 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$, тогда как более высокие концентрации NaOTf приводят к быстрой деградации ёмкости. При -30 °C электролиты с чистым NaPF_6 не обеспечивают циклирования полужаёчек, однако добавление 10–50% NaOTf позволяет достичь ёмкости до $170 \text{ мА}\cdot\text{ч/г}$. Таким образом, использование двойных солей расширяет температурный диапазон работы НИА, обеспечивая до 60% ёмкости анода при низких температурах и до 80% при повышенных. В дальнейшем планируется провести циклические испытания полных ячеек при различных температурах.

Список литературы

- [1] Chuanchuan Li, Hongyue Xu, Ling Ni, [et al.] Liquid Electrolytes for Sodium - Ion Batteries: Fundamentals, Progress and Perspectives, 2023. DOI: 10.1002/aenm.202301758.
- [2] Akila C. Thenuwar, Pralav P. Shetty, Neha Kondekar, [et al.] Enabling highly reversible sodium metal cycling across a wide temperature range with dual-salt electrolytes, 2021. DOI: 10.1039/d1ta00842k.
- [3] Shuaiqi Li, Xinrui Song, Pengwei Jing, [et al.] Trace NaBF_4 Modulated Ultralow-Concentration Ether Electrolyte for Durable High-Voltage Sodium-Ion Batteries, 2025. DOI: 10.1002/adfm.202422491.
- [4] Sishi Li, Jiaqi Liu, Yuecong Chen, [et al.] Graphitization Induction Effect of Hard Carbon for Sodium-Ion Storage, 2025. DOI: 10.1002/adfm.202424629.

Плато, колокол или артефакт? Об особенностях потенциорезистивного отклика проводящих полимеров

Анастасия Г. Долматова¹, Александр С. Конев¹, Алексей И. Волков¹, Олег В. Левин¹

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
Санкт-Петербург, Россия
st097759@student.spbu.ru

Электропроводность проводящих полимеров, обусловленная наличием как сопряженной π -системы (полипирролы, политиофены) так и редокс-активных центров, например ТЕМПО, часто оказывается потенциал-зависимой, что представляет интерес для разработки материалов с переменным сопротивлением, позиционируемых для защиты литий-ионных аккумуляторов от возгорания и взрыва в результате короткого замыкания.

Согласно литературным данным, профиль зависимости проводимости от потенциала в области максимальной проводимости имеет либо «колоколообразный» вид, либо выходит на плато. Это различие в форме потенциорезистивной кривой часто интерпретируется как различие в механизме переноса заряда: выход на «плато» интерпретируют как реализацию электрон-дырочной проводимости аналогично наблюдаемой в неорганических полупроводниках, тогда как параболический вид кривой связывают с «дискретным» механизмом (*“electron hopping”*) проводимости.

Хотя обе интерпретации имеют под собой физическое обоснование, применять их к конкретному материалу стоит с осторожностью. В данной работе показано, что причиной проявления платоподобного профиля может являться наличие паразитного сопротивления, сопоставимого с сопротивлением полимерной пленки (Рис. 1). Для устранения этого артефакта была разработана процедура коррекции результатов измерений на паразитное сопротивление с использованием высокопроводящего материала – ртути. На примере полимеров с разными заявленными механизмами переноса заряда (полипиррол, политиофен и поли(ТЕМПО-пиррол)) показано, что в результате коррекции исходного профиля проводимости платоподобный профиль проводимости преобразуется в близкий к параболическому, что позволяет предполагать реализацию дискретного механизма проводимости во всех трех случаях.

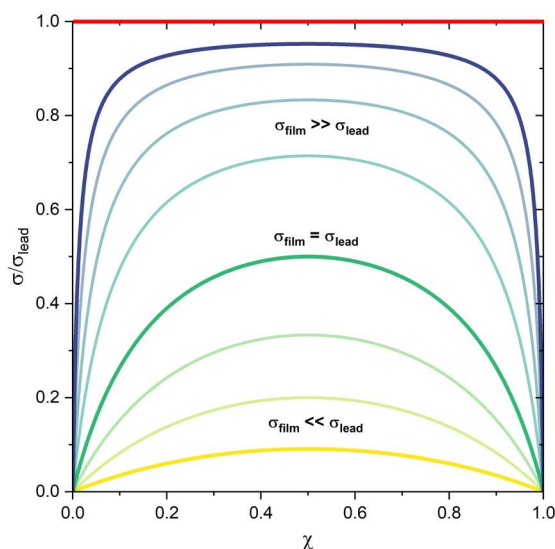


Рисунок 1. Зависимость относительной проводимости от степени допирования для полимерных пленок с разным соотношением $\sigma_{\text{film}}/\sigma_{\text{lead}}$

Список литературы

- [1] Karlsson C., Huang H., Strømme M., Gogoll A., Sjödin M., I. Ion- and electron transport in pyrrole/quinone conducting redox polymers investigated by in situ conductivity methods // *Electrochimica Acta*. 2015. Т. 179. С. 336-342. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.02.193

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 24-13-00204).

Поиск оптимальных углеродных носителей для повышения активности в реакции восстановления кислорода и стабильности Pt/C электрокатализаторов

Эльвира А. Зайцева¹, Кирилл О. Паперж¹, Юлия А. Баян¹, Владимир Е. Гутерман¹

¹ Южный Федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

ezaitseva@sfedu.ru

Топливные элементы с протоннообменной мембраной рассматриваются как одна из ключевых технологий водородной энергетики [1,2]. Их широкое внедрение сдерживается отсутствием катодных материалов, которые одновременно обладают высокой каталитической активностью в реакции восстановления кислорода (РВК), оптимальной площадью электрохимически активной поверхностью (ЭХАП) и устойчивостью к деградации в условиях длительной эксплуатации. Наибольшее распространение получили Pt/C системы, где наночастицы (НЧ) платины распределены по поверхности углеродного носителя (УН). Углеродные носители различаются по степени графитизации, удельной площади поверхности, химическому составу и коррозионной стойкости, что влияет на функциональные характеристики катализаторов, однако систематических критериев выбора оптимального УН до сих пор не разработано. В связи с этим цель данной работы — оценить влияние четырёх коммерчески доступных углеродных материалов (Vulcan XC72 (V), ECS-002402 (PJ), Ketjenblack EC-300J (KB) и его азот-допированного аналога (KB_N)) на кинетику зарождения НЧ Pt, микроструктуру и электрохимические характеристики итоговых катализаторов, а также определить наиболее перспективный носитель для создания стабильных Pt/C материалов.

Синтез Pt/C материалов проводили жидкофазным методом, где роль восстановителя выполняла лимонная кислота. В процессе синтеза применяли разработанную нами методику in situ-мониторинга кинетики фазообразования платины. Установлено, что независимо от типа УН доминирует гомогенный механизм нуклеации с последующей адсорбцией образовавшихся НЧ на поверхности носителя. Методом просвечивающей электронной микроскопии исследовали микроструктуру, пространственное распределение и средний размер частиц. Во всех образцах средний размер НЧ Pt составил 2.5–2.8 нм. С использованием циклической вольтамперометрии и вольтамперометрии с линейной разверткой определяли ЭХАП и каталитическую активность в РВК. Значения ЭХАП возрастают в ряду $V < PJ \leq KB = KB_N$, аналогичная тенденция прослеживается и для масс-активности в РВК. Учитывая близость средних размеров НЧ, полученные различия объясняются разной степенью агрегации НЧ: минимальная агрегация достигается на носителях KB и KB_N. Образец на основе KB_N продемонстрировал наилучшие показатели: ЭХАП 72 м²/г(Pt) и масс-активность 398 А/г(Pt), что в 1.2–1.4 раза выше, чем у коммерческого аналога HiSPEC4000 (58 м²/г(Pt) и 276 А/г(Pt)). Испытания на устойчивость к деградации показали, что максимальная потеря активности характерна для образцов V и HiSPEC4000, тогда как катализаторы на основе PJ и KB_N являются наиболее стабильными. Такое поведение объясняется особенностями закрепления и пространственного распределения НЧ по поверхности УН. Таким образом, материалы ECS-002402 и N-допированный Ketjenblack EC-300J рассматриваются как оптимальные для создания катализаторов, перспективных для применения в топливных элементах с протоннообменной мембраной.

Список литературы

- [1] Banham D., Ye S., Current Status and Future Development of Catalyst Materials and Catalyst Layers for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: an Industrial Perspective // ACS Energy Lett. 2017. Т. 2, С.629–638. DOI: 10.1021/acsenenergylett.6b00644
- [2] Wang X. X., Swihart M. T., Wu G., Achievements, Challenges and Perspectives on Cathode Catalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells for Transportation // Nat. Catal. 2019. Т. 2. С.578–589. DOI: 10.1038/s41929-019-0304-9

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 26-19-00210) и при поддержке программы стратегического академического лидерства Южного федерального университета «Приоритет-2030».

Электрокаталитическое окисление гидразина на электродах, в присутствии производных антрахинона: влияние pH на вольтамперометрический отклик ализарина и хинизарина

Никита С. Захаров¹, Павел В. Оськин¹, Дарья Г. Лаврова¹

¹ Тульский государственный университет, Лаборатория экологической и медицинской биотехнологии НИЦ «БиоХимТех», г. Тула, Россия

zakharofnikita@gmail.com

Гидразин используется в качестве ракетного топлива, и как восстановитель в органическом синтезе. В 1960-х годах привлек внимание как энергоемкое топливо для топливных элементов (ТЭ). Гидразин является привлекательной альтернативой водороду по нескольким причинам: имеет высокую плотность энергии (5,40 кВтч/л) и полностью смешивается с водой, облегчая обращение с ним. Однако, важно иметь как можно более низкое перенапряжение при его электрокаталитическом окислении для обеспечения высокой плотности мощности в ТЭ. Поэтому ведется поиск перспективных электрокатализаторов для реакции окисления гидразина [1]. Целью работы являлось рассмотрение электрокаталитического окисления гидразина в присутствии различных производных антрахинона.

Электрохимический отклик регистрировали методом циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов от -1,0 до 1,0 В относительно электрода сравнения Ag/AgCl при скорости развертки потенциала 100 мВ/с. Раствор содержал гидразин гидросульфата с концентрацией 1 ммоль/дм³ и 1 ммоль/дм³ производного антрахинона при pH 12 [2]. На рисунке 1 представлена гистограмма потенциалов и перенапряжений реакции окисления гидразина различными производными антрахинона.

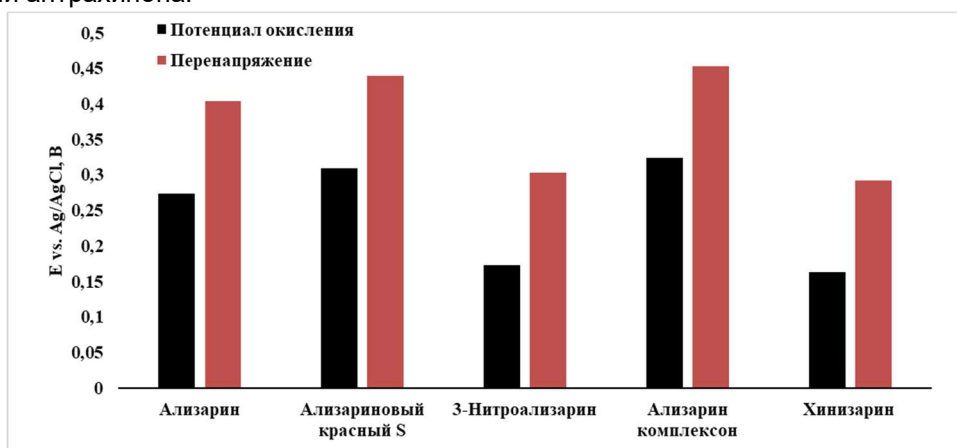


Рисунок 1. Гистограмма потенциалов и перенапряжений реакции окисления гидразина различными производными антрахинона

Наименьшими потенциалами окисления гидразина и как следствие самыми низкими перенапряжениями реакции являются производные 3-нитроализарина и хинизарина. Ввиду этого эти молекулы являются наиболее перспективными кандидатами на роль электрокатализаторов для ТЭ.

Список литературы

- [1] Burshtein T. Y. и др. Hydrazine Oxidation Electrocatalysis // ACS Catal. 2024. Т. 14, № 4. С. 2264–2283. DOI: 10.1021/acscatal.3c05657
- [2] Miao R., Compton R. G. The Electro-Oxidation of Hydrazine: A Self-Inhibiting Reaction // J. Phys. Chem. Lett. 2021. Т. 12, № 6. С. 1601–1605. DOI: 10.1021/acs.jpclett.1c00070

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № FEWG-2024-0003.

Синтез и исследование электрокаталитической активности углеродных структур из сшитых полимеров в реакции восстановления кислорода

Дарья А. Семеновна¹, Ксения А. Харисова¹, Елена В. Алексеева¹, Олег В. Левин¹

¹ СПбГУ, Институт химии, Санкт-Петербург, Россия

st117560@student.spbu.ru

Электрохимическое восстановление кислорода относится к ключевым катодным процессам в системах преобразования энергии. Для его ускорения традиционно применяют платиновые катализаторы, однако их высокая стоимость и ограниченная устойчивость стимулируют разработку более доступных материалов. Одним из перспективных направлений является получение допированных гетероатомами углеродных структур из азотсодержащих полимерных прекурсоров [1].

Основная проблема состоит в том, что связь между строением исходного полимера, условиями пиролиза и электрокаталитическими свойствами конечного углеродного материала остаётся недостаточно определённой. В случае сшитых полиакриламидных гидрогелей степень сшивки может одновременно изменять пространственную организацию сетки, распределение азота и кислорода, морфологию углеродного остатка и доступность активных центров. Поэтому влияние этого параметра не сводится к простой монотонной зависимости.

Цель работы заключалась в установлении связи между составом и структурой полиакриламидных прекурсоров, температурой их пиролиза и активностью полученных материалов в реакции восстановления кислорода. Для этого были исследованы гидрогели с различным содержанием N,N'-метиленабисакриламида, проведён их пиролиз в атмосфере аргона в диапазоне 400-900 °C и выполнена комплексная характеристика углеродных продуктов.

Методология включала ИК- и Рамановскую спектроскопию для анализа исходных полимеров, сканирующую электронную микроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию и низкотемпературную адсорбцию/десорбцию азота для оценки морфологии, химического состава и текстурных характеристик. Электрокаталитическую активность определяли методами циклической вольтамперометрии и вращающегося дискового электрода с кольцом, что позволяло оценить кинетические параметры реакции и её селективность.

Полученные данные показывают, что степень сшивки прекурсора влияет на свойства катализатора нелинейно. В ряду материалов, полученных из полиакриламидного гидрогеля с содержанием сшивающего агента 0, 5, 15 и 20 %, наиболее выраженную активность продемонстрировал образец на основе полимера с 5 % сшивателя: для него отмечены меньшее перенапряжение начала реакции и большая плотность тока. Температура пиролиза дополнительно влияла на строение пор и распределение активных центров в итоговом углеродном каркасе, что отражалось на активности и селективности процесса [2].

Таким образом, сшитые полиакриламидные гидрогели можно рассматривать как управляемую платформу для получения гетероатомно-допированных углеродных электрокатализаторов. Работа уточняет закономерности формирования активных центров в полимер-производных углеродных материалах и может быть использована при разработке недорогих и эффективных катодных материалов.

Список литературы

- [1] Daems N., Sheng X., Vankelecom I. F. J., Pescarmona P. P. Metal-free doped carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction // *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. Vol. 2, № 12. P. 4085-4110. DOI: 10.1039/C3TA14043A.
- [2] Guo D., Shibuya R., Akiba C., Saji S., Kondo T., Nakamura J. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts // *Science*. 2016. Vol. 351, № 6271. P. 361-365. DOI: 10.1126/science.aad0832.

Синтез и электрохимическое исследование безнатриевых NASICON-подобных смешанных фосфатов ниобия как анодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов

Илья Р. Черкащенко^{1,2}, Родион В. Панин², Варвара А. Разуваева², Антон О. Боев¹, Дмитрий А. Аксёнов¹, Артём М. Абакумов¹, Евгений В. Антипов^{2,1}, Нелли Р. Хасанова²

¹ Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

² Московский государственный университет, Москва, Россия

ilyache.msu@gmail.com

Соединения со структурами NASICON и Anti-NASICON рассматриваются как перспективные безопасные и высокомоощные анодные материалы для НИА благодаря высокой химической и термической стабильности, а также отличному сохранению емкости на высоких плотностях тока [1-3]. Ключевым недостатком данного типа материалов является невысокая интеркаляционная емкость, которая составляет примерно 170 мА·ч/г. Увеличение емкости может быть достигнуто за счет модификации катионного состава и получения фаз, не содержащих атомов натрия в исходной структуре, это позволяет вовлечь в процесс интеркаляции большее количество ионов. Методами золь-гель и твердофазного синтеза получены соединения $M_{0.5}Nb_{1.5}(PO_4)_3$ ($M = Al, Cr, Sc$) и $TiNb(PO_4)_3$, фазовый состав подтвержден методом порошковой рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. Электрохимические характеристики изучены с помощью гальваностатического циклирования и циклической вольтамперометрии, а окислительно-восстановительные переходы Nb^{5+}/Nb^{3+} и Cr^{3+}/Cr^{2+} верифицированы методом XANES-спектроскопии.

Образцы состава $M_{0.5}Nb_{1.5}(PO_4)_3$ ($M = Al, Cr, Sc$) представляли собой сростки фаз со структурами NASICON и Anti-NASICON; в процессе электрохимических испытаний наблюдалось существенное падение емкости, которое можно объяснить значительным диффузионным барьером на фазовой границе [4]. В случае $TiNb(PO_4)_3$ удалось синтезировать однофазный образец со структурным каркасом NASICON, полученные в ходе гальваностатического циклирования емкости подтверждают протекание многоэлектронных процессов. Несмотря на достигнутые результаты, значения начальной кулоновской эффективности, а также данные дифракционного анализа после циклирования подтверждают неполную обратимость интеркаляционных процессов и требуется дальнейшей оптимизация состава и условий синтеза для повышения обратимого вклада емкости. Полученные результаты открывают перспективы дальнейшего направленного дизайна безнатриевых и натрий-дефицитных NASICON-подобных фосфатов для создания высокеемких и стабильных анодов натрий-ионных аккумуляторов.

Список литературы

- [1] Hsiao J. C., Hou C., Zhang T., Krumland-Dunning R., Alter E. D., Ko S. L., Varley M.S., Anderton K.J., Griffith K. J. Lithium and Sodium Intercalation with Multielectron Redox in Vacancy Ordered and Vacancy Disordered Cation-Deficient Anti-NASICON Niobium (V) Phosphates // Journal of the American Chemical Society. 2026. 148, №7, C. 7132-7147. DOI: 10.1021/jacs.5c18537.
- [2] Patra B., Narayanan S., Halder S., Sharma, M. Sachdeva, D., Ravishankar N., Pati S.K., Jain S.K., Senguttuvan P. NASICON- $NaV_{0.25}Al_{0.25}Nb_{1.5}(PO_4)_3$: A High-Rate and Robust Anode for Fast Charging and Long-Life Sodium-Ion Batteries // Advanced Materials. 2025. 37, №24, C. 2419417. DOI: 10.1002/adma.202419417.
- [3] Panin R. V., Cherkashchenko I. R., Zaitseva V. V., Samigullin R. R., Zakharkin M. V., Novichkov D. A., Babkin A. V., Mikheev I. V., Khasanova N. R., Antipov E. V. Realizing Three-Electron Redox Reactions in NASICON-Type $NaCrNb(PO_4)_3$ for Sodium Ion Battery Applications // Chemistry of Materials. 2024. 36, №14. C. 6902-6911. DOI: 10.1021/acs.chemmater.4c00933.
- [4] Panin R. V., Cherkashchenko I. R., Novichkov D. A., Abakumov A. M., Aksyonov D. A., Kirsanova M. A., Antipov E. V., Khasanova N. R. Intergrowth of NASICON and antiNASICON frameworks in $M_{0.5}Nb_{1.5}(PO_4)_3$ ($M = Al, Cr, Sc$) phosphates and its impact on electrochemical activity // Materials Research Bulletin. 2026. 182. 114085. DOI: 10.1016/j.materresbull.2026.114085.

Благодарности

Работа осуществлена при финансовой поддержке гранта РНФ 23-13-00071-П (80-П).

Структура и электропроводность стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ по результатам рамановской спектроскопии, РФА и импедансной спектроскопии

Эвелина Б. Ширибазарова^{1,2}, Ольга Н. Королева^{1,2}

¹ Институт минералогии ЮУ ФНЦ МуГ УрО РАН, Миасс, Россия

² ГЕОХИ РАН, Москва, Россия

eshiribazarova@bk.ru

Связь проводимости твёрдотельных электролитов со структурой, химическим составом и степенью кристаллизации — одна из центральных тем физики твёрдого тела и материаловедения. Свойства полищелочных силикатных стекол определяются их составом, соотношением щелочных катионов и строением стеклообразной матрицы. Из работ [1, 2] известно, что кристаллизация стекол может существенно изменять их структуру и функциональные свойства. Для оксидных стекол особый интерес представляет связь между составом, структурой, способностью к кристаллизации и электрической проводимостью.

В данной работе исследованы стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, различающиеся соотношением щелочных компонентов. Образцы получали охлаждением расплавов с последующей термообработкой, направленной на выявление их способности к кристаллизации. Структурные особенности стекол оценивали методом спектроскопии комбинационного рассеяния, а для кристаллизованных образцов были сняты дифрактограммы и выполнен рентгенофазовый анализ. По данным КР-спектроскопии и РФА установлено, что изменение соотношения Na_2O и Cs_2O влияет на строение стеклообразной матрицы и кристаллизационное поведение образцов. В зависимости от состава наблюдаются различия в степени кристаллизации и наборе формирующихся фаз, что указывает на роль щелочных катионов в устойчивости силикатной матрицы при термообработке.

Электрическую проводимость стекол измеряли методом импедансной спектроскопии. Полученные данные были сопоставлены с составом образцов, соотношением щелочных катионов, структурными особенностями и способностью стекол к кристаллизации. Определена взаимосвязь изменения соотношения Na^+ и Cs^+ в стеклообразной матрице с изменениями проводимости образцов. Полученные результаты показывают, что соотношение щелочных катионов является одним из факторов, определяющих как фазообразование при термообработке, так и проводимость исследуемых стекол. Сопоставление результатов структурных исследований с импедансной спектроскопией позволяет комплексно охарактеризовать структуру, способность к кристаллизации и электрическую проводимость стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$.

Список литературы

- [1] Terai R. The Mixed Alkali Effect in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ Glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 1971. Vol. 6. P. 121–135. DOI: 10.1016/0022-3093(71)90051-2.
- [2] Jain H., Peterson N. L., Downing H. L. Tracer Diffusion and Electrical Conductivity in Sodium-Cesium Silicate Glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. 1983. Vol. 55, № 2. P. 283–300. DOI: 10.1016/0022-3093(83)90676-2.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-17-20015, <https://rscf.ru/project/25-17-20015/>

ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ

POSTER PRESENTATIONS

Влияние постсинтетического окислительного гидролиза на электродные свойства композитов poly[Ni(CH₃OSalen)]/углеродные нанотрубки

Арина А. Дзюба¹, Потапенков В.В., Елена В. Алексеева¹, Олег В. Левин¹

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

st128589@student.spbu.ru

Разработка композиционных электродных материалов с регулируемой морфологией и повышенной электрохимической активностью является актуальной задачей электрохимической энергетики. Перспективно использование композитов на основе углеродных нанотрубок и полимерных комплексов переходных металлов, в том числе poly[Ni(CH₃OSalen)], сочетающих электронно-проводящую матрицу и редокс-активные фрагменты. Их практическое применение ограничивается сложностью получения перерабатываемых порошковых форм, поскольку материалы часто формируют непосредственно на электроде электрохимическим осаждением.

Целью работы было исследование влияния постсинтетического окислительного гидролиза и природы углеродной матрицы на ёмкостные характеристики композитов poly[Ni(CH₃OSalen)]/УНТ. Композиты получали химической окислительной полимеризацией в присутствии одностенных и сульфированных одностенных углеродных нанотрубок. Постсинтетическую обработку проводили электрохимическим циклированием в щелочной среде, приводящим к окислительному гидролизу полимера. Электродные свойства оценивали по данным циклической вольтамперометрии.

Показано, что использование сульфированных одностенных углеродных нанотрубок приводит к увеличению удельной ёмкости. Постсинтетическая обработка сопровождается преобразованием полимерного комплекса с формированием никельсодержащих оксидно-гидроксидных частиц на поверхности нанотрубок. Более высокий электрохимический отклик композита на основе сульфированных нанотрубок связан с улучшением диспергируемости исходной матрицы и более равномерным распределением полимерной фазы и продуктов её превращения.

Таким образом, химический синтез композита poly[Ni(CH₃OSalen)]/УНТ с последующим окислительным гидролизом может рассматриваться как подход к получению порошковых никельсодержащих углеродных материалов с управляемыми электродными свойствами. Наиболее выраженный ёмкостный отклик показан для композита на основе сульфированных одностенных углеродных нанотрубок.

Список литературы

- [1] Novoselova J., Lukyanov D. A., Nenova A. V., et al. A Breakthrough in the Processability of NiSalen Polymers: Chemical Polymerization of NiSalens // ACS Applied Energy Materials. 2025. Vol. 8. P. 15811–15820.
- [2] Белецкий Е. В. Повышение безопасности литий-ионных аккумуляторов при помощи полимерных слоев переменного сопротивления: дис. ... канд. хим. наук. СПбГУ, 2022.
- [3] Раков Э. Г. Углеродные нанотрубки в новых материалах // Успехи химии. 2013. Т. 82, № 1. С. 27–47.
- [4] Елецкий А. В., Книжник А. А., Потапкин Б. В., Кенни Х. М. Электрические характеристики полимерных композитов, содержащих углеродные нанотрубки // Успехи физических наук. 2015. Т. 185, № 3. С. 225–267.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке проекта СПбГУ № 126022017737-2.

Structure Flexibility Enables Oriented Crystallization with Suppressed Lattice Distortion for Ultra-Stable Dual-Band Electrochromic Smart Windows

Liping Hu¹, Xiufei Ge¹, Yang Ning², Mingjun Chen¹, Shuokun Sun¹, Jianbo Deng¹, Yingjun Xiao¹, Hulin Zhang¹, Xiang Zhang¹, Xu Liu¹, Haoquan Wang¹, Hao Liang¹, Mingkai Li¹, Jiupeng Zhao¹, Yao Li¹.

¹ Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China

² Harbin University of Science and Technology, 150008 Harbin, China

huzixuan044@163.com

Buildings consume nearly 40% of global energy, with heating, ventilation, and air conditioning (HVAC) systems accounting for approximately half of this demand.[1] Switchable dual-band windows enable intelligent management of sunlight entering building interiors, thereby offering a direct route to reducing HVAC loads and demonstrating significant potential for the construction of zero-energy buildings.[2] Among the available technologies, inorganic all-solid-state dual-band electrochromic devices (DECDs) are particularly appealing, featuring low operating energy, fast optical response, and spectrally selective modulation of visible (VIS) and near-infrared (NIR) solar radiation.[3] Nickel oxide (NiO) is a representative anodic electrochromic material for such devices, owing to its pronounced visible-light optical contrast, elemental abundance, and compatibility with solid-state electrolytes. Nevertheless, repeated ion insertion and extraction in NiO inevitably induces lattice distortion and volume expansion, often accompanied by parasitic reactions. These side reactions further lead to progressive structural degradation, posing key obstacles to the long-term operation of all-solid-state DECDs.

In this study, we propose a distortion-tolerant coordination-texture engineering strategy to mitigate lattice degradation in electrochromic NiO electrodes. Flexible TiO₆ octahedral units are introduced into the NiO lattice to adjust the relative stability of different facets and promote exposure of the (200) facet. This modified coordination environment helps accommodate local octahedral distortion during repeated Li⁺ insertion and extraction, thereby reducing strain accumulation in the NiO framework. Ex situ X-ray absorption spectroscopy (XAS) shows that lattice distortion in the modified (200) NiO electrode is reduced by 67.6%. The relative increase in the Ni–O Debye–Waller factor decreases from 112.5% for pristine NiO to 36.4% for the modified electrode. We further pair the (200) NiO electrode with a stable WO₃ counter electrode to construct large-area all-solid-state DECDs with an active area of 100 cm². The devices retain 87.2% of their initial transmittance modulation after 30,000 cycles, while also showing a temperature-regulation capability of 14.5 °C, annual energy savings of up to 165.82 MJ m⁻², and an energy-recovery efficiency of 48.8%. These results show that coordination-texture engineering can be used to suppress lattice degradation in NiO electrochromic electrodes and provide a practical route toward durable all-solid-state smart windows.

References

- [1] Z.-H. Ruan et al., Theoretical estimation of temperature-dependent radiation properties of molten solar salt using molecular dynamics and first principles // *Energy*. 2022. 246. 123379. DOI: 10.1016/j.energy.2022.123379.
- [2] C. Geng et al., Adaptive Variable Emissivity Reflector for Seasonal and Daily Thermal Regulation in Regions with Significant Temperature Variations // *Advanced Functional Materials*. 2024. 34. 2410819. DOI: 10.1002/adfm.202410819.
- [3] Y. Zhai et al., Dual-Band Electrochromism: From Mechanisms to Materials // *Advanced Functional Materials*. 2022. 32. 2109848. DOI: 10.1002/adfm.202109848.

Acknowledgements

This work was supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2022YFB3902704), the Heilongjiang Provincial Key R&D Program (Grant No. 2024ZX06A06), the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province (Grant No. ZD2025E005), and Heilongjiang Province's Support for Major Scientific and Technological Achievements Industrialization Projects (Grant No. CG24014).

Exploring β - $\text{NaV}_{1-x}\text{M}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Sc}$) as High-Voltage Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries

Anastasija D. Jablanovic^{1,2}, Maxim V. Zakharkin², Anastasia M. Alekseeva², Oleg A. Drozhzhin², Evgeny V. Antipov^{1,2}

¹ Center for Energy Science and Technology, Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russian Federation

² Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation
anastasija.jablanovic@skoltech.ru

An increasing demand for electricity in the modern world leads to the necessity of production of efficient energy storage systems. Sodium-ion batteries (SIBs) have emerged as a promising energy storage system, particularly for stationary and grid-scale applications. The commercialization of SIB technology strongly depends on the development of advanced electrode materials capable of delivering competitive electrochemical performance.

Pyrophosphates ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -based materials) with polyanion frameworks are intensively studied cathodes for SIBs due to their excellent thermal and structural stability, providing long cycle life and ability to operate at high current densities. Additionally, a strong inductive effect of $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ group increases the operating voltage of transition-metal redox couples.

One of the most promising representatives of pyrophosphate cathode materials is $\beta\text{NaVP}_2\text{O}_7$ exhibiting a high average working potential of app. 3.9 V vs. Na^+/Na , associated with the $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ redox [1]. It can be supposed, that the average operating potential of $\beta\text{NaVP}_2\text{O}_7$ and, consequently, the energy density, can be enhanced more by activating an additional $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ redox. Such high-voltage redox can be realized by substitution of vanadium by electrochemically inactive cations [2].

This study focuses on the synthesis and investigation of novel cathode materials $\beta\text{-NaV}_{1-x}\text{M}_x\text{P}_2\text{O}_7$ with isovalent substitution of V(III) by $\text{M} = \text{Al}$ and Sc . The samples were obtained by a hydrothermal route followed by high-temperature annealing and studied by powder X-ray diffraction and scanning electron microscopy applying EDX. The replacement of vanadium by aluminum and scandium up to $x = 0.5$ completely preserves KAIP_2O_7 type structure of $\beta\text{-NaV}_2\text{P}_2\text{O}_7$. It is accompanied by small changes in the framework corresponding to decrease and increase in M-O distances within $(\text{V},\text{M})\text{O}_6$ octahedra for $\text{M} = \text{Al}$ and Sc respectively. Carbon-coated $\beta\text{-NaV}_{1-x}\text{M}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Sc}$), $x = 0.25$ demonstrate a specific capacity up to $90 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ which corresponds to a two-electron $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ process within a voltage range of 2.5–4.7 V vs. Na^+/Na , following a predominantly solid-solution mechanism, as shown by *operando* and *ex situ* powder X-ray diffraction. The potential of $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ redox (~ 4.7 V vs. Na^+/Na) is the highest reported to date among vanadium phosphate-based cathode materials for sodium-ion batteries. These findings confirm that targeted cation substitution is an effective route for unlocking previously inaccessible redox activity in $\beta\text{-NaV}_2\text{P}_2\text{O}_7$ framework.

Overall, the developed substituted pyrophosphates provide a new platform for designing high-voltage cathodes and advancing the performance of sodium-ion energy storage systems.

References

- [1] Drozhzhin O. A. et al. $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ as a superior electrode material for Na-ion batteries //Chemistry of Materials. – 2019. – T. 31. – №. 18. – C. 7463-7469. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b02124
- [2] Kovrugin V. M. et al. Structural and electrochemical studies of novel $\text{Na}_7\text{V}_3\text{Al}(\text{P}_2\text{O}_7)_4(\text{PO}_4)$ and $\text{Na}_7\text{V}_2\text{Al}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_4(\text{PO}_4)$ high-voltage cathode materials for Na-ion batteries //Journal of Materials Chemistry A. – 2017. – T. 5. – №. 27. – C. 14365-14376. DOI: 10.1039/c7ta03687f

Acknowledgements

This work was supported by the Russian Science Foundation, project 25-43-00007.

Синтез новых электродных материалов для процесса анодного окисления органических загрязнителей

Анастасия В. Клевцова¹, Виктория В. Плис¹, Андрей Г. Кислый, Михаил С. Петряков¹

¹ Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

nastya-k1314@yandex.com

Анодное окисление является одним из наиболее эффективных электрохимических методов очистки [1]. Однако этот метод имеет ряд недостатков, одним из которых является отсутствие анодных материалов с подходящими свойствами. Несмотря на то, что алмазный электрод, допированный бором (BDD), широко применяется в данной области [2], его высокая стоимость заставляет исследователей разрабатывать более доступные аналоги. Электродные материалы на основе массивов нанотрубок из субоксида титана могут быть отличной альтернативой благодаря экономической эффективности и высокой производительности [3].

В рамках эксперимента были синтезированы аноды на основе массивов нанотрубок из субоксида титана, допированные в растворах сульфата кобальта различных концентраций. Процесс синтеза состоял из нескольких стадий, включая анодирование, высокотемпературный обжиг и электрохимическое восстановление. Морфология и элементный анализ поверхности нанотрубок исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией JSM-7500F (JEOL Ltd., Akishima, Япония). Электрохимические характеристики электродов были исследованы с помощью метода циклической вольтамперометрии.

На полученных СЭМ изображениях видны высокоупорядоченные нанотрубки с регулярной структурой и отверстиями диаметром 50-100 нм, а также приблизительной толщиной стенки 10 нм. Поверхность покрытия в целом плоская с минимальным количеством дефектов. Подобная структура характеризуется высоким значением площади электрохимически активной поверхности, что подтверждается результатами циклической вольтамперометрии, в связи с чем данные электродные материалы могут быть высокоэффективны в процессе анодного окисления органических загрязнителей.

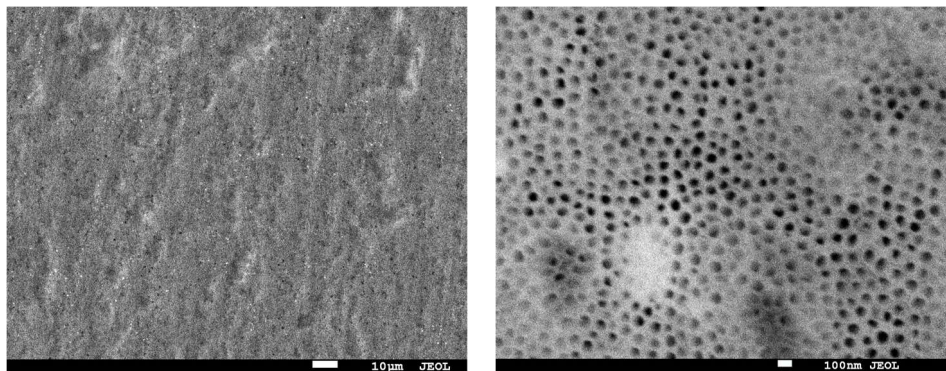


Рисунок 1. Снимки сканирующего электронного микроскопа электродного образца в масштабе 10 мкм (слева) и 100 нм (справа).

Список литературы

- [1] Rahimi F., Nasiri A., Hashemi M., Rajabi S., Abolghasemi S. Advances in three-dimensional electrochemical degradation: A comprehensive review on pharmaceutical pollutants removal from aqueous solution // *Chemosphere*. 2024. Т. 362, № 142620. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2024.142620.
- [2] Karim A.V., Nidheesh P.V., Oturan M.A. Boron-doped diamond electrodes for the mineralization of organic pollutants in the real wastewater // *Current Opinion in Electrochemistry*. 2021. Т. 30, № 100855. DOI: 10.1016/j.coelec.2021.100855.
- [3] Cai J., Zhou M., Pan Y., Du X., Lu X. Extremely efficient electrochemical degradation of organic pollutants with co-generation of hydroxyl and sulfate radicals on Blue-TiO₂ nanotubes anode // *Applied Catalysis B Environmental*. 2019. Т. 257. С. 117902. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.117902.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда и Российского научного фонда в рамках научного проекта № 26-29-20262

Анодный материал на основе *Sasa kurilensis* для натрий-ионных аккумуляторов

Дана Е. Лембикова^{1,2}, Полина А. Мармаза^{1,2}, Алина И. Сероштан^{1,2}, Олег О. Шичалин^{1,2,3}

¹Сахалинский государственный университет, Южно-Сахалинск, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

³Кольский научный центр, Апатиты, Россия

dlembikova@yandex.ru

Развитие натрий-ионных аккумуляторов требует доступных и экологически безопасных анодных материалов [1]. Одним из наиболее перспективных классов анодов является твердый (неграфитизируемый) углерод, получаемый из возобновляемой биомассы [2]. В настоящей работе впервые синтезирован твердый углерод из *Sasa kurilensis* путем пиролиза при 900 °С и изучено влияние предварительной щелочной обработки на структурные и электрохимические характеристики анодного материала для НИА.

Материалы охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, ИК- и КР-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской микротомографии и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Электрохимические свойства оценены в гальваностатическом режиме циклирования в интервале потенциалов 0,02–2 В при плотности тока 25 мА·г⁻¹ в полуячейках с натрием в качестве противоиэлектрода.

Необработанный образец (В-900) демонстрировал разрядную емкость 160 мА·ч·г⁻¹ к 6-му циклу (начальная обратимая емкость 77 мА·ч·г⁻¹, начальная кулоновская эффективность ~47 %). Щелочная активация (В-NaOH-900) приводила к значительному росту удельной поверхности (до 556 м²·г⁻¹), что вызывало разложение электролита и снижение емкости до 114 мА·ч·г⁻¹ при начальной кулоновской эффективности 40 %. Межплоскостное расстояние d_{002} для обоих образцов составляло около 0,379 нм, что благоприятно для интеркаляции Na⁺; отношение интенсивностей полос D/G в спектрах КР-спектроскопии возрастало с 1,04 до 1,14 после активации, указывая на увеличение количества активных центров.

Микротомография и СЭМ подтвердили сохранение пористой структуры биомассы после пиролиза. Полученные результаты демонстрируют перспективность *Sasa kurilensis* как регионального возобновляемого прекурсора для производства анодных материалов НИА при относительно мягких условиях пиролиза [3]. Дальнейшие исследования направлены на оптимизацию температуры пиролиза и методов предобработки для повышения начальной кулоновской эффективности и циклической стабильности.

Список литературы

- [1] Yu T., Li G., Duan Y., Wu Y., Zhang T., Zhao X., Luo M., Liu Y. The Research and Industrialization Progress and Prospects of Sodium Ion Battery// Journal of Alloys and Compound. 2023. Т.958. С. 170486. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.170486.
- [2] Qiao S., Zhou Q., Ma M., Liu H.K., Dou S.X., Chong S. Advanced Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries// ACS Nano. 2023. Т.17. С.11220-11252. DOI: 10.1021/acsnano.3c02892.
- [3] Marmaza P.A., Shichalin O.O., Priimak Z.E., Seroshtan A.I., Ivanov N.P., Lakienko G.P., Korenevskiy A.S., Syubaev S.A., Mayorov V.Yu., Ushkova M.A., Tokar E.A., Korneikov R.I., Efremov V.V., Ognev A.V., Papynov E.K., Tananaev I.G. Evaluation of *Sasa kurilensis* Biomass-Derived Hard Carbon as a Promising Anode Material for Sodium-Ion Batteries// Journal of Composites Science. 2025. Т. 9. С. 668. DOI: 10.3390/jcs9120668.

Благодарности

Исследование выполнено в рамках реализации государственного задания Минобрнауки России № FEFF2024-0001.

Электрохимические свойства композита V_2O_5 /PPy как катодного материала для цинк-ионных аккумуляторов

Рузанна Нинаян¹, Камелия И. Рашитова¹, Ольга М. Осмоловская¹, Светлана Н. Елисеева¹

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

r.ninayan@spbu.ru

Водные цинк-ионные аккумуляторы рассматриваются как перспективные системы накопления энергии благодаря безопасности, низкой стоимости, экологичности и высокой ионной проводимости водных электролитов. Среди катодных материалов наибольший интерес представляют оксиды ванадия, в частности V_2O_5 , обладающий высокой теоретической ёмкостью (до $589 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) и способностью к обратимой интеркаляции Zn^{2+} . Однако практическое применение V_2O_5 ограничено низкой электронной проводимостью, структурной деградацией и растворением катода в электролите, что приводит к снижению ёмкости и циклической стабильности [1].

Эффективным подходом к улучшению электрохимических характеристик V_2O_5 является модификация проводящими полимерами. Проводящие полимеры повышают электронную и ионную проводимость композитов, стабилизируют слоистую структуру за счёт увеличения межслоевого расстояния и подавляют побочные межфазные реакции [2]. Кроме того, предварительная интеркаляция полимеров способствует ускорению диффузии Zn^{2+} и повышению удельной ёмкости и стабильности при циклировании, что делает такие композиты перспективными катодными материалами для водных цинк-ионных аккумуляторов.

Проводящий полимер полипиррол (PPy) является перспективным компонентом катодных материалов для водных цинк-ионных аккумуляторов [3,4]. Было установлено, что введение PPy способствует снижению внутреннего сопротивления электродов и улучшению кинетики переноса заряда, что положительно влияет на характеристики накопления Zn^{2+} . Кроме того, интеркаляция PPy в слоистые структуры позволяет увеличить межслоевое расстояние, облегчая диффузию ионов цинка и повышая структурную стабильность материалов при циклировании.

Композиты оксида ванадия с полипирролом были синтезированы последовательными стадиями гидротермальной обработки и отжига. На первой стадии коммерческий V_2O_5 смешивали с глюкозой в различных соотношениях и подвергали гидротермальному синтезу при 180°C в течение 6 ч. Полученный материал отжигали при 300°C в течение 2 ч, после чего добавляли пиррол и проводили повторную гидротермальную обработку при 120°C в течение 2 ч. Структура и морфология полученных композитов исследованы методами СЭМ, FTIR и XRD.

На основе синтезированных образцов были приготовлены электродные материалы и исследованы в качестве катодов водных цинк-ионных аккумуляторов. Электрохимические характеристики изучали методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряд-разряда.

Список литературы

- [1] Guo A. и др. A Comprehensive Review of the Mechanism and Modification Strategies of V_2O_5 Cathodes for Aqueous Zinc-Ion Batteries // ACS Nano. 2024. Т. 18, № 40. С. 27261–27286. 10.1021/acsnano.4c09899
- [2] Tolstopyatova E. G., Kamenskii M. A., Kondratiev V. V. Vanadium Oxide–Conducting Polymers Composite Cathodes for Aqueous Zinc-Ion Batteries: Interfacial Design and Enhancement of Electrochemical Performance // Energies (Basel). 2022. Т. 15, № 23. С. 8966. 10.3390/en15238966
- [3] Feng Z. и др. Polypyrrole-intercalation tuning lamellar structure of $V_2O_5 \cdot nH_2O$ boosts fast zinc-ion kinetics for aqueous zinc-ion battery // J. Power Sources. 2022. Т. 536. С. 231489. 10.1016/j.jpowsour.2022.231489
- [4] Zhang Y. и др. Facile large-scale preparation of vanadium pentoxide -polypyrrole composite for aqueous zinc-ion batteries // J. Alloys Compd. Elsevier, 2022. Т. 907. С. 164434. 10.1016/j.jallcom.2022.164434

Благодарности

Данная работа выполнена при поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (проект № 125022002749-4).

Высокоэффективное анодное окисление органических загрязнителей на передовых электродных материалах

Виктория В. Плис¹, Вера В. Гуляева, Андрей Г. Кислый, Анастасия В. Клевцова¹

¹ Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

viikapliss@mail.ru

Среди электрохимических методов анодное окисление наиболее перспективно благодаря высокой эффективности, простоте автоматизации и отсутствию реагентов [1]. Однако, данный метод имеет некоторые ограничения, включая потребность в подходящих анодных материалах. Дороговизна алмазного электрода, допированного бором (BDD) вынуждает исследователей искать и синтезировать наиболее экономичные аналоги. Так, электродные материалы на основе массивов нанотрубок из субоксида титана могут быть отличной альтернативой благодаря оптимальным свойствам и низкой стоимости [2].

В рамках исследования были проведены эксперименты по анодному окислению водного раствора гидрохинона на BDD и платиновом электродах, а также на синтезированных образцах на основе нанотрубок из субоксида титана, допированных в растворах сульфата кобальта различных концентраций (значения указаны на графиках в легенде). Эксперименты проводились в гальваностатическом режиме при постоянной плотности тока 5 мА/см² в присутствии фонового электролита сульфата натрия. Отбор проб выполнялся перед началом проведения и в течение всего эксперимента. Химическое потребление кислорода (ХПК) проводилось по методике, представленной в ГОСТ 31859-2012 «Метод определения химического потребления кислорода».

Приведённые графики демонстрируют высокую степень окисления гидрохинона на синтезированных образцах, сопоставимую с результатами, полученными на BDD электроде – полное удаление загрязнителя осуществляется за 3 часа. Повышенная эффективность объясняется интенсивной генерацией гидроксильных радикалов на поверхности электродов и увеличением массопереноса к поверхности нанотрубок. Платиновый электрод в данном случае является наименее эффективным материалом ввиду малой скорости генерации частиц, окисляющих органические молекулы.

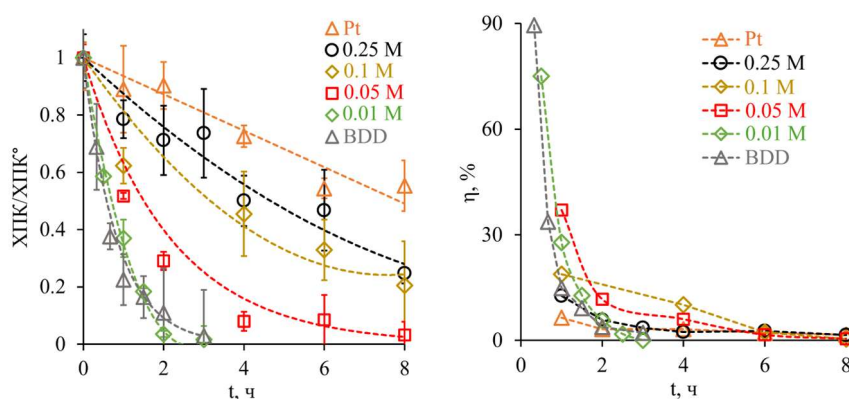


Рисунок 1. Графики зависимости степени удаления органического загрязнителя (слева) и выхода по току (справа) от времени проведения эксперимента (в легенде указаны концентрации модифицирующего раствора сульфата кобальта для синтезированных образцов).

Список литературы

- [1] Hu Z., Cai J., Song G., Tian Y., Zhou M. Anodic oxidation of organic pollutants: Anode fabrication, process hybrid and environmental applications // Current Opinion in Electrochemistry. 2021. Т. 26, № 100659. DOI: 10.1016/j.coelec.2020.100659.
- [2] Yang Y., Kao L.C., Liu Y., Sun K., Yu H., Guo J., Liou S.Y.H., Hoffmann M.R. Cobalt-doped black TiO₂ nanotube array as a stable anode for oxygen evolution and electrochemical wastewater treatment // ACS Catalysis. 2018. Т. 8, № 5. С. 4278-4287. DOI: 10.1021/acscatal.7b04340

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда и Российского научного фонда в рамках научного проекта № 26-29-20262

Исследование электрохимических свойств растворов полимерных наногелей для проточных аккумуляторов

Артём А. Погиба^{1,2}, Алина И. Иноземцева^{1,2}

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

² *Федеральный исследовательский центр химической физики РАН имени Н.Н. Семёнова*
pogibaaa@my.msu.ru

Проточные аккумуляторы являются одним из возможных стационарных накопителей энергии. Коммерциализированные на настоящий момент ванадиевые проточные аккумуляторы имеют существенный недостаток в виде высокой стоимости и экологической небезопасности ванадиевых прекурсоров и электролитов на основе концентрированной серной кислоты. Альтернативой им является использование проточных аккумуляторов с электролитами, содержащими электроактивные органические молекулы. Однако, для них становится актуальной проблема кроссовера, т.е. проникновения молекул реагентов через мембрану, разделяющую электролиты. Для уменьшения кроссовера в данных устройствах обычно используются коммерческие ионообменные мембраны типа Nafion, которые отличаются высокой стоимостью [1].

Для того, чтобы снизить требования к мембране и ее стоимость, в литературе предлагается использовать в качестве электролитов водные растворы полимеров, к которым пришиты электроактивные группы. Однако, для растворов линейных полимеров характерен существенный рост вязкости при повышении концентрации раствора. Известно, что растворы разветвленных полимеров и микро/наногелей обладают более низкой вязкостью при той же концентрации, в связи с чем такие электролиты представляются перспективной альтернативой [2]. Однако, электрохимические свойства микро/наногелей и разветвленных полимеров к настоящему моменту практически не охарактеризованы, и отсутствуют данные о возможности использовать их в качестве электролитов для проточных аккумуляторов.

В данной работе были исследованы электрохимические свойства разветвленных полимеров и наногелей на основе полиакриловой кислоты, функционализированных электроактивными ТЕМПО- и виологеновыми группами. В ходе работы методом циклической вольтамперометрии с использованием дисковых электродов из стеклоуглерода и графита, ориентированного краевой плоскостью, была проведена характеристика электрохимических свойств растворов полимеров и подтверждена обратимость окисления/восстановления пришитых к ним электроактивных групп. При этом было установлено, что для полимеров, функционализированных ТЕМПО-группами, характерна сильная адсорбция на поверхности электродов.

Кроме того, важной проблемой проточных ячеек является подбор материала электрода, в качестве которого обычно используются различные углеродные материалы, и условий его предварительной обработки (активации). Длительное циклирование методом вольтамперометрии 0.01 М раствора модельного реагента ТЕМПОЛ в 1 М KCl на отожженном и неотожженном углеродном войлоке указывает на появление дополнительного обратимого электрохимического процесса неизвестной природы на неотожженном войлоке. Это позволяет предполагать, что в проточных аккумуляторах в качестве электрода следует использовать именно отожженный войлок. При этом, в экспериментах, проведенных с теми же электродами с линейным электроактивным полимером, побочных процессов не наблюдалось, однако снижение значения пикового тока в процессе циклирования может указывать на процесс постепенной деградации полимера.

Список литературы

[1] Lai Y. Y., Li X., Zhu Y. Polymeric Active Materials for Redox Flow Battery Application // ACS Appl. Polym. Mater. 2020. Т. 2, № 2. С. 113–128.

[2] Kozhunova E. Yu. и др. Nanoarchitectonics and electrochemical properties of redox-active nanogels for redox flow battery electrolytes // Electrochimica Acta. 2024. Т. 475. С. 143534.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке РФФ 22-13-00115-П

Исследование сочетания анодного материала на основе *Saccharina japonica* совместно с $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$

Алина И. Сероштан^{1,2}, Полина А. Мармаза^{1,2}, Дана Е. Лембикова^{1,2}, Олег О. Шичалин^{1,2,3}

¹ Сахалинский государственный университет, Южно-Сахалинск, Россия

² Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

³ Кольский научный центр, Апатиты, Россия

seroshtan251@mail.ru

В эпоху ускоренного развития систем хранения энергии требуется поиск инновационных материалов с высокой энергоёмкостью, экологичностью и доступностью сырья для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Широко используемые коммерческие катодные материалы (NMC) имеют ряд недостатков, в то время как $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ является более надежным вариантом за счет стабильной структуры и доступности производства. Аноды из синтетического графита зависят от импорта, что актуализирует исследования использования региональной биомассы в качестве анодного материала. Разработка полной ячейки на основе катода $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ в молярном соотношении 1:1, синтезированного золь-гель методом, и анода из биоугля вида *Saccharina japonica* после кислотнo-щелочной обработки и высокотемпературного пиролиза в атмосфере аргона, актуальна в контексте глобального перехода к «зелёной» энергетике с использованием регионального возобновляемого сырья Дальнего Востока. *Saccharina japonica* является ресурсом Сахалинской области, ежегодно доступным в объёме более 800 тысяч тонн, ранее не применявшийся для анодов ЛИА, что способствует импортозамещению.

В настоящей работе представлена полная ячейка из синтезированного $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ с молярным соотношением 1:1, и впервые полученного твердого углерода из *Saccharina japonica* методом высокотемпературного пиролиза.

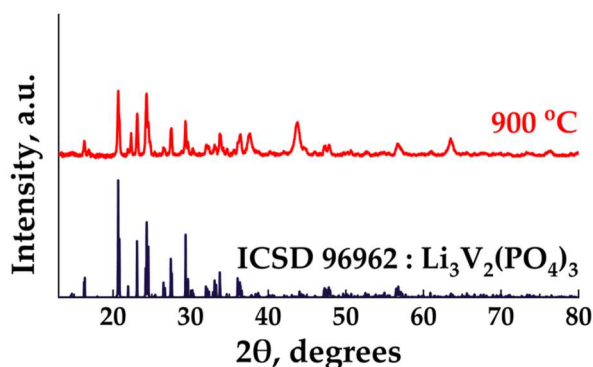


Рисунок 1. Дифрактограмма полученного катодного материала $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 1:1.

Список литературы

- [1] Koech A.K., Mwandila G., Mulolani F., Mwaanga P. Lithium-Ion Battery Fundamentals and Exploration of Cathode Materials: A Review // South African Journal of Chemical Engineering. 2024. Vol. 50. P. 321–339. DOI: 10.1016/j.sajce.2024.09.008.
- [2] Marmaza P.A., Shichalin O.O., Priimak Z.E., Seroshtan A.I., Ivanov N.P., Lakienko G.P., Korenevskiy A.S., Syubaev S.A., Mayorov V.Yu., Ushkova M.A., Tokar E.A., Korneikov R.I., Efremov V.V., Ognev A.V., Papynov E.K., Tananaev I.G. Evaluation of Sasa kurilensis Biomass-Derived Hard Carbon as a Promising Anode Material for Sodium-Ion Batteries// Journal of Composites Science. 2025. Vol. 9. P. 668. DOI: 10.3390/jcs9120668.

Благодарности

Исследование выполнено в рамках реализации государственного задания Минобрнауки России № FEFF2024-0001.

Ruthenium-Based Durable Acidic Oxygen Evolution Reaction Electrocatalyst for Proton Exchange Membrane Water Electrolysis

Xiaodan Wen¹, Shuaifeng Lou¹

¹ Harbin Institute of Technology, Harbin, China

2847128596@qq.com

Low-cost and highly active ruthenium-based catalysts show great potential to replace iridium-based counterparts in proton exchange membrane water electrolyzers (PEMWE). However, their stability under acidic oxygen evolution reaction (OER) conditions remains a critical challenge. The covalency of the Ru-O bond is key to their performance: excessively strong Ru-O covalency promotes lattice oxygen reactivity, leading to overoxidation of Ru into soluble high-valence Ru^{n+} ($n > 4$) species; overly weak covalency triggers surface Ru demetalation, ultimately destabilizing the RuO_2 lattice. Thus, balancing the activity and stability of RuO_2 during acidic OER remains a major challenge.

In this study, a Ru/ RuO_2 heterostructure catalyst was successfully synthesized via the sol-gel method, providing a new strategy for the development of high-performance and durable ruthenium-based acidic OER catalysts. The formation of the Ru/ RuO_2 heterostructure optimizes the covalency of Ru-O bonds. This optimized electronic structure significantly enhances the stability of the material in acidic media while maintaining high catalytic activity.

The results demonstrate that the electronic structure rearrangement induced by the Ru/ RuO_2 interface synergistically enhances both the activity and stability of the catalyst, achieving a low overpotential of 231 mV at 10 mA cm^{-2} and stable operation for 120 hours. This work provides a promising solution to overcome a key bottleneck hindering the commercial application of ruthenium-based catalysts.

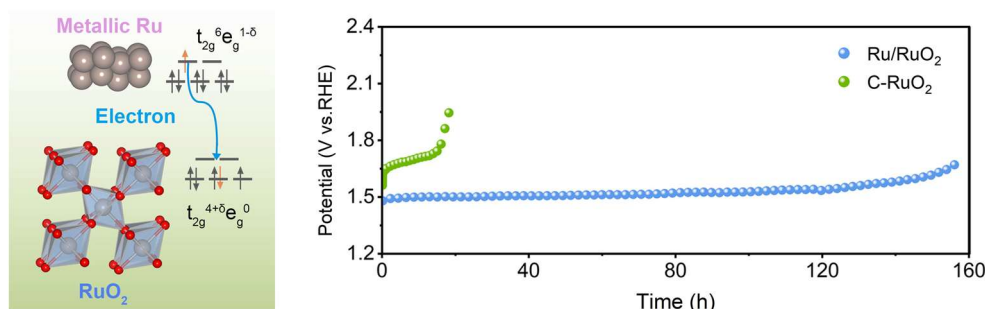


Figure 1. (left) Diagram of the molecular orbital. (right) Chronopotentiometric tests of different samples.

References

- [1] Yan Y., Du C. Hydroxyl spillover-driven dynamic refilling of oxygen vacancy in RuO_2 via MoO_x cluster for stable acid oxygen evolution reaction // *Science China-Chemistry*. 2026. DOI: doi.org/10.1007/s11426-025-3209-4.
- [2] Du J., Du C. Chaos of Active Site Structure as a Ladder to Climbing the Apex of the 2e-ORR Volcano Plot // *Journal of the American Chemical Society*. 2026, Vol. 148. No. 7. P. 6905-6914. DOI: doi.org/10.1021/jacs.5c15908.

Acknowledgements

This work was supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2022YFE0138900), supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 22279026, 22509044, 22479036), the Major Science and Technology Projects for Independent Innovation of China FAW Group Co., Ltd. (Grant No. 20230301019ZD), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. HIT. OCEF. XNJKKG YDJ2024015). We thank the Shanghai Synchrotron Radiation Facility of BL13SSW (<https://cstr.cn/31124.02.SSRF.BL13SSW>) for the assistance on XAFS measurements.

Ice-Templating Construction of Directional Pore Channels for Solar Desalination

Xiaohu Xia¹, Xinzhi Wang¹

¹ Harbin Institute of Technology, Harbin, China

Xi Xiaohu33@163.com

Escalating global freshwater scarcity has intensified research on solar-driven desalination as a sustainable, energy-efficient solution to water shortage. However, evaporation efficiency remains constrained by insufficient water transport and excessive heat dissipation. A central consensus has emerged on the necessity of developing advanced porous evaporators that maximize solar absorption while simultaneously facilitating rapid water conveyance from the bulk to the evaporation surface and enabling unimpeded vapor escape.^[1] Unfortunately, conventional porous materials often suffer from tortuous, randomly oriented pore networks that inherently limit mass transfer and compromise overall performance. Engineering aligned porous structures is therefore critical to promoting rapid capillary wicking and directional vapor release.^[2]

Herein, we present an ice-templating strategy using chitosan/poly(vinyl alcohol) (PVA) composite hydrogels as precursor matrices to fabricate aligned porous architectures. By designing molds with copper and polytetrafluoroethylene (PTFE), we manipulated the directional growth of ice crystals during freezing. Copper molds imposed vertical and radial thermal gradients, yielding multi-directionally aligned channels, as shown in figure 1. When integrated with a solar-absorbing layer, the resulting anisotropic chitosan/PVA aerogels exhibited an evaporation rate of $6 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ under one-sun illumination all stemming from their tailored pore alignment, superior hydrophilicity, and excellent structural integrity. Furthermore, by further engineering the mold configurations, we realized an even broader spectrum of directionally aligned pore architectures, highlighting the remarkable tunability and versatility of this mold-guided ice-templating platform.

This work demonstrates that mold-guided ice templating is a facile yet powerful approach to customizing pore orientation in biopolymer-based aerogels, offering a versatile platform for high-performance solar-driven desalination and advanced water treatment applications.

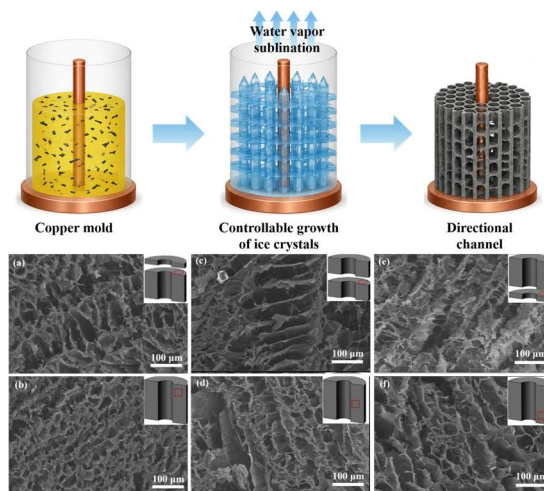


Figure 1. Aligned porous aerogels with directional pore channels fabricated via ice-templating

References

- [1] Dai C Y, Li Z T, Zheng K D, et al. Strategic design of porous interfacial evaporators: A comprehensive review unveiling the significant role of pore engineering. *Nano Energy*, 2024, 131. DOI: 10.1016/j.nanoen.2024.110244.
- [2] Liu H W, Chen B C, Chen Y L, et al. Bioinspired Self-Standing, Self-Floating 3D Solar Evaporators Breaking the Trade-Off between Salt Cycle and Heat Localization for Continuous Seawater Desalination. *Advanced Materials*, 2023, 35(24), 2301596. DOI: 10.1002/adma.202301596.

Acknowledgements

Acknowledge funding agencies and research assistance (the Fundamental Research Funds for the Central Universities, No. HIT.DZJJ.2023050).

Phase Purification and Crystallography Engineering Enable Fast-Charging $\text{Na}_5\text{Fe}_{2.9}\text{Ni}_{0.1}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ Cathode for Wide-Temperature Sodium-Ion Batteries

Xu Yang

Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China

xuyang4420@163.com

$\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (NFPP) holds considerable promise among sodium-ion batteries (SIBs) cathodes benefit from non-toxicity and structural stability [1]. However, the concomitant inactive NaFePO_4 impurities (NFP) and low intrinsic electronic conductivity hinder the practical application, especially for fast-charging and wide-temperature utilization [2]. Herein, a novel NFP absent phase-purified $\text{Na}_5\text{Fe}_{2.9}\text{Ni}_{0.1}(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ (N5FNPP) with high electronic conductivity and low Na^+ diffusion barrier is successfully developed through Na enrichment and Ni introducing. The incorporated strategy aiming at hybrid orbital diversification (Ni-O) and spin-state transition (Fe 3d) is predicted by DFT calculation to narrow the band gap, as well as the structural framework stabilizing and Na^+ diffusion accelerating induced by lattice tuning and electronic delocalization. Benefiting from the original coupling designs, the N5FNPP cathode exhibits an excellent discharging capacity (112.9 mAh g^{-1} at 0.1 C), and outstanding fast-charging performance (87.1 mAh g^{-1} at 10 C , 95 % for 2000 cycles). Particularly, it exhibits excellent applicability in a wide temperature range of -30 to $60 \text{ }^\circ\text{C}$. This work sheds light on comprehensive consideration of electron tuning, lattice adjustment, and phase purification on advanced polyanion phosphate cathode construction, as well as provides a guideline for fabricating other advanced cathodes and fast-charging, wide-temperature SIBs.

References

- [1] Z.-H. Ruan et al., Theoretical estimation of temperature-dependent radiation properties of molten solar salt using molecular dynamics and first principles // *Energy*. 2022. 246. 123379. DOI: 10.1016/j.energy.2022.123379
- [2] C. Geng et al., Adaptive Variable Emissivity Reflector for Seasonal and Daily Thermal Regulation in Regions with Significant Temperature Variations // *Advanced Functional Materials*. 2024. 34. 2410819. DOI: 10.1002/adfm.20241081.



**Md2. Материалы для электрохимической
энергетики**

**Md2. Materials for electrochemical energy
systems**

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ORAL PRESENTATIONS

Влияние многостенных углеродных нанотрубок на циклическую стабильность литий-ионных аккумуляторов с кремний-углеродными композитами в качестве анодов

Кабирджон А. Абдуджабборов¹, Шахбоз Ш. Исокжанов¹, Олеся М. Каракулина¹,

Сергей В. Чупин², Валерий В. Кривецкий¹

¹ Московский физико-технический институт, Москва, Россия

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

abdudzhaborov.ka@phystech.edu

Кремний-углеродные композиты – перспективные высокоемкие анодные материалы для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Однако, их применение ограничено расширением кремния до 300% и низкой электронной проводимостью [1]. Введение углеродных нанотрубок (УНТ) создаёт прочную проводящую сеть, компенсирующую напряжения и стабилизирующую интерфейс электрод-электролит. Эффективность УНТ зависит от длины: ~1000 мкм склонны к агломерации, слишком короткие (2 мкм) не формируют сеть и повреждают SEI. Ранее влияние длины УНТ было изучено только для нано-Si и SiO_x/C, тогда как для Si/C композитов с микрочастицами (~10 мкм) исследования не проводились, хотя они используются для ЛИА с высокой удельной емкостью по объему.

Для оценки влияния длины многостенных УНТ (МУНТ) были испытаны суспензии с 1 и 10 мкм МУНТ, полученные ультразвуковой кавитацией, и проведено сравнение с коммерческими УНТ (Gelion, KHP). Электрохимические испытания были проведены в полужайках Si/C||Li и полных ячейках с катодом NMC811. Испытания полужаек Si/C||Li показали, что аноды с длинными МУНТ обеспечивают более высокую удельную ёмкость по сравнению с коммерческими (таблица 1). В полных ячейках NMC811||Si/C с короткими МУНТ начальная разрядная ёмкость составила 612 мА·ч/г, а после 100 циклов сохранение емкости составило 85,8%. Для длинных МУНТ эти показатели были ниже: 606 мА·ч/г и 80,4%, соответственно (рис. 1).

Таблица 1. Характеристики полужаек ячеек Si/C||Li

Образец	Разрядная емкость, мАч/г	Зарядная емкость, мАч/г	Исходная кулоновская эффективность (%)
Si/C_1мкм МУНТ	615±17	566±18	92,0±0,4
Si/C_10мкм МУНТ	670±7	611±7	91,2±0,02
Si/C коммер.-УНТ	650±7	610±4	93,8±0,4

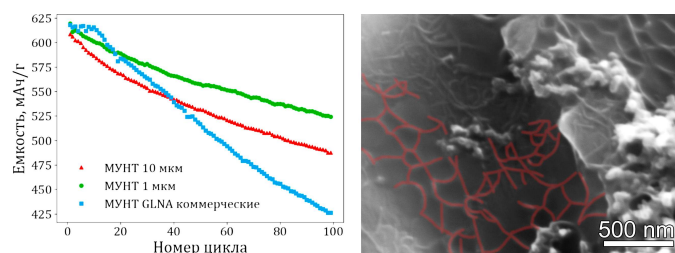


Рисунок 1. Циклическая стабильность полных ячеек NMC811||Si/C МУНТ при токе 0,1С (слева). СЭМ-изображение поверхности анода Si/C МУНТ 1мкм (справа). Красным отмечены МУНТ.

Предложенные МУНТ превосходят коммерческий образец по положительному влиянию на циклический ресурс. В полных ячейках 1 мкм МУНТ показали преимущество перед 10 мкм МУНТ, в связи с образованием проводящей и армирующей сети из МУНТ (рис. 1).

Список литературы

- [1] He Z. [et al.]. Advances in Carbon Nanotubes and Carbon Coatings as Conductive Networks in Silicon-based Anodes // Adv. Funct. Mater. 2024. V. 34(48): 2408285.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и АО "Металион" (25-93-28008) и также при поддержке Центра НТИ ЦНФМ НГУ, Проект 3.24.

In Situ Synthesis and Electrochemical Performance of Silica-Based Nanocomposites as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries

Amani Azaizia¹, Maksim Dorogov^{1*}

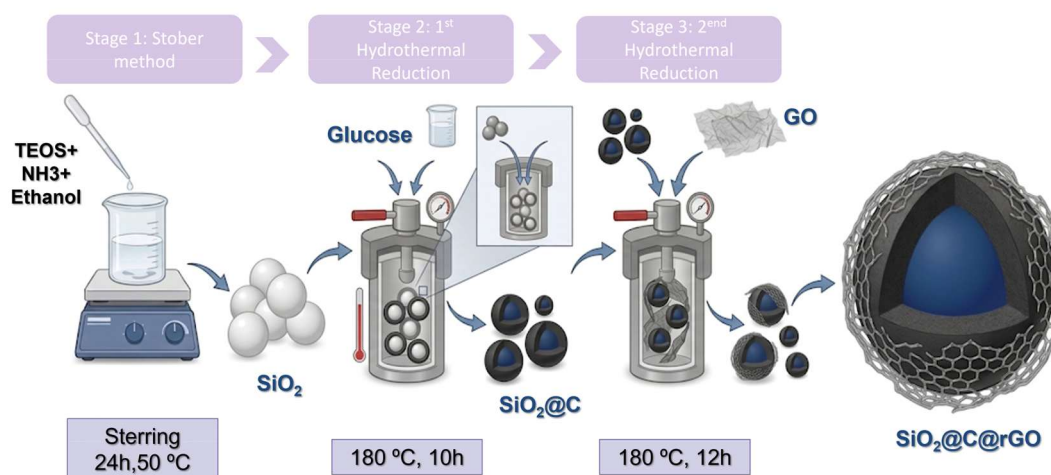
¹ Institute of Advanced Data Transfer Systems, ITMO University, Kronverkskiy pr., 49, lit. A, St. Petersburg, 197101, Russia

aazaizia@itmo.ru

Silicon dioxide (SiO_2) is a promising anode material for next-generation lithium-ion batteries (LIBs) due to its high theoretical capacity and environmental abundance. However, its practical application is limited by poor electronic conductivity and significant volume expansion during lithiation/delithiation. While graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) is often used to address these issues, achieving strong interfacial attraction between SiO_2 nanoparticles and GO nanosheets remains a significant challenge.

In this work, we propose a ternary architecture $\text{SiO}_2@\text{C}@r\text{GO}$ synthesized via a multi-step in situ coating strategy. By introducing an intermediate amorphous carbon layer ($\text{SiO}_2@\text{C}$), we effectively modified the surface chemistry of the silica nanoparticles, providing a "chemical bridge" that facilitates superior adhesion and uniform distribution within the rGO framework.

Structural characterization confirmed a successful core-shell-shell architecture, providing a seamless electronic pathway. The ternary $\text{SiO}_2@\text{C}@r\text{GO}$ composite exhibited superior performance (1050 mAh/g; 91% retention) compared to $\text{SiO}_2@\text{C}$ (720 mAh/g) and pristine SiO_2 (310 mAh/g). This study proves that the intermediate carbon layer is essential for optimizing interfacial bonding and ensuring the stability of silica-based.



Scheme 1. In situ synthesis method of $\text{SiO}_2@\text{C}@r\text{GO}$.

References

- [1] Ren Y., Chen J., Mu D., Chen S., Wu F. A Facile Synthesis of $\text{SiO}_2@\text{C}@graphene$ Composites as Anode Material For Lithium-Ion Batteries // International Journal of Electrochemical Science. 2014. Vol. 9, No. 12. P. 7784–7794. DOI: 10.1016/S1452-3981(23)11005-4
- [2] Kou L., Gao C. Making silica nanoparticle-covered graphene oxide nanohybrids as general building blocks for large-area superhydrophilic coatings // Nanoscale. 2011. Vol. 3, No. 2. P. 519–528. DOI: 10.1039/C0NR00609B.

Acknowledgements

This research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project number FSER-2025-0005.

Влияние неорганических частиц на ионную проводимость твердых полимерных электролитов на основе ПВДФ и LiTFSI

Юрий Д. Александров¹, Евгений Д. Болтков¹, Александр В. Бабкин¹, Андрей В. Сыбачин¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

Aleksandrov-Yura@yandex.ru

Основные тенденции развития литий-ионных аккумуляторов направлены на увеличение емкости, уменьшение массы и обеспечение безопасности и долговечности работы. Одним из путей развития является переход к твердым и композиционным полимерным электролитам. В сравнении с твердыми неорганическими электролитами полимерные электролиты обеспечивают лучший межфазный контакт на границе с электродами. А в сравнении с жидкими электролитами они обладают большей механической прочностью и электрохимической устойчивостью, но меньшей ионной проводимостью, зачастую не достаточной для коммерческого использования. Одним из подходов к увеличению ионной проводимости является введение различных неорганических добавок и переход к композиционным полимерным электролитам [1].

Целью данной работы было исследование влияния неорганических добавок на механические и электрохимические свойства композиционных полимерных электролитов на основе поливинилиденфторида (PVDF) и бис(трифторметансульфонил)имида лития (LiTFSI). Композиционные полимерные электролиты готовили методом литья из раствора, в качестве растворителя использовали диметилформамид (ДМФА).

В ходе работы было изучено влияние концентрации наночастиц диоксида титана (TiO₂) и лития-алюминия-титано-фосфата (LATP) на физико-химические свойства композиционных полимерных электролитов на основе PVDF. Установлено, что введение 5% неорганической добавки LATP приводит не только к увеличению механической прочности электролита на 40%, но и обеспечивает рост ионной проводимости от $1,7 \cdot 10^{-7}$ до $3,1 \cdot 10^{-5}$ См/см при одновременном увеличении катионного числа переноса с 0,33 до 0,75. При этом введение 10% добавки TiO₂ приводит к росту механической прочности электролита на 25%, увеличению ионной проводимости от $1,7 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ См/см и числа переноса до 0,62.

Список литературы

- [1] Li, P., Huang, Y., Yu, Y., Ma, X., Wang, Z., Shao, G. Recent advances and future prospects for PVDF-based solid polymer electrolytes // Journal of Power Sources. 2025 vol 628. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2024.235855.

Благодарности

Работа выполнена по госбюджетной тематике НИР (номер ЦИТИС: 121031300084-1).

Влияние способа формирования никель-железных оксигидроксидных слоев на кинетику выделения кислорода в щелочной среде

Эдита М. Атоян¹, Давид Н. Лскавян¹, Максим В. Абакумов¹, Павел А. Синицын^{2,1}, Виктория А. Никитина^{1,2}

¹ Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия

Edita.Atoian@skoltech.ru

Разработка недорогих и эффективных катализаторов реакций выделения кислорода (РВК) и водорода (РВВ) в щелочной среде для замены материалов на основе благородных металлов на сегодняшний день остается актуальной задачей [1]. Катализаторы на основе никеля широко применяются в щелочном электролизе воды благодаря их сравнительно низкой стоимости и стабильности в щелочных растворах, однако вопросы, связанные с влиянием состава и морфологии материалов на электрокаталитическую активность, проводимостью каталитических слоев в условиях РВК, а также с влиянием примесных ионов железа на активность и стабильность материалов на основе никеля, остаются предметом активных исследований [2,3]. Известно, что в условиях РВК исходные материалы на основе никеля (например, металлические частицы, оксиды, сульфиды, фосфиды) подвергаются электрохимическому окислению с образованием активных оксигидроксидных слоев. Однако, на сегодняшний день нет единого мнения о механизме влияния природы прекурсора на активность сформированных оксигидроксидных слоев, а также отсутствуют данные, позволяющие сделать рациональный выбор прекурсора для оптимизации электрокаталитических свойств соединений никеля. В связи с этим, целью настоящей работы является сравнительное исследование электрокаталитических свойств оксигидроксидных слоев, сформированных из различных прекурсоров в условиях РВК, для выявления взаимосвязи между свойствами исходного прекурсора и каталитической активностью.

В качестве прекурсоров для формирования оксигидроксидных слоев использовали дисперсные электроосажденные никелевые покрытия (истинная поверхность 16-370 см²), а также электроосажденные покрытия на основе гидроксида и дисульфида никеля. Толщину каталитического слоя варьировали путем изменения времени осаждения (от 10 секунд до 1 часа), при этом также изменялись морфология, омическое сопротивление и истинная поверхность покрытий. Истинную поверхность, доступную для протекания РВК, оценивали из величин общей поляризационной емкости, определенной вольтамперометрически и из данных спектроскопии электрохимического импеданса. Морфологию и толщину покрытий до и после окислительной реконструкции исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Для каждого прекурсора исследовали три толщины покрытия для анализа ограничений, связанных с омическими эффектами. При этом, омическое сопротивление каталитического слоя определяли из аппроксимации поляризационных кривых уравнениями модели электрода с низкой электронной проводимостью [4].

Наиболее высокую активность в РВК продемонстрировали материалы, полученные из сульфидных прекурсоров (перенапряжение при плотности тока 10 мА/см² около 250 мВ, тафелевский наклон – 40 мВ/дек). Для образцов на основе дисперсных металлических покрытий перенапряжения составляли около 270 мВ, в то время как для электроосажденных гидроксидов наблюдались наибольшие перенапряжения и наиболее высокие тафелевские наклоны (перенапряжения более 290 мВ и тафелевские наклоны выше 44 мВ/дек). С учетом близкого химического состава сформированных оксигидроксидных слоев и оценок истинной поверхности, полученные результаты позволили объяснить высокую активность оксигидроксидных слоев, сформированных из сульфидных прекурсоров, сочетанием высокой проводимости поверхности и оптимальной дисперсности материала, достигнутой при окислительной трансформации прекурсора. Также сделаны выводы о влиянии примесных ионов железа на повышение проводимости и увеличение поверхности оксигидроксидных слоев.

Список литературы

- [1] Anwar S., Khan F., Zhang Y., Djire A. Recent development in electrocatalysts for hydrogen production through water electrolysis // Int. J. Hydrog. Energy. 2021. V. 46. P. 32284.
- [2] Tian B., Shin H., Liu S., Fei M., Mu Z., Liu C., Pan Y., Sun Y., William A. Goddard III, Ding M. Double-Exchange-Induced in situ Conductivity in Nickel-Based Oxyhydroxides: An Effective Descriptor for Electrocatalytic Oxygen Evolution // Angew. Chem. Int. Ed. 2021. V. 60. P. 16448.
- [3] Jung. S., McCrory C., Ferrer I., Peters J., Jaramillo T. Benchmarking nanoparticulate metal oxide electrocatalysts for the alkaline water oxidation reaction // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 3068.
- [4] Conway B., Gileadi E., Oswin H. The Theory of Current Distribution and Potential Profile at AN Electrode of Significant Ohmic Resistance // Can. J. Chem. 1963. V. 41. P. 2447.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (грант № 24-13-00317).

Гель-полимерные электролиты на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) для литий-ионных аккумуляторов

Александр В. Бабкин¹, Юрий Д. Александров¹, Чэнь Л.¹, Владимир Г. Сергеев¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

A.V.Babkin93@yandex.ru

Повышение удельной энергоёмкости и безопасности литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) являются одними из приоритетных задач современного электрохимического производства. Одной из основных проблем современных ЛИА является нестабильность жидкого электролита: в зависимости от его состава, типа и концентрации литиевой соли его разложение может инициироваться уже при потенциалах <4,3В и температуре ~70 °С.

Использование металлического лития в качестве материала отрицательного электрода позволяеткратно повысить удельную энергию ЛИА. При этом неконтролируемый рост литиевых дендритов ограничивает возможности применения таких систем. Обозначенные проблемы могут быть решены путём замены жидкого электролита на твердый полимерный электролит.

В настоящей работе показана возможность использования гель-полимерного электролита на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) и бис(три)фторсульфоимида лития (LiTFSI). Варьируя температуру приготовления растворов полимеров, удаётся в значительной степени управлять морфологией полимерной матрицы (регулируя степень пористости, содержание остаточного растворителя и размер кристаллитов).

В рамках работы установлено влияние концентрации литиевой соли на ионную проводимость гель-полимерного электролита ПВДФ-LiTFSI. По данным ИК-фурье спектроскопии и рентгенофазового анализа определены доля β-фазы в ПВДФ, степень кристалличности полимерной матрицы, а также содержание остаточного растворителя. Установлено влияние температуры на ионную проводимость гель-полимерного электролита. Показано, что в результате нагрева происходит плавление комплекса DMF-LiTFSI, что способствует значительному росту ионной проводимости гель-полимерного электролита. При этом, при последующем охлаждении и кристаллизации потери проводимости не происходит.

Исследованы электрохимические характеристики полученных гель-полимерных электролитов в литиевых электрохимических ячейках. Гель-полимерный электролит с оптимальными характеристиками демонстрирует высокую разрядную ёмкость (~150 мАч/г) при плотности тока С/3 и циклическую стабильность (более 100 циклов заряда/разряда) при комнатной температуре.

Таким образом, выбор полимерной матрицы, варьирование состава и соотношения исходных компонентов, а также условий получения определяющим образом влияет на характеристики гель-полимерного электролита.

Благодарности

Работа выполнена по госбюджетной тематике НИР (номер ЦИТИС: 121031300084-1).

Исследование структуры оксидов переходных металлов для литий-ионных аккумуляторов методами рентгенофазового анализа

Алексей Г. Барков¹, Алексей В. Михляев, Людмила Г. Голубятникова, Елена В. Кузьмина, Владимир С. Колосницын

¹ Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, г. Уфа, Россия

barkov.lesha@mail.ru, kuzmina@anrb.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) широко распространены в современной технике. Их эксплуатационные характеристики в значительной степени определяются свойствами электродных материалов. К наиболее перспективным катодным материалам относят слоистые оксиды LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, а также шпинельные - LiMn_2O_4 . Электрохимические параметры таких соединений связаны с особенностями их кристаллической структуры, степенью упорядочения катионов, фазовой чистотой и устойчивостью структуры при циклировании.

Одним из наиболее информативных методов исследования указанных материалов является рентгенофазовый анализ (РФА), который позволяет идентифицировать фазовый состав образцов, устанавливать тип кристаллической решетки, определять параметры элементарной ячейки и выявлять наличие примесных фаз. Для слоистых катодных материалов особенно важной задачей является оценка степени катионного смешения между слоями лития и переходных металлов. Известно, что для структуры типа $R\bar{3}m$ характерно расщепление рефлексов $(006)/(102)$ и $(108)/(110)$, что свидетельствует о хорошем структурном упорядочении. Дополнительным критерием служит отношение интенсивностей (I_{003}/I_{104}): его снижение указывает на увеличение доли катионов никеля в литиевых позициях, что ухудшает подвижность ионов лития и отрицательно влияет на емкостные характеристики материала.

Таким образом, рентгенофазовый анализ является базовым инструментом исследования оксидов переходных металлов для ЛИА. Применение РФА в сочетании с полнопрофильным анализом делает возможной целенаправленную оптимизацию состава и структуры катодных материалов, что особенно важно при разработке высоко емких и долговечных аккумуляторных систем нового поколения.

В работе были исследованы рентгенограммы коммерческих образцов оксидов переходных металлов и оксидов, синтезированных термическим разложением ацетатов (рисунок). В докладе подробно обсуждены рентгенограммы коммерческих и синтезированных оксидов переходов металлов. Изучено влияние условий термообработки на рентгенограммы и строение оксидов переходных металлов.

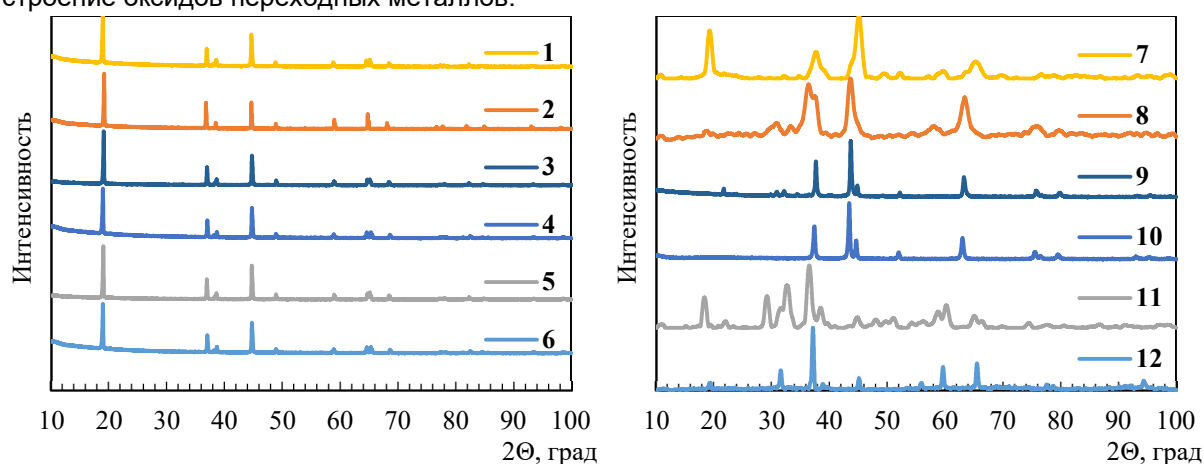


Рисунок 1. РФА коммерческих образцов оксидов переходных металлов и оксидов переходных металлов, синтезированных термическим разложением ацетатов: 1 – NMC325, 2 – LNMO, 3 – NCMA, 4 – NMC111, 5 – NCA, 6 – NMC811, 7 – $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$, 8 – $(\text{Ni,Mn,Co})_3\text{O}_4/(\text{Ni,Mn,Co})\text{O}_4$, 9 – LiNiO_2 , 10 – NiO , 11 – Mn_2O_3 , 12 – Co_2O_3

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания 124032600061-3

The Influence of Electrode–Electrolyte Interphase Chemistry on the Performance and Safety of Si/C Anodes and LTO–NMC Electrodes in Lithium-Ion Cells

Yulia S. Vlasova^{1,2}, Valeriy V. Krivetskiy^{1,2}

¹ Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia;

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

iuliia.vlasova@chemistry.msu.ru

The electrode–electrolyte interphase governs cycle life, rate capability, and thermal safety in lithium-ion cells. For silicon–graphite (Si/C) composite anodes, repeated volumetric expansion (~300%) during lithiation mechanically destabilizes the solid electrolyte interphase (SEI), causing continuous lithium loss, electrolyte degradation, and impedance rise. On the cathode side, conventional LiPF₆-based carbonate electrolytes produce a cathode electrolyte interphase (CEI) susceptible to HF release, transition-metal dissolution, and gas evolution at elevated potentials. This work addresses both interphases through rational pairing of a flame-retardant phosphazene additive with systematic variation of the lithium salt anion.

For the anode study, hexakis(2,2,2-trifluoroethoxy)cyclotriphosphazene (HFEPN, 0–15 wt%) was added to 1 M LiPF₆ in EC/EMC with vinylene carbonate. Galvanostatic cycling of Gr||NMC and Si/C||NMC full cells, combined with EIS and XPS, showed that HFEPN undergoes reductive decomposition at ~1.3 V vs. Li/Li⁺, enriching the SEI with P–OxFy and LiF-like species. This reduces interfacial charge-transfer resistance and stabilizes Coulombic efficiency over extended cycling, while simultaneously suppressing electrolyte flammability – positioning – HFEPN as a dual-function additive acting as both an SEI modifier and a gas-phase flame retardant [1].

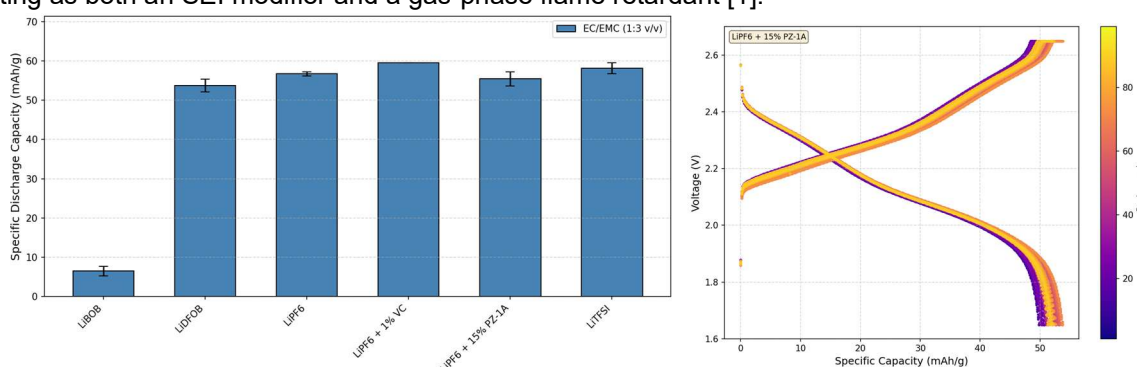


Figure 1. Electrochemical response of the LTO||NMC cell in EC/EMC (1:3 v/v) electrolyte. (left) First-cycle specific discharge capacity for systems employing different salts and additives. (right) Charge/discharge voltage profiles at 1C rate after 100 cycles in 1 M LiPF₆ baseline electrolyte with the addition of 15 wt% phosphazene additive.

The cathode-focused extension employs LTO||NMC cells, where the nearly strain-free Li₄Ti₅O₁₂ anode (~1.55 V vs. Li/Li⁺) eliminates anodic SEI contributions, enabling isolated study of the CEI. Four salts – LiPF₆, LiTFSI, LiDFOB, and LiBOB – are evaluated in EC/EMC (1:3 v/v) with and without 15 wt% HFEPN. Borate-containing salts (LiDFOB, LiBOB) are expected to yield thinner, B–O-rich passivation films suppressing Ni/Mn dissolution; HFEPN may mitigate Al current-collector corrosion in LiTFSI systems through competitive passivation. Based on the anodic findings, phosphazene-derived fragments incorporated into the CEI are hypothesized to scavenge HF and preserve NMC surface structure, reducing impedance growth and improving capacity retention. Together, the published anodic results and the ongoing cathodic investigation outline a coherent interphase-engineering strategy in which rational salt–additive pairing reconciles energy density, cycle life, and intrinsic safety [2].

References

- [1] Vlasova Y. et al. A Flame-Retardant Cyclophosphazene as an Electrolyte Component for Si-Graphite Anodes for Lithium-Ion Batteries //International Journal of Molecular Sciences. – 2025. – V. 27. – №. 1. – P. 28. DOI: 10.3390/ijms27010028.
- [2] Xu K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond //Chemical reviews. – 2014. – V. 114. – №. 23. – P. 11503-11618. DOI: 10.1021/cr500003w.

PEDOT–Quinone Copolymers in Water-in-Salt Electrolyte: From Hydroquinone to a Quinone Family

Alexey I. Volkov¹, Sofia F. Valova, Oleg V. Levin¹

¹ Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

a.i.volkov@spbu.ru

Conducting-polymer/quinone hybrids combine the fast charge transport of PEDOT with the high theoretical capacity of quinone redox centres, yet their behaviour in water-in-salt electrolytes (WiSEs), which suppress water activity via ionic coordination shells, stabilising in principle both the polymer backbone and the proton-coupled quinone redox, has been mapped only for isolated examples.

Here we use 21 m lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) as the WiSE platform and our previously reported direct pulsed electropolymerisation of EDOT with hydroquinone (HQ) as the entry point to a broader family of co-electropolymerisable quinone precursors. PEDOT–HQ copolymers were synthesised from acetonitrile solutions containing ≈ 0.01 M EDOT, variable HQ, and 1 M LiClO₄ by pulsed electropolymerisation, then transferred to 21 m LiTFSI for cycling, Randles–Ševčík analysis, *operando* UV–Vis spectroelectrochemistry, and *operando* conductivity on interdigitated electrodes. For EDOT:HQ ratios of 2:1, 1:1, and 1:2, estimated specific capacities reached 88, 137, and 160 mAh/g, respectively, while capacity retention after 500 CV cycles in 21 m LiTFSI dropped from 76% (2:1) to 29% (1:1) and 16% (1:2), evidencing a clear capacity–stability trade-off driven by HQ loading. *Operando* UV–Vis confirmed the full neutral $\rightarrow$ polaron $\rightarrow$ bipolaron sequence with a π – π^* shift to 480–500 nm at higher HQ content, and *operando* conductivity showed that the conducting PEDOT scaffold is preserved across compositions, supporting use without additional carbon binders. Building on these reference data, we are extending the same synthetic routine, with adjustments to the upper pulse limit and electrolyte composition, to three further quinone-class precursors selected to probe regiochemistry, the absence of a quinone, and the redox-potential range: catechol (ortho-dihydroxybenzene, complementary o-quinone couple), resorcinol (meta-isomer, structural control with no accessible quinone), and anthraquinone (extended π -system shifting the redox couple to more negative potentials, accessing canonical aqueous AQ chemistry). Comparison of CV stability, *operando* UV–Vis signatures, and *operando* conductivity of the resulting copolymers in 21 m LiTFSI will test whether the trends established for HQ generalise across the quinone family and identify which structural motifs are worth pursuing toward full-cell prototypes.

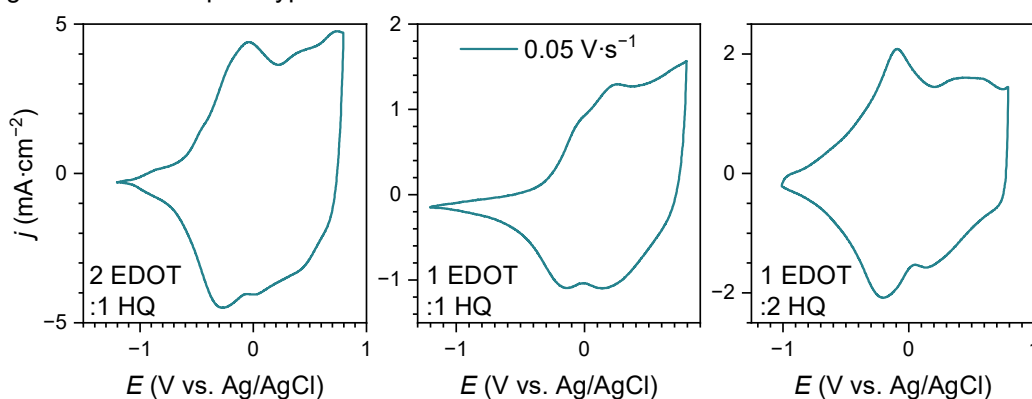


Figure 1. PEDOT–HQ copolymers' cyclic voltammograms in 21 m LiTFSI.

References

- [1] Volkov A. I., Konev A. S., Alekseeva E. V., Levin O. V. Direct electrochemical co-polymerization of EDOT and hydroquinone // *Journal of Materials Chemistry A*. 2025. Vol. 13. P. 18503–18517. DOI: 10.1039/D4TA07307J.
- [2] Suo L., Borodin O., Gao T. et al. "Water-in-salt" electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries // *Science*. 2015. Vol. 350, No. 6263. P. 938–943. DOI: 10.1126/science.aab1595.

Acknowledgements

This work was supported by the Russian Science Foundation (RSF) grant No. 24-73-00160.

Design and Function of CMC/Fe₃O₄ Membranes for Enhanced Mass Transfer in Energy-Efficient Electrochemical Systems

Valeria Vorobeva, Mariia Dmitrenko, Sofia Perminova, Anna Kuzminova, Anastasia Penkova.

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

vorobevalera05@mail.ru

In the context of advancing sustainable electrochemical energy, there is a growing demand for membrane materials capable of providing controlled ion transport, high selectivity, and chemomechanical stability in harsh environments. Membranes based on renewable biopolymers, particularly carboxymethylcellulose (CMC), have attracted significant attention due to their biocompatibility, and hydrophilicity. The intensification of mass transfer and the enhancement of energy efficiency in electrochemical devices—such as flow redox batteries (RFBs), electrodialysis systems, membrane electrolyzers, and fuel cells—require the development of membranes with optimized structures and transport characteristics. The incorporation of metal oxide nanoparticles, specifically magnetite (Fe₃O₄), into polymer enables the formation of hybrid matrices with a developed network of ion-conducting channels, enhanced ionic conductivity, and improved swelling resistance.

This work is devoted to the development and investigation of CMC/Fe₃O₄ membranes, which hold promise for application as separators and ion-selective barriers in electrochemical energy systems. Chemical cross-linking of the polymer network was performed using glutaraldehyde (GA) in the presence of sulfuric acid to enhance membrane stability in aqueous and ion-containing electrolytes. The structure and morphology of the composites and membranes based on them were investigated using spectroscopic and microscopic methods. The membrane transport properties were evaluated under conditions simulating mass transfer in electrochemical systems, with measurements of permeability and rejection for the separation of model solutions with various ions.

It was established that magnetite nanoparticles facilitate the formation of ordered transport channels through interactions and coordination with CMC functional groups, thereby intensifying mass transfer. The developed membranes demonstrate significant potential for application as ion-selective barriers in electrochemical energy devices, where controlled mass transfer, chemical stability, and high energy efficiency are critical.

Acknowledgement

This research was funded by Russian Science Foundation, grant number 25-79-10102, <https://rscf.ru/project/25-79-10102/>. The experimental work was facilitated by the equipment from the following core facilities at St. Petersburg State University: the Computing Centre; the Centre for Geo-Environmental Research and Modelling (GEOMODEL); the Centre for Innovative Technologies of Composite Nanomaterials; the Interdisciplinary Resource Centre for Nanotechnology; the Magnetic Resonance Research Centre; the Chemical Analysis and Materials Research Centre; the Nanophotonics Centre; the Centre for Optical and Laser Materials Research; the Thermogravimetric and Calorimetric Research Centre; the Centre for Physical Methods of Surface Investigation; the Centre for Diagnostics of Functional Materials for Medicine, Pharmacology and Nanoelectronics; the Centre for X-ray Diffraction Studies; and the Cryogenic department.

Composite solid electrolytes based on cross-linked polymer with ionic liquid for lithium metal batteries

Robert Gaianov, Daria Zakharova, Artem Tarasov, Andrey Stoporev, Victor Vizgalov, Sofia Morozova

Moscow Institute of Physics and Technology, National Research University, Dolgoprudny, Russia

Gaianov.ri@mipt.ru

Solid-state electrolytes (SE) can be a promising alternative to the liquid electrolytes due to the increased safety and energy density unachievable for traditional systems [1]. However, achieving high ionic conductivity whilst maintaining the mechanical integrity of the membrane remains a significant challenge. This issue can be addressed through the formation of a cross-linked structure on the base of ion-conducting polymer, which enables the incorporation of a high content of additives without deterioration of the membrane's mechanical properties.

A series of SE consisting of ionic monomer diallyldimethylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (DADMATFSI), the crosslinker polyethylene glycol diacrylate (PEGDA), the initiator azobisisobutyronitrile (AIBN), the lithium salt LiTFSI and 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide [EMIM][TFSI] ionic liquid (IL) as additive was synthesized via free-radical polymerization. Obtained samples were characterized using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in the temperature range from -30 to 60 °C in order to evaluate the ionic conductivity and its temperature dependence. To determine transference number of SE Bruce-Vincent method was used [2]. Further to address practical applicability linear sweep voltammetry (LSV) was used to measure the electrochemical stability window (ESW) and then the most promising sample was tested in lithium metal/LFP battery at both room and elevated temperature.

Based on the results for the DADMATFSI-PEGDA-LiTFSI system the state diagram was constructed (Figure 1 (a)), revealing the compositions capable of free-standing SE membrane formation. A series of samples with the different ionic liquid content ranging from 0 to 30 wt% were obtained. It was found that incorporation of the IL not only leads to the sufficient increase in ionic conductivity from $2.4 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (0 wt% IL) up to $1.9 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (23 wt% IL), but also positively impacts the upper boundary of the ESW increasing it to the 5 V vs Li^+ allowing the battery application. Assembled Li/LFP cell demonstrated a measured capacity of 5,5 mAh corresponding to 87% of the nominal theoretical capacity at room temperature, increasing to 6 mAh (95%) at elevated temperature (60 °C).

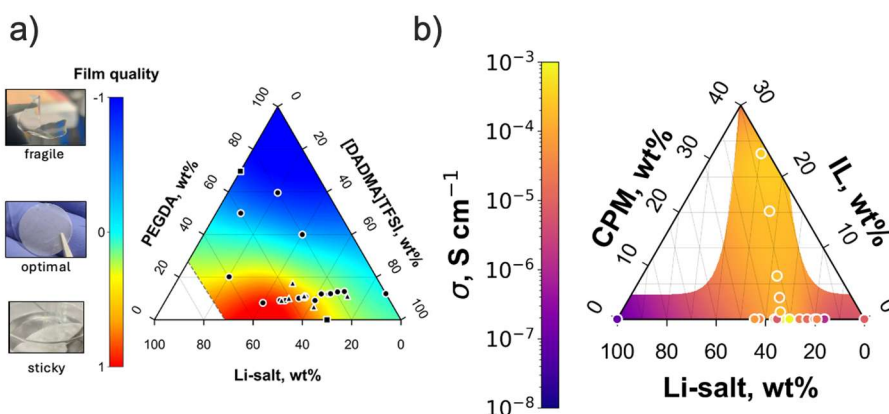


Figure 1. (a) State diagram for a crosslinked polymer system. (b) Dependence of the ionic conductivity on the concentration of LiTFSI salt and ionic liquid (IL).

References

- [1] Zhao Q., Stalin S., Zhao C.-Z., Archer L. A. Designing solid-state electrolytes for safe, energy-dense batteries // *Nature Reviews Materials*. — 2020. — Vol. 5, No. 3. — P. 229–252. — DOI: 10.1038/s41578-019-0165-5.
- [2] Berthier C., Gorecki W., Minier M., Armand M., Chabagno J., Rigaud P. Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts–poly(ethylene oxide) adducts // *Polymer*. — 1987. — Vol. 28, No. 11. — P. 2013–2018. — DOI: 10.1016/0032-3861(87)90394-6.

Электрохимические свойства композита Si/rGO в качестве отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов

А.С. Грецих¹, В. Г. Колмаков¹, Е. Ю. Евщик¹

¹ *Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, Россия*

vomporo@gmail.com

Рост числа высокомоощных портативных устройств повышает требования к емкости и ресурсу Li-ion аккумуляторов (ЛИА), лидирующих по плотности энергии, низкому саморазряду, быстрой зарядке и ресурсу >1000 циклов. Для увеличения удельной энергоемкости разрабатывают материалы отрицательных электродов, такие как кремний-углеродные композиты: сочетающие высокую емкость Si с механической прочностью, предотвращая разрушение от 300%-ного расширения Si при литировании.

Целью данной работы является исследование электрохимических свойств полученных композитов на основе кремния и восстановленного оксида графена (Si/rGO) в качестве материала отрицательного электрода ЛИА.

Для синтеза Si/rGO водную суспензию оксида графена (15 мг/мл, «ГрафенОкс») смешивали с нано-Si@SiO_x (средний размер частиц 37,9 нм, получены методом плазмохимического синтеза [1]), в ультразвуковой ванне при соотношении 1:1. Суспензию гидротермически обрабатывали 6 ч при 180 °С в тefлоновом автоклаве, затем сублимировано сушили.

Электродную пасту замешивали в планетарной мельнице. Состав: 80% Si/rGO, 10% поливинилиденфторид, 10% ацетиленовой сажи и N-Метилпирролидон. Полученную пасту наносили на медную фольгу ракельным методом на приборе Dr. Blade.

Электрохимическое тестирование проводили в полуячейках монеточного типа CR2032. Противозлектрод – металлический Li. Электролит – 1 М LiPF₆ в смеси EC:DMC:EMC 1:1:1 (TOB New Energy, Китай). Электроды изучены методами гальваностатического циклирования с нормированным током 1000 мА/г [2] и циклической вольтамперометрии в интервале потенциалов от 10 до 3000 мВ, при 0,1 мВ/с.

Емкость отрицательного электрода на основе Si/rGO превышает 900 мАч/г в первых пяти циклах. Последующее падение емкости вызвано разрушением углеродного каркаса из-за расширения кремния. Для повышения прочности материала предлагается использовать связующее карбоксиметилцеллюлозу [3] или формировать непрерывную графеновую сеть.

Список литературы

- [1] Electrochemical performance and surface chemistry of nanoparticle Si@SiO₂ Li-ion battery anode in LiPF₆-based electrolyte / D.V. Novikov, E.Yu. Evschik, V.I. Berestenko, T.V. Yaroslavl'tseva, A.V. Levchenko, M.V. Kuznetsov, N.G. Bukun, O.V. Bushkova, Yu.A. Dobrovolsky // *Electrochimica Acta*. – 2016. – Vol. 208. – P. 109–119. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.04.179
- [2] Negative Electrode Based on Silicon–Reduced Graphene Oxide Composite: Features of Charge-Discharge Processes under Different Electrochemical Conditions / A. V. Korchun, E. Yu. Evshchik, V. G. Kolmakov, A. V. Shikhovtsev, S. A. Baskakov, V. I. Berestenko, D. A. Kislov, A. V. Levchenko, Yu. A. Dobrovolsky // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2023. – Vol. 96, № 6. – P. 674–681. DOI: 10.1134/S107042722306006X
- [3] Influence of a binder on the electrochemical behaviour of Si/RGO composite as negative electrode material for Li-ion batteries / A. V. Korchun, E. Yu. Evshchik, S. A. Baskakov, O. V. Bushkova, Y. A. Dobrovolsky // *Chim. Techno Acta*. – 2021. – Vol. 7, № 4. – P. 259–268. DOI: 10.15826/chimtech.2020.7.4.21

Источник финансирования.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации 124013000692-4.

Влияние природы носителя катализаторов на эффективность процесса электролиза воды

Владислав М. Давыдов¹, Кирилл Ю. Виноградов¹, Елена О. Токранова¹, Роман В. Шафигулин¹,
Анджела В. Буланова¹

¹ Самарский университет им. Королева, Самара, Россия

vdavydov937@gmail.com

Разработка высокоэффективных неплатиновых катализаторов реакций выделения водорода и кислорода имеет первостепенное значение для водородной энергетики. В работе были синтезированы и исследованы материалы на основе многослойных углеродных нанотрубок (MWCNT) и пиролизата металлоорганического каркаса (ПМОК), допированные фталоцианинами железа и кобальта и модифицированные палладием. Выбор подложек обусловлен высокой механической прочностью и химической энергичностью УНТ [1] и способностью ПМОК выступать в роли дополнительных активных центров [2].

Порометрический анализ показал рост удельной площади поверхности для катализатора на основе УНТ, тогда как для ПМОК из-за перекрытия пор неупорядоченными графеновыми слоями наблюдалось её снижение. Рентгенофазовый анализ выявил фазы интерметаллидов CoPd и оксида Fe_3O_4 в образце MWCNT_CoPc_FePc_Pd, в то время как в Pyr_MIL-53(Al)_CoPc_FePc_Pd образовались фазы Fe_3Pd , Co_3O_4 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Данные РФЭС подтвердили наличие на поверхности обоих материалов равного количества азота (~9,5%).

По данным линейной вольтамперометрии, наибольшую электрохимическую активность проявил катализатор на углеродных нанотрубках. Для достижения одинаковых токов ему требуется меньшее перенапряжение. Это объясняется тем, что формирующийся на УНТ интерметаллид CoPd является более активным каталитическим центром, чем Fe_3Pd , что согласуется с данными сторонних исследований [3-4]. Таким образом, природа подложки напрямую определяет фазовый состав и эффективность катализатора.

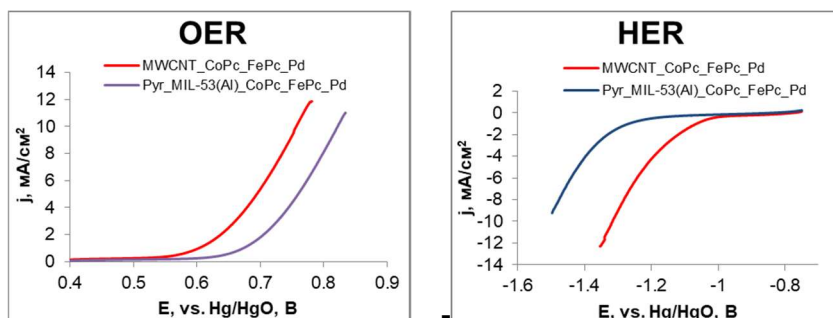


Рисунок 1. ЛВА синтезированных катализаторов в насыщенном азотом растворе 0,1 М КОН при скорости вращения электрода 1500 об/мин.

Список литературы

- [1] Guo K., Li N., Bao L., Zhang P., Lu X. Intrinsic carbon structural imperfections for enhancing energy conversion electrocatalysts //Chemical Engineering Journal. – 2023. – Т. 466. – С. 143060. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143060>
- [2] Huang H., Zhou S., Yu C., Huang H., Zhao J., Dai L., Qiu J. Rapid and energy-efficient microwave pyrolysis for high-yield production of highly-active bifunctional electrocatalysts for water splitting //Energy & Environmental Science. – 2020. – Т. 13. – №. 2. – С. 545-553. DOI: 10.1039/C9EE03273H
- [3] Jeong Y., Naik S. S., Theerthagiri J., Moon C. J., Min A., Kumari M. A., Choi M. Y. Manifolding surface sites of compositional CoPd alloys via pulsed laser for hydrazine oxidation-assisted energy-saving electrolyzer: Activity origin and mechanism discovery //Chemical Engineering Journal. – 2023. – Т. 470. – С. 144034. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144034>
- [4] Herrera E., Riva J., Aprea S., Silva O. F., Bercoff P. G., Granados A. M. FePd nanowires modified with cyclodextrin as improved catalysts: effect of the alloy composition on colloidal stability and catalytic capacity //Catalysis Science & Technology. – 2022. – Т. 12. – №. 9. – С. 2962-2971. DOI: 10.1039/D1CY02219A

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-00063, <https://rscf.ru/project/23-73-00063/>.

Development And Characterisation Of Novel Composite Membranes Based On Carboxymethyl Cellulose/MOF For Pervaporation

Darya Devyatirikova, Anna Kuzminova, Mariia Dmitrenko, Anna Mikulan, Anastasia Stepanova, Anastasia Penkova

Saint Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia

st128518@student.spbu.ru

In electrochemical energy systems — such as fuel cells, lithium-ion batteries, and redox flow batteries — high purity of solvents is essential. For instance, isopropanol is used for electrode washing, while methanol serves as a fuel component in direct methanol fuel cells (DMFCs). Impurities such as water or by-products reduce conductivity, stability, and service life of the devices. Therefore, energy-efficient and environmentally friendly solvent purification methods are required.

Membrane technologies, in particular pervaporation, enable the separation of azeotropic and thermally labile mixtures without the use of hazardous reagents. Pervaporation is effectively used for the dehydration of organic solvents, including isopropanol. Of special interest are mixed matrix membranes (MMMs) — composite materials in which a polymer matrix is modified with organic or organo-inorganic (hybrid) fillers, such as metal-organic frameworks (MOFs). Such membranes can exhibit higher permeability and selectivity compared to pure polymer membranes.

- In the presented work, novel membranes intended for the pervaporation dehydration of isopropanol were developed. A biopolymer, carboxymethyl cellulose (CMC), was chosen as the base material, into the matrix of which copper-based metal-organic frameworks (MOFs), namely HKUST-1 and HKUST-1-AcOH, were introduced. The fabrication of such hybrid composite membranes made it possible to significantly improve their transport characteristics compared to unmodified samples made of pure CMC, due to various structural and morphological changes of the polymer matrix induced by the MOF particles. A set of analytical methods was used to analyze the structural transformations in the modified membranes: scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), FTIR spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), as well as swelling degree and contact angle measurements. The transport properties of the membranes were evaluated during the pervaporation separation of a water–isopropanol mixture in the water concentration range from 12 to 90 wt.%.

- It was found that the composite containing 10 wt.% HKUST-1-AcOH exhibits the best characteristics. In order to further increase permeability, supported membranes were fabricated, the selective layer of which was formed by a dynamic method on a porous polyacrylonitrile (PAN) support. To ensure stability in dilute solutions, the membranes were additionally cross-linked with glutaraldehyde. Experimental data showed that modified supported membranes based on CMC with the addition of HKUST-1-AcOH demonstrate significantly higher permeability compared to unmodified samples, while maintaining high selectivity. The obtained results confirm the potential of using such hybrid materials for the development of high-performance membranes for pervaporation separation of liquid mixtures.

Acknowledgements

The authors acknowledge Saint-Petersburg State University for a research grant 102591880. The experimental work of this study was facilitated by the equipment from the Chemical Analysis and Materials Research Centre, Magnetic Resonance Research Centre, Centre for Innovative Technologies of Composite Nanomaterials, Nanophotonics Centre, Cryogenic department, Computing Centre, Centre for Physical of Surface Investigation, Thermogravimetric and Calorimetric Research Centre and the Interdisciplinary Resource Centre for Nanotechnology at the St. Petersburg State University.

Гибридные материалы на основе MoS₂ и ВОГ для низкотемпературных ЛИА и НИА

А.А. Загузина, А.Д. Федоренко, А.В.Окотруб, Л.Г. Булушева

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

kotsun@niic.nsc.ru

Несмотря на широкое распространение литий-ионных аккумуляторов и активное развитие натрий-ионных аналогов, снижение рабочих температур ($\leq 0\text{ }^{\circ}\text{C}$) существенно ухудшает их электрохимические характеристики. При низких температурах основной причиной снижения емкости является низкая кинетика электрохимических реакций, а также значительное увеличение сопротивления из-за уменьшения ионной проводимости электролита и слоя SEI [1]. Поэтому одной из актуальных задач является создание функциональных анодных материалов, сохраняющих электрохимическую активность и структурную целостность в широком температурном диапазоне.

Дисульфид молибдена (MoS₂) с расстоянием между слоями 0,62 нм и теоретической емкостью 669 мАч·г⁻¹ рассматривается как перспективный кандидат для анодов ЛИА и НИА. Однако в процессе длительного циклирования MoS₂ подвержен значительным изменениям объема, что вызывает механическую деградацию электрода и последующее падение удельной емкости. Эффективной стратегией является синтез гибридного материала с восстановленным оксидом графена (ВОГ). Углеродная матрица формирует непрерывную проводящую сеть, значительно улучшая электронную проводимость электрода, компенсирует объемные расширения и может предотвращать агломерацию частиц MoS₂. Также образование ковалентных связей (C–S, C–O–Mo) между компонентами стабилизирует структуру [2]. Данная стратегия влияет на работу аккумулятора в условиях низких температур.

В настоящей работе гибридные материалы MoS₂/ВОГ синтезированы методом быстрого термолитического осаждения тетраэтиломолибдата аммония и оксида графена при 600 и 700 °C в инертной атмосфере. Согласно данным РЭМ и КРС, полученные гибридные материалы обладают схожей морфологией и сопоставимой плотностью дефектов в углеродной матрице. Различия в составе и взаимной ориентации слоев MoS₂ относительно поверхности ВОГ определены методами РФЭС и ПЭМ. Электрохимическое тестирование проводили в полужелатинах с противоэлектродами из металлического Li или Na при +25, 0 и –20 °C.

Установлено, что в литиевых ячейках образец MoS₂/ВОГ_600 демонстрирует удельную емкость 1370 мАч·г⁻¹ (при 25 °C) и 682 мАч·г⁻¹ (при –20 °C) при плотности тока 0,1 А·г⁻¹. Высокие значения емкости обусловлены избыточным содержанием серы в образце, по сравнению с аналогом. При снижении температуры до –20 °C и повышении плотности тока до 2 А·г⁻¹ данный образец сохранил 62 и 22 % емкости. В НИА в условиях низкой температуры лучшие показатели продемонстрировал MoS₂/ВОГ_700. Для него при 0 °C сохранение емкости составило 66 и 48 % при плотности тока 0,1 и 2 А·г⁻¹. Высокая эффективность в НИА объясняется обогащением структуры вертикально ориентированными слоями MoS₂, которые ковалентно связаны с поверхностью ВОГ. ПЭМ и РФЭС исследование электродов после длительного циклирования (после 410 циклов в ЛИА и 310 циклов в НИА) продемонстрировало сохранение слоистой структуры 2H-MoS₂ и образование 1T-MoS₂ и Li₂S (Na₂S).

Список литературы

- [1] Zhang N., Deng T., Zhang S., Wang C., Chen L., Wang C., Fan X. Critical Review on Low-Temperature Li-Ion/Metal Batteries // *Advanced Materials*. 2022. Т. 34. № 15. С. 2107899. DOI: 10.1002/adma.202107899.
- [2] Guo M., Zhang H., Qi L., Zhang S., Qin Y., Deng B. Covalently bridged bond assembly of MoS₂ lamellae onto a graphene sheet: an outstanding electrode for high rate and long-life lithium/sodium-ion batteries // *Nanotechnology*. 2023. Т. 34. № 50. С. 505703. DOI: 10.1088/1361-6528/acfaa4.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-73-00048).

Твердый углерод из бурых водорослей Японского моря как анодный материал для натрий- и литий-ионных аккумуляторов

Назар И. Зайцев, Денис П. Опра, Вениамин В. Железнов, Александр А. Соколов, Сергей Л. Синебрюхов, Сергей В. Гнеденков

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

zaitcev.ni@ich.dvo.ru

В работе представлены результаты исследования электрохимических характеристик анодных материалов для натрий-ионных (НИА) и литий-ионных (ЛИА) аккумуляторов, полученных из бурых водорослей *Sargassum pallidum* и *Costaria costata*, собранных в прибрежной части залива Петра Великого Японского моря.

Пиролиз водорослей с целью получения твердого углерода выполняли в инертной атмосфере (аргон) при различных температурах: 810, 1050 и 1300 °С. Установлено, что для получения твердого углерода с наилучшими микроструктурой, удельной поверхностью и электрохимическими свойствами оптимальной является температура 810 °С.

Разработан способ очистки полученного пиролизом твердого углерода от неорганических примесей, заключающийся в обработке раствором HCl (для очистки от соединений щелочных и щелочноземельных металлов) и, дополнительно, с последующим гидротермальным воздействием в растворе NH_4HF_2 (для удаления SiO_2). Такая обработка твердого углерода способствует увеличению его удельной емкости в несколько раз и повышению кулоновской эффективности на первом цикле.

Изучено влияние окисления поверхности получаемого из водорослей твердого углерода в смеси концентрированных HNO_3 и HCl в соотношении 1:3 по объему (царская водка) на его функциональные свойства. Показано, что такое воздействие способствует приросту удельной емкости материала: при низких и средних плотностях тока емкость увеличивается почти в два раза, а при высоких токовых нагрузках – более чем в десять раз (для подвергнутого обработке только соляной кислотой образца твердого углерода, прирост емкости составил полтора и шесть раз соответственно). В натриевых полужайках на первом цикле при плотности тока 20 мА/г обратимая емкость окисленного твердого углерода составила 227 мА·ч/г. При плотности тока 40, 100, 200, 400 и 1000 мА/г материал демонстрирует обратимую емкость, равную 191, 169, 156, 138 и 100 мА·ч/г соответственно. Циклические испытания окисленного твердого углерода показали, что он имеет разрядную емкость 153 мА·ч/г и эффективность более 99 % после 120 циклов заряда–разряда при плотности тока 200 мА/г. В литиевых полужайках на первом цикле зарядная и разрядная емкость окисленного твердого углерода составила 922 и 523 мА·ч/г при 20 мА/г. Это соответствует эффективности ~57 %. При плотности тока 40, 100 и 200 мА/г удельная емкость материала в среднем равна 398, 314 и 271 мА·ч/г соответственно. На протяжении последующих циклов при токовой нагрузке 200 мА/г твердый углерод с окисленной поверхностью показывает стабильность при циклировании, на 80 цикле при этой плотности тока его емкость составила ~270 мА·ч/г.

В результате проведенных исследований не обнаружено существенных отличий в электрохимических показателях твердого углерода, полученного из бурых водорослей различных видов (*Sargassum pallidum* и *Costaria costata*).

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №25-23-00232).

КВАЗИТВЕРДЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ПОЛИЭТИЛЕНОКСИДА

Илья Д. Иванов, Тимофей Б. Чентемиров, Виктор В. Климов, Алексей Н. Гайдадин, Александр В. Навроцкий.

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, Россия

iliu2000@inbox.ru

Разработка твердотельных электролитов для повышения безопасности и энергоемкости источников тока является актуальной задачей современной науки. Твердые полимерные электролиты (ТПЭ) предпочтительнее неорганических благодаря гибкости, технологичности и отсутствию утечек, однако их ключевая проблема – низкая ионная проводимость при комнатной температуре, обычно не превышающая 10^{-5} См/см [1]. Среди полимеров перспективен поливинилиденфторид (ПВДФ) из-за высокой диэлектрической проницаемости и электрохимической стабильности, но он обеспечивает достаточной ионной проводимости из-за низкой сольватирующей способности ионов лития [2]. Один из эффективных путей решения является введение полимера с высокой сольватирующей способностью, например полиэтиленоксида (ПЭО). Такие смеси двух полимеров способствуют формированию на межфазных границах сети каналов, которые, вероятно, ускоряют ионный транспорт. Большой вклад в величину ионной проводимости вносит количество остаточного растворителя, при высоком содержании (35-70 масс.%) композиция является гелеобразным полимерным электролитом (ГПЭ), характеризующийся высокой ионной проводимостью, но низкой безопасностью и стабильностью. Электролиты с 20-30 масс.% растворителя являются квазитвердыми (К-ТПЭ) и, являясь промежуточным состоянием между ГПЭ и ТПЭ, характеризуется высокой ионной проводимостью и безопасностью.

В исследовании использовали поливинилиденфторид (ПВДФ) марки Solef 5130 и полиэтиленоксид (ПЭО) марки PEG 100000 в массовых соотношениях 100:0, 75:25, 50:50 и 25:75. Полимерные плёнки изготавливали растворением полимеров в диметилформамиде (ДМФА) с последующей гомогенизацией, после чего раствор наливали на инертную подложку. Каждый из полученных составов сушили при 30 и 50 °С. Для получения полимерных электролитов высушенные от растворителя плёнки пропитывали в 1 М раствор бис(трифторметансульфонил)имида лития (LiTFSI) в пропиленкарбонате (ПК) в течение 60 минут. Далее полученные электролиты исследовали методами импедансной спектроскопии и измеряли числа переноса лития.

Установлено, что повышение температуры сушки до 50 °С позволяет уменьшить степень пористости плёнок в три раза, что приводит к снижению их степени пропитки в растворе соли практически в три раза. Увеличение доли ПЭО в композиции способствует росту степени набухания плёнки в растворе, относительно состава на основе чистого ПВДФ она возрастает в три раза, что позволяет увеличить содержание соли в материале в два раза. Такой прирост количества соли обеспечивает повышение ионной проводимости на два порядка: с 10^{-5} См/см для чистого ПВДФ до 10^{-4} См/см для композиции ПВДФ:ПЭО в массовом соотношении 50:50 при 30 масс.% остаточного ПК в плёнке. Одновременно с этим возрастает и число переноса лития: с 0,36 для ПВДФ до 0,68 для смеси 50:50. Использование смеси полимеров и малого содержания ПК позволяет получить К-ТПЭ с хорошими электрохимическими характеристиками.

Список литературы

- [1] Yun S. et al. Composition-driven design of solid polymer electrolytes: effects of non-coordinating and coordinating polymers on ionic transport in PVDF-HFP/PEG blends //Journal of Materials Chemistry A. – 2026. – Т. 14. – №. 6. – С. 3534-3546.
- [2] Wu Y. et al. Advances and prospects of PVDF based polymer electrolytes //Journal of Energy Chemistry. – 2022. – Т. 64. – С. 62-84.

Благодарности

Авторы благодарят коллектив под руководством профессора Сергеева В.Г. за проведение экспериментов ряда электрохимических исследований и обсуждения результатов (МГУ, каф. ВМС).

Стабилизация электрохимических характеристик литий-марганцевой шпинели

Анастасия А. Ивлева¹, Ольга В. Бушкова¹

¹ *Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

4_anastasiakoshkina@mail.ru

Литий-марганцевая шпинель LiMn_2O_4 (LMO) – коммерциализованный материал положительного электрода для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). От других популярных катодных материалов LMO отличает дешевизна, экологичность, доступность, относительная безопасность, а также способность работать в форсированных режимах заряда/разряда и в области отрицательных температур [1]. Несмотря на преимущества, LMO не используется в производстве ЛИА как индивидуальный материал, а только в смесях с $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$) (NMC) [2]. Это связано с быстрой деградацией LMO в контакте со стандартными электролитными растворами, содержащими LiPF_6 , вследствие быстрого протекания побочных химических реакций на границе электрод/электролит. Как было установлено нами, причина заключается во взаимной термодинамической неустойчивости LiMn_2O_4 и LiPF_6 . Реакции на границе LMO/электролит приводят к образованию рыхлого, механически непрочного слоя CEI (cathode electrolyte interphase), который проницаем для электролитного раствора и по этой причине не предотвращает дальнейшее взаимодействие шпинели с электролитом [3]. Побочные химические реакции на поверхности активного материала электрода можно предотвратить путем физического разделения LMO и электролитного раствора с помощью нанесения защитных покрытий. В качестве таковых перспективны соединения и стёкла системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, обладающие заметной проводимостью по ионам Li^+ , а также невысокой вязкостью и хорошей смачиваемостью в виде расплавов, что облегчает процесс их нанесения.

Значительное снижение скорости деградации литий-марганцевой шпинели может также быть достигнуто путём допирования по подрешётке марганца. Наиболее перспективен состав $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO), который не только наследует описанные выше преимущества LMO, но и обладает одним из самых высоких разрядных напряжений среди практически значимых катодных материалов ЛИА (~4.8 В) и плотностью энергии 650 кВтч/кг. Это открывает возможность создания на основе LNMO силовых ЛИА с улучшенными характеристиками, более безопасных, экологичных и экономически выгодных. Нами был разработан новый бессточный метод синтеза LNMO в реакциях горения из раствора, позволяющий получать продукт с оптимальным соотношением упорядоченной ($P4_32$) и неупорядоченной ($\text{Fd}\bar{3}m$) фаз [4]. Показано, что, в отличие от LMO, синтезированная таким способом литий-никель-марганцевая шпинель устойчиво циклируется в стандартном электролитном растворе, содержащем LiPF_6 , в диапазоне потенциалов до 5 В. Перспективы дальнейшего повышения устойчивости LNMO, в том числе, при повышенных температурах, связаны с поиском оптимального состава защитного покрытия и/или адаптацией состава электролитного раствора.

Список литературы

- [1] Huang Y., Dong Y., Li S., Lee J., Wang C., Zhu Z., Xue W., Li Y., Li J. Lithium Manganese Spinel Cathodes for Lithium-Ion Batteries // *Adv. Energy Mater.* 2020. Т. 11, № статьи 2000997. DOI: 10.1002/aenm.202000997.
- [2] Schmich R., Wagner R., Hörpel G., Placke T., Winter M. Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries // *Nat Energy*. 2018. Т. 3. С. 267–278. DOI: 10.1038/s41560-018-0107-2.
- [3] Koshkina A.A., Yaroslavl'tseva T.V., Ukshe A.E., Kuznetsov M.V., Surikov V.T., Bushkova O.V. Surface Degradation of Lithium–Manganese Spinel in Contact with Lithium-Hexafluorophosphate-Containing Electrolyte Solution // *Russ. J. Electrochem.* 2024. Т. 60. С. 263–282. DOI: 10.1134/S1023193524040049.
- [4] Способ получения высоковольтного катодного материала для литий-ионных аккумуляторов: пат. 2847273 Рос. Федерация. № 2025107700; заявл. 31.03.2025; опубл. 02.10.2025, Бюл. № 28.

Благодарности

Работа выполнена в соответствии с Государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН (Пер. № НИОКТР 124020600047-4).

Stabilizing high-voltage activity to increase energy density of fluorine-free vanadium-based cathode materials for sodium-ion batteries

Vsevolod Iordansky^{1,2}, Semyon Shraer¹, Stanislav Fedotov¹

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

² Department of Materials Science, Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russian Federation
sevaiordansky@gmail.com

Na-ion batteries are considered a promising alternative to Li-ion systems due to the natural abundance, low cost, and wide geographical distribution of sodium resources, making them particularly attractive for large-scale energy storage applications. However, the development of high-energy cathode materials with stable high-voltage operation remains a key challenge limiting their practical implementation. NaVOPO₄ with a KTiOPO₄-type crystal structure is a promising cathode material for sodium-ion batteries, exhibiting a high average operating voltage (~3.9 V vs. Na/Na⁺), practical capacity (~115 mAh g⁻¹ at C/10), and long cycling stability (~75% capacity retention after 1000 cycles at C/2). Nevertheless, its performance is limited by the partial loss of electronic conductivity associated with the V⁴⁺/V⁵⁺ redox couple, which hinders the full utilization of high-voltage activity and may lead to increased polarization during cycling.

The present work aims to improve the electrochemical performance of NaVOPO₄ through targeted synthesis modification and microstructure control.

A modified synthesis route introducing precursor separation and treatment stages was developed. This additional parameter enables precise control over particle morphology and phase composition of the final material. Comparative analysis demonstrates that the modified approach results in higher dispersion (reduced particle size) and improved homogeneity, which are expected to enhance ions diffusion and overall electrode performance [1]. Furthermore, post-treatment of ion-exchanged samples at elevated temperatures leads to the formation of a minor secondary phase X, as confirmed by phase analysis. High-temperature X-ray diffraction experiment at synchrotron was performed in order to understand the nature of unidentified phase X. It was found that after 500 °C two-phase sample transforms into a monoclinic form of NaVOPO₄. Thus, we suspect chemical formula of phase X to be close to NaVOPO₄ stoichiometry, which was also supported by comparison of its Raman spectra to known polymorphs. Galvanostatic cycling in half-cells revealed the correlation between the amount of phase X and increased electrochemical activity, suggesting its possible role in stabilizing high-voltage redox processes, improving electronic transport, and ultimately enhancing energy density. These findings indicate that precursor engineering and controlled phase composition are pivotal strategies for stabilizing high-voltage activity in vanadium-based cathode materials. The report will focus on elucidation of the underlying mechanism and synthesis optimization strategy.

References

- [1] Shraer S. et al. Designing a 3D framework NaVOPO₄ as a high-power, low-strain and long-life positive electrode material for Na-ion batteries // *Energy Storage Materials*. – 2024. – Vol. 68. – Art. 103358. – DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103358.
- [2] Shraer S. et al. Development of vanadium-based polyanion positive electrode active materials for high-voltage sodium-based batteries // *Nature Communications*. – 2022. – Vol. 13. – Art. 4097. – DOI: 10.1038/s41467-022-31768-5.

Acknowledgements

This work is supported by Russian Science Foundation (grant No. 26-73-10256).

Novel nanofiltration polyether block amide membrane modified with metal-organic frameworks for electrochemical applications

Karpenko S.I.¹, Kuzminova A.I.¹, Stepanova A.S.¹, Dmitrenko M.E.¹, Penkova A.V.¹

¹ St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

st128847@student.spbu.ru

Membrane technologies play a key role in the intensification of mass transfer and energy efficiency of separation processes for electrochemical devices and energy systems. Organic solvent nanofiltration (OSN) is a rapidly developing approach for the purification of organic solvents, recycling of heat transfer fluids, and preparation of electrolytes for electrochemical devices (e.g., redox flow batteries), enabling significantly lower energy consumption compared to conventional distillation.

In this work, advanced supported polyether block amide (PEBA) membranes modified with metal-organic frameworks (MOFs) based on Fe³⁺(FeBDC), Ni²⁺ (NiBDC), and Co²⁺ (CoBDC) were developed for the removal of dyes (congo red, methylene blue, yellow “sunset”, alphazurine) from ethanol.

The MOFs were synthesized by the solvothermal method and characterized by powder X-ray diffraction (PXRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The transport and physicochemical properties of the fabricated supported PEBA and PEBA/MOF membranes were studied by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and contact angle measurements.

The modification of PEBA with MOFs led to an improvement in membrane transport characteristics. The developed mixed matrix membranes demonstrated high permeability and rejection coefficients for dye solutions. In vitro analysis performed using THP-1 and K562 cell lines confirmed high biocompatibility of the obtained membranes..

The developed PEBA/CoBDC mixed matrix membrane shows promising potential for energy-efficient organic solvent nanofiltration (OSN) processes, including the purification of organic solvents, recycling of heat transfer fluids, and preparation of electrolytes for electrochemical devices. The developed membranes can be effectively used in electrochemical systems (e.g., in redox flow batteries) for the purification and recycling of organic solvents, minimizing cross-contamination of electrolytes, and enhancing the long-term stability and energy efficiency of the devices.

Acknowledgements

The authors acknowledge Saint-Petersburg State University for a research grant 102591880. The experimental work of this study was facilitated by the equipment from the following core facilities at St. Petersburg State University: the Computing Centre; the Centre for Geo-Environmental Research and Modelling (GEOMODEL); the Centre for Innovative Technologies of Composite Nanomaterials; the Interdisciplinary Resource Centre for Nanotechnology; the Magnetic Resonance Research Centre; the Chemical Analysis and Materials Research Centre; the Nanophotonics Centre; the Centre for Optical and Laser Materials Research; the Thermo-gravimetric and Calorimetric Research Centre; the Centre for Physical Methods of Surface Investigation; the Centre for Diagnostics of Functional Materials for Medicine, Pharmacology and Nanoelectronics; the Centre for X-ray Diffraction Studies; and the Cryogenic department.

Novel nanofiltration polyether block amide membrane modified with metal-organic frameworks

Anna Kuzminova, Anastasia Stepanova, Marria Dmitrenko, Anastasia Penkova

St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

a.kuzminova@spbu.ru

Membrane technologies play a key role in the intensification of mass transfer and energy efficiency of separation processes for electrochemical devices and energy systems. Organic solvent nanofiltration (OSN) is a rapidly developing approach for the purification of organic solvents, recycling of heat transfer fluids, and preparation of electrolytes for electrochemical devices (e.g., redox flow batteries), enabling significantly lower energy consumption compared to conventional distillation.

Polyether block amides (PEBAs) have emerged as highly promising materials for membrane technologies due to their unique block copolymer structure, consisting of rigid polyamide and flexible, ion-conductive polyether segments. The incorporation of transition metal-based metal-organic frameworks (MOFs) as active fillers is a powerful strategy to design high-performance mixed-matrix membranes (MMMs) with tuned surface properties, electrostatic charge, and molecular transport channels. This work systematically investigates the influence of varying the metal center (Fe^{3+} , Ni^{2+} , and Co^{2+}) in isostructural BDC-based MOFs on the structural, morphological, and transport characteristics of supported PEBA/MOF membranes cast on a porous polyvinylidene fluoride (PVDF) substrate.

A comprehensive suite of characterization techniques (Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), and contact angle measurements) was coupled with quantum-chemical modeling to elucidate the interfacial polymer-filler coordination chemistry. The results revealed that the nature of the metal node dictates the membrane's surface charge, roughness, and hydrophilicity, which are crucial for ion-transport and electro-assisted separation processes. When evaluated in the nanofiltration of charged organic molecules in ethanol, the optimized PEBA/CoBDC (5 wt.%) membrane exhibited outstanding transport properties. The tunable surface charge, high chemical stability, and presence of transition-metal active sites suggest that these biocompatible hybrid membranes are highly promising not only for organic solvent nanofiltration but also for electrochemically driven processes, including electromembrane filtration, ion-exchange systems, and solid polymer electrolytes for energy applications.

Acknowledgements

The authors acknowledge Saint-Petersburg State University for a research grant 102591880. The experimental work of this study was facilitated by the equipment from the following core facilities at St. Petersburg State University: the Computing Centre; the Centre for Geo-Environmental Research and Modelling (GEOMODEL); the Centre for Innovative Technologies of Composite Nanomaterials; the Interdisciplinary Resource Centre for Nanotechnology; the Magnetic Resonance Research Centre; the Chemical Analysis and Materials Research Centre; the Nanophotonics Centre; the Centre for Optical and Laser Materials Research; the Thermo-gravimetric and Calorimetric Research Centre; the Centre for Physical Methods of Surface Investigation; the Centre for Diagnostics of Functional Materials for Medicine, Pharmacology and Nanoelectronics; the Centre for X-ray Diffraction Studies; and the Cryogenic department.

Использование гидро(сольво)термального метода для создания частиц градиентного состава на примере катодных материалов для ЛИА

Анна А. Курашкина¹, Игорь А. Пресняков^{1,2}, Олег А. Дрожжин^{1,3}, Евгений В. Антипов^{1,3}

¹Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

²Университет МГУ-ВТ, Шэньчжэнь, провинция Гуандун, Китайская Народная Республика

³Сколковский институт науки и технологии, Москва, Россия

annak180299@yandex.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются широко используемыми вторичными химическими источниками тока благодаря их энергоэффективности, безопасности и стабильности при длительной эксплуатации. Катодный материал – один из основных элементов аккумулятора, который во многом определяет его характеристики. В настоящее время одним из материалов, нашедшим применение в коммерческой сфере, является LiFePO_4 со структурой трифилина благодаря ряду преимуществ: экологическая безопасность, безопасность в ходе эксплуатации и себестоимость. Фосфат лития-марганца LiMnPO_4 с аналогичной структурой представляет особый интерес вследствие его большей энергоемкости (окислительно-восстановительный потенциал $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ составляет 4.1 В отн. Li^+/Li , а $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ – 3.4 В отн. Li^+/Li). Однако недостатком данного материала является резкое падение разрядной емкости, ограничивающее его применение. Данный процесс предположительно в первую очередь связан с взаимодействием поверхности частиц LiMnPO_4 с электролитом, протекающим несмотря на наличие углеродного проводящего покрытия и приводящим к образованию непроводящего слоя пирофосфата лития $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [1,2].

Для решения этой проблемы во многих работах предлагается создавать частицы типа «ядро-оболочка» $\text{LiMnPO}_4@\text{LiFePO}_4$. В качестве «оболочки» выступает LiFePO_4 , который минимизирует контакт «ядра» LiMnPO_4 с электролитом, что позволяет улучшить электрохимические характеристики такого материала [3]. В данной работе предложен новый метод получения катодных материалов на основе $\text{Li}(\text{Mn},\text{Fe})\text{PO}_4$ с градиентным составом, поверхность которых обогащена железом, а ядро – марганцем. Была проведена серия гидро(сольво)термальных синтезов материалов LiMnPO_4 , модифицированных Fe (II), при этом варьировались длительность и температура синтеза, концентрация реагентов и растворитель.

Полученные образцы были охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, электрохимического гальваностатического циклирования, высокоугловой кольцевой темнопольной сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (HAADF-STEM), Мессбауэровской спектроскопии. Показано, что модифицированные таким образом материалы на основе LiMnPO_4 действительно обладают градиентной структурой, демонстрируют увеличенную разрядную емкость и улучшенную стабильность при длительном циклировании. Однако после отжига для создания углеродного покрытия железо и марганец равномерно распределяются в объеме частиц, а снижение температуры отжига не предотвращает их гомогенизацию. Тем не менее, предлагаемый метод модификации поверхности может применяться для других катодных материалов для ЛИА, не требующих стадии термической обработки после формирования градиентной структуры.

Список литературы

- [1] Norberg N. S., Kostecki R. The Degradation Mechanism of a Composite LiMnPO_4 Cathode // J. Electrochem. Soc. 2012. Vol. 159. №9. A1431.
- [2] Huang Y., Chernova N. A., Yin Q., Wang Q., Quackenbush N. F., Leskes M., Fang J., Omenya F., Zhang R., Wahila M. J., Pipe L. F. J., Zhou G., Grey C. P., Whittingham M. S. What Happens to LiMnPO_4 upon Chemical Delithiation? // Inorg. Chem. 2016. Vol. 55. P. 4335-4343.
- [3] Zaghib K., Trudeau M., Guerfi A., Trottier J., Mauger A., Veillette R., Julien C.M. New advanced cathode material: LiMnPO_4 encapsulated with LiFePO_4 // J. Power Sources. 2012. Vol. 204. P. 177-181.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 24-13-00107.

Investigation of the microstructure evolution in hard carbon

Lakienko G.P.^{1,2}, Fefelov M.A.², Drozhzhin O.A.^{1,2}, Antipov E.V.^{1,2}

¹ *Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia*

² *Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

lakienkogrigory@gmail.com

The demand for energy storage systems is growing every year, and sodium-ion batteries (SIBs) can serve as such systems. Graphite, which is used as an anode material in lithium-ion batteries, is not suitable for use in SIBs due to its low specific capacity. As an alternative, hard carbon (also known as non-graphitizable carbon) is widely used — a disordered carbon material with predominantly sp^2 hybridization. It is believed that a significant portion of the capacity in this material is realized through the filling of micropores with sodium. Therefore, studying the porosity of the material is a highly relevant task. The porosity of hard carbon can depend on both the precursor source and the synthesis procedure. By optimizing the type and composition of the precursor as well as the synthesis method, it is possible to obtain a material with a larger volume of pores closed to the electrolyte, which, in turn, will increase the reversible capacity while maintaining high Coulombic efficiency.

To analyze the influence of the precursor type and synthesis process on the physicochemical characteristics of hard carbon, we selected two precursors — glucose and phenol-formaldehyde resin — and studied their carbonization process. The resulting materials differ in specific capacity: hard carbon derived from glucose demonstrates a reversible capacity of 300 mAh/g, while that derived from phenol-formaldehyde resin shows 400 mAh/g. To explain this difference in capacity, a comprehensive analysis of various material parameters was carried out to identify differences in their microstructure. Samples obtained at different temperatures were analyzed using low-temperature N_2 and CO_2 adsorption, galvanostatic cycling, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, small-angle X-ray scattering (SAXS), CHNO elemental analysis, and IR spectroscopy.

Calculation of the micropore volume using the DFT model from CO_2 adsorption data revealed a difference between the two types of hard carbon, which explains the variation in their electrochemical capacity. This is also supported by the difference in pore volume determined from N_2 adsorption data at the early stages of carbonization. Such a difference in pore volume may be associated with the distinct structural evolution processes during thermal treatment.

Восстановленный оксид графена и микропористый углерод, как материалы-матрицы в литий-серных аккумуляторах

Сергей А. Ли

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

li.sergey.99@mail.ru

Литий-серные аккумуляторы являются перспективной заменой литий-ионных аккумуляторов, т.к. обладают высокой теоретической удельной энергией 2600 Вт·ч/кг, когда удельная энергия современных литий-ионных аккумуляторов составляет около 260 Вт·ч/кг. Однако, данная электрохимическая система обладает такими недостатками, как быстрый саморазряд и убыль активного вещества (серы), что приводит к высокой скорости падения ёмкости в процессе циклирования.

В данной работе была предпринята попытка снизить скорость деградации применением пористых углеродных материалов: Восстановленного оксида графена (ВОГ) и микропористого углерода (МПУ). ВОГ

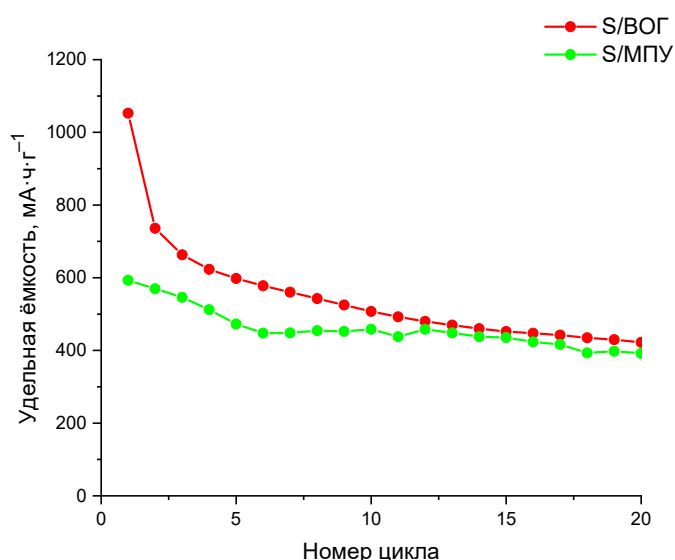


Рисунок 1. Зависимость разрядной ёмкости от номера цикла электродов с ВОГ и МПУ.

Из рис. 1 видно, что электрод с ВОГ имеет более высокую ёмкость, чем электрод с МПУ (1052 и 592 mA·ч/г, соответственно), что, вероятно, связано с различием структур данных материалов. В то же время, по мере циклирования электрод с МПУ показывает большую стабильность: на 20 цикле ёмкость электрода с ВОГ составила лишь 40%, а у электрода с МПУ – 66,1%. Однако, обе кривые имеют тенденцию к выходу на плато, что говорит о достаточно низкой скорости деградации

Благодарность

Исследование выполнено в рамках государственного задания

Electronic Structure Engineering of Ce-Doped High-Entropy Spinel Oxides: Advancing Structure-Property for Photothermal Conversion

Sainan Liu¹, Xinzhi Wang¹, Yang L¹, Songtao Lu¹, Xiaohong Wu¹

¹ Harbin Institute of Technology, Harbin, China

22b925078@stu.hit.edu.cn

Driven by the global imperative for sustainable development, harnessing solar energy via next-generation photothermal functional materials represents a pivotal frontier in green energy technologies. High-entropy spinel oxides (HESOs) offer an exceptional inorganic platform for solar-to-thermal conversion due to their compositional flexibility, yet establishing precise structure-property correlations to optimize their intrinsic light trapping remains a key challenge. In this study, aligned with the development of high-efficiency energy-efficient devices, we successfully synthesized a novel series of cerium (Ce)-doped HESOs and systematically investigated their local atomic and electronic structures to reveal the underlying solar thermalization mechanisms.

The synthesis was carried out via a scalable sol-gel auto-combustion method using metal nitrates as precursors and citric acid as a chelating agent, followed by high-temperature calcination at 900 °C to ensure complete phase formation. X-ray diffraction and transmission electron microscopy confirmed the homogeneous distribution of the constituent elements within a single-phase cubic spinel framework without any detectable secondary phases, demonstrating outstanding structural integrity and compositional homogeneity. Benefiting from the unique 4f orbital characteristics and mixed-valence states ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) of cerium ions, the local coordination environment of the transition-metal matrix was significantly modulated. Advanced spectroscopic diagnostics revealed that this doping strategy induces severe lattice distortion and a high density of oxygen vacancies, creating intermediate localized states within the bandgap that dramatically enhance non-radiative recombination pathways.

Consequently, ultraviolet-visible-near-infrared (UV-Vis-NIR) spectroscopy evaluations demonstrated that the Ce-doped HESOs exhibit an extraordinary broadband absorption across the entire solar spectrum (250-2500 nm). To evaluate its practical application, the synthesized powders were fabricated into photothermal coatings on localized hydrophilic substrates. Driven by the enhanced light absorption and suppressed radiative transition, the optimized Ce-doped HESO configuration achieves an outstanding solar-to-thermal conversion efficiency of 92.5% under 1kW m⁻² solar irradiation, substantially outperforming the pristine undoped counterparts. Furthermore, the material retained its structural stability and conversion performance after 50 continuous cycles, showcasing its commercial reliability. This work not only provides fundamental insights into the electronic structure engineering of high-entropy ceramics but also offers a promising material candidate for sustainable energy harvesting applications.

Acknowledgements

This work was supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2022YFB3806300).

Влияние состава жидкой электролитной системы на низкотемпературные свойства натрий-ионных ячеек с различными типами электродов

Денис С. Луценко¹, Олег А. Дрожжин¹, Евгений В. Антипов^{1,2}

¹ Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

lutsenkods@my.msu.ru

Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) – это перспективные вторичные источники тока для крупномасштабных приложений. Допустимый диапазон рабочих температур у НИА находится в пределах от -30°C до $+55^{\circ}\text{C}$ [1], что ограничивает их применение. Эксплуатация при температурах ниже него может быть небезопасна и сопряжена со значительным снижением ёмкости и кулоновской эффективности. Тип и состав электролитной системы существенно влияют на низкотемпературные свойства металл-ионных аккумуляторов [2].

В работе исследовались низкотемпературные свойства жидких электролитных систем на основе растворов NaPF_6 в смесях карбонатов с различным объёмным соотношением. Данные о фазовых переходах, полученные методом визуального наблюдения и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), были сопоставлены с результатами электрохимических экспериментов в симметричных, полу- и полных ячейках с использованием электродов из стали, металлического натрия, активных материалов типа NASICON и др.

Установлено, что электрохимические свойства таких растворов при низкой температуре не совпадают в точности с их термодинамическими характеристиками. Тем не менее, существует определенная взаимосвязь между пиками на кривых ДСК и динамикой изменения удельной электропроводности (σ) при охлаждении. Среди исследованных систем у растворов с объёмной долей циклических карбонатов (EC, FEC) менее 50% зависимость величины удельной электропроводности от температуры не имела точек излома, а при -40°C наибольшей величиной $\sigma \approx 1.7 \text{ мСм/см}$ обладал 1М раствор NaPF_6 в EC:DEC:DMC:EMC = 1:1:1:1 + 2.2% FEC. При этом низкотемпературные преимущества таких систем можно использовать лишь в случае ячеек с интеркаляционным типом электродов, где отсутствует активный процесс осаждения и растворения металлического натрия, так как в ходе экспериментов в симметричных ячейках было установлено, что основной вклад в поляризационные потери вносит граница натрий/электролит.

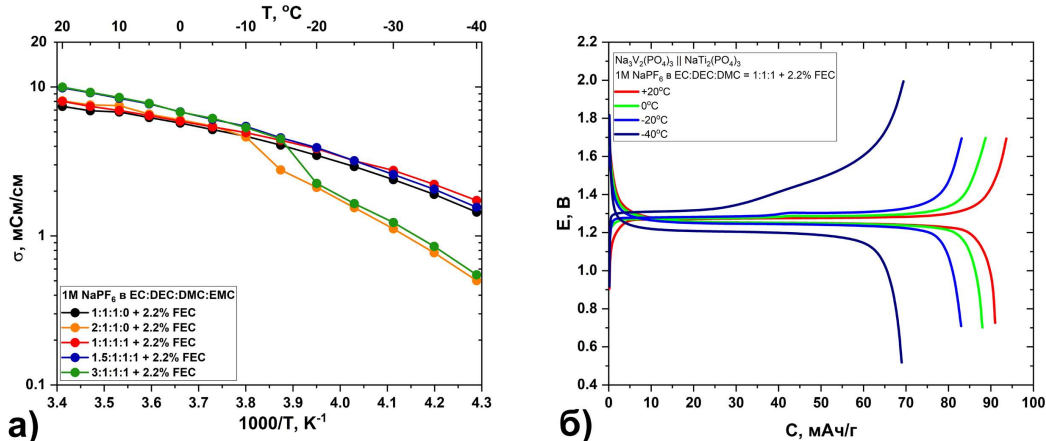


Рисунок 1. а) Зависимость удельной электропроводности 1М растворов NaPF_6 от температуры; б) Кривые заряда-разряда полных ячеек с электродами типа NASICON и 1М раствором NaPF_6 в EC:DEC:DMC:EMC=1:1:1:0 + 2.2% FEC при различных температурах.

Список литературы

- [1] Bai Z., Yao Q., Wang M., Meng W., Dou S., Liu H., Wang N. Low-Temperature Sodium-Ion Batteries: Challenges and Progress // Adv. Energy Mater. 2024. Vol. 14. №17. P. 2303788. DOI: 10.1002/aenm.202303788
- [2] Кулова Т. Л., Скундин А. М. Проблемы низкотемпературных литий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2017. №2. С. 61-88. DOI: 10.18500/1608-4039-2017-17-2-61-88

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ (№ 25-43-00007).

Электролиты для НИА на основе асимметричных солей бора NaB[OR]_4

Никита Д. Лучинин¹³, Александра Г. Райская², Станислав С. Федотов¹

¹ Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

² РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

³ Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

Nikita.Luchinin@skoltech.ru

Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) в последние годы привлекают значительное внимание исследователей благодаря высокой доступности натрия и технологической преимуществом процессов сборки по отношению к литий-ионным аккумуляторам (ЛИА) [1]. В ЛИА в качестве проводящей соли электролита широко применяется гексафторфосфат лития (LiPF_6); аналогичная натриевая соль NaPF_6 также может быть использована в смесях карбонатных растворителей для НИА. Замена лития на натрий позволяет существенно снизить зависимость от географически ограниченных и неравномерно распределённых ресурсов лития, тем самым повышая экономическую доступность технологии.

Вместе с тем, вследствие особенностей природы катиона натрия, на поверхности электродов НИА формируются менее стабильные твёрдые электролитные интерфазы (SEI) и (CEI). Для повышения стабильности электродов в НИА перспективным подходом является применение борсодержащих соединений. Установлено, что соли $\text{Na[B(hfip)}_4\text{]·DME}$ (hfip = гексафторизопропилокси, $-\text{O}i\text{PrF}$) и $\text{Na[B(pp)}_2\text{]}$ (pp = перфторпинаколато, $-\text{O}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_4$) обеспечивают формирование более стабильных SEI по сравнению с традиционным NaPF_6 , что было подтверждено методами спектроскопии электрохимического импеданса и циклической вольтамперометрии [2].

В настоящей работе предпринята попытка совместить преимущества указанных солей путём синтеза асимметричной борсодержащей соли $\text{Na[B(pp)(OPhF)}_2\text{]}$. Полученное соединение охарактеризовано методами ЯМР и ИК-спектроскопии. Согласно данным термогравиметрического анализа (ТГА), соль проявляет высокую термическую стабильность в диапазоне рабочих температур аккумулятора: разложение начинается лишь при 252 °С. Литературные данные свидетельствуют о высокой чувствительности $\text{Na[B(OPhF)}_4\text{]·DME}$ к кислороду и влаге воздуха, тогда как $\text{Na[B(pp)}_2\text{]}$ демонстрирует достаточную атмосферную стабильность, не обнаруживая признаков разложения в спектрах ^1H и ^{13}C ЯМР в течение 72 ч. Синтезированная асимметричная соль также проявила высокую устойчивость: на ИК-спектрах не было зафиксировано признаков разложения в течение 172 ч.

Из $\text{Na[B(pp)(OPhF)}_2\text{]·DME}$ были приготовлены серии электролитов: 0.5 М и 1.0 М растворы в ДМЕ, а также 0.5 М и 1.0 М растворы в смеси этиленкарбонат : диэтилкарбонат : ДМЕ. Электрохимические испытания проводили в полуячейках $\text{Na} \parallel \text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ в гальваностатическом режиме в интервале напряжений 2.5–3.6 В. Наивысшая кулоновская эффективность на первом цикле (98.2 %) была достигнута для 0.5 М раствора $\text{Na[B(pp)(OPhF)}_2\text{]}$ в ДМЕ, тогда как наименьшую скорость деградации ёмкости (0.02 мАч/г·цикл) наблюдали для 1.0 М раствора $\text{Na[B(pp)(OPhF)}_2\text{]·DME}$ в смеси карбонатов.

В докладе будет представлен детальный анализ влияния заместителей -pp и -OPhF в борсодержащем анионе на растворимость соли, ионную проводимость и электрохимическую стабильность электролитов для натрий-ионных аккумуляторов.

Список литературы

- [1] Kundu, D.; Talaie, E.; Duffort, V.; Nazar, L. F. The Emerging Chemistry of Sodium Ion Batteries for Electrochemical Energy Storage // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54(11), 3431–3448. DOI: 10.1002/anie.201410376
- [2] Ould, D. M. C.; Menkin, S.; Smith, H. E.; Riesgo-Gonzalez, V.; Jónsson, E.; O’Keefe, C. A.; Coowar, F.; Barker, J.; Bond, A. D.; Grey, C. P. Sodium Borates: Expanding the Electrolyte Selection for Sodium-Ion Batteries // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2022, 61(32). DOI: 10.1002/anie.202202133

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 26-23-20143, за счет целевого финансирования (гранта) Красноярского краевого фонда науки № 152

Влияние морфологии поверхности кремниевых тонкопленочных электродов на их структурную деградацию в процессе литирования/делитирования

Артём А. Максимкин¹, Татьяна Л. Кулова¹, Олег С. Трушин², Илья С. Фаттахов², Леонид А. Мазалецкий²

¹ *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия*

² *Отдел микротехнологий – ОФТИ им. К.А. Валиева НИЦ «Курчатовский институт», Ярославль, Россия*

artem.maksimkin18@gmail.com

В данной работе исследовано влияние морфологии поверхности тонкопленочных электродов на структурную деградацию кремния при литировании/делитировании. Кремниевые электроды были получены при помощи методики электронно-лучевого напыления. Процесс напыления сопровождался вращением титановой фольги, которая служила токоотводом, с различной осевой скоростью (ω). Форма частиц кремния менялась от спиралей ($\omega=0.1$ об/мин) до столбиков ($\omega=0.2-0.4$ об/мин) и глобул ($\omega=0.5$ об/мин). Толщина слоя кремния, в среднем, составляла 2-3 микрона. Электрохимические исследования проводили в герметичных трехэлектродных ячейках, литиевая фольга использовалась в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения. Электролитом служил 1M LiPF₆ в смеси этиленкарбонат-диэтилкарбонат (1:1 об.). Гальваностатический заряд-разряд проводили при комнатной температуре током 0.06 мА/см² в диапазоне потенциалов от 10 до 2000 мВ.

Зарядно-разрядные кривые для всех исследованных образцов имеют форму, характерную для электрохимического взаимодействия лития с аморфным кремнием, в результате которого образуется сплав с общей формулой Li_xSi. Об этом свидетельствует плавное изменение потенциала отрицательнее 500 мВ и отсутствие явно выраженных плато [1]. Основное отличие заключается в количественной разнице между значениями удельных емкостей. Наибольшей разрядной емкостью обладают образцы со спиралевидной (0.64 мА·ч/см²) и столбчатой (0.42 мА·ч/см²) структурами, наименьшей – сферические (0.18 мА·ч/см²). Аналогичный результат был получен при расчете кулоновской эффективности: для образцов со спиралевидной структурой это значение составляет 80.3%, а для сферических – 73.1%. Такой результат может быть связан с тем, что структуры имеют разную площадь электрохимически активной поверхности. Из анализа зависимостей удельной емкости от номера цикла можно сделать вывод о том, что наименьшее снижение емкости за цикл наблюдается у образцов, поверхность которых представлена столбиками. Однако, такие электроды обладают более низкой разрядной емкостью (0.42 мА·ч/см²) по сравнению с образцом со спиралеобразными частицами (0.64 мА·ч/см²). Таким образом, несмотря на разницу в величине удельной емкости, кремниевые электроды со столбчатой структурой ($\omega=0.2$ об/мин) обладают более высокой остаточной емкостью при продолжительном циклировании, что может свидетельствовать о их более низкой структурной деградации.

Список литературы

- [1] McDowell M.T. 25th Anniversary Article: Understanding the Lithiation of Silicon and Other Alloying Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials*, 2013. 25. 4966-4985. DOI: 10.1002/adma.201301795

Благодарности

Работа по синтезу и физико-химической характеристике кремниевых электродов выполнена в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт» с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Диагностика микро- и наноструктур», электрохимические исследования выполнены в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации №FFZS-2025-0009.

Получение и исследование углеродного анодного материала на основе бурой водоросли *Saccharina japonica* для литий-ионных аккумуляторов

Полина А. Мармаза^{1,2}, Дана Е. Лембикова^{1,2}, Алина И. Сероштан^{1,2}, Олег О. Шичалин^{1,2,3}

¹Сахалинский государственный университет, Южно-Сахалинск, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

³Кольский научный центр, Апатиты, Россия

marmaza_pa@mail.ru

В настоящее время в качестве анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), применяемых в энергетике и транспорте, преимущественно используются графит (природный и синтетический), а также композиционные аноды на его основе. Основные поставки данных материалов на российский рынок осуществляются зарубежными производителями (Китай, Япония, Южная Корея), что формирует зависимость от импорта. В связи с этим актуальной задачей является разработка отечественных альтернативных анодных материалов на основе доступного и возобновляемого сырья.

Ежегодно на побережье о. Сахалин штормами выбрасываются значительные объёмы морских макрофитов. В 2022 году их общий объём составил 172 640 м³. Использование биомассы в качестве исходного сырья для углеродных материалов позволяет одновременно решать задачи ресурсосбережения и снижения экологической нагрузки [1,2]. В данной работе представлен способ получения и исследования анодного материала на основе возобновляемого сырья — бурой водоросли *Saccharina japonica*. Материалы охарактеризованы методами РФА, ИК- и КР-спектроскопии, РЭМ и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

Для оценки электрохимических характеристик была проведена сборка двухэлектродных ячеек с использованием металлического лития в качестве противо- и референтного электрода. Гальваностатическое циклирование заряда-разряда выполняли на многоканальном батарейном тестере (Neware, Китай) при плотностях тока, соответствующих режимам C/10, 1C, 5C, 10C и 20C, исходя из теоретической ёмкости материала, в диапазоне напряжений 0,01–3,0 В (отн. Li/Li⁺).

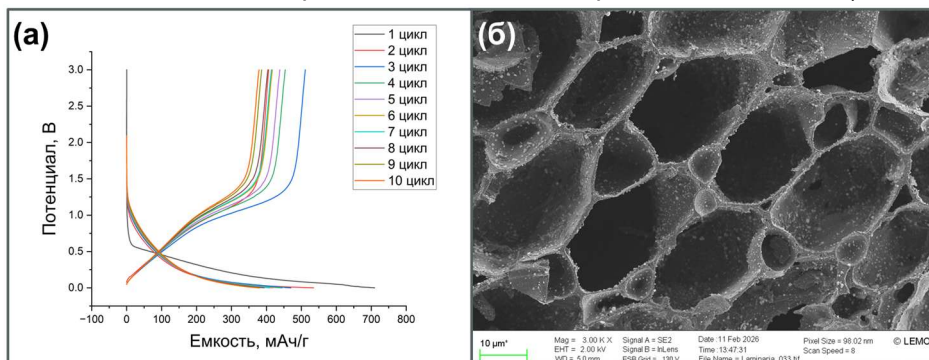


Рисунок 1. Гальваностатические кривые циклирования (а) и РЭМ-изображение поверхности образца углеродного материала на основе *Saccharina japonica* (б).

Полученные образцы демонстрируют удельную ёмкость в диапазоне 400–500 мА·ч/г при кулоновской эффективности более 60%. Результаты подтверждает высокий потенциал дальнейших систематических исследований и использования локальных возобновляемых биоресурсов, таких как *Saccharina japonica*, в качестве анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов.

Список литературы

- [1] Seroka N. S., Luo H., Khotseng L. Biochar-Derived Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: A Review // Batteries. 2024. Т. 10, № 5. С. 144. DOI: 10.3390/batteries10050144.
- [2] Feng D. и др. Biomass derived porous carbon anode materials for lithium-ion batteries with high electrochemical performance // International Journal of Energy Storage. 2024. Т. 19, № 3. С. 100488. DOI: 10.1016/j.ijoes.2024.100488.

Благодарности

Исследование выполнено в рамках реализации государственного задания Минобрнауки России № FEFF2024-0001.

Mixed Matrix Membranes Based on Sodium Alginate: Development and Application for Electrochemical Separation Processes

Anna Mikulan¹, Mariia Dmitrenko¹, Anna Kuzminova¹, Anastasia Penkova¹

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

st097675@student.spbu.ru

Modern electrochemistry faces a number of fundamental problems that hinder the development of new generation energy systems. Pervaporation and nanofiltration membranes can serve as valuable auxiliary components in electrochemistry, addressing challenges related to medium conditioning, electrolyte purification and reagent regeneration. Organic solvent-based electrolytes are critically sensitive to water. Even trace amounts can trigger the hydrolysis of lithium salts, degradation of the solid-electrolyte interphase layer, and gas evolution. Pervaporation enables deep dehydration without decomposing the electrolyte components, thereby extending the cycle life of the battery. Nanofiltration proves useful in electrochemistry for the purification of complex multicomponent solutions. Following the electrodeposition of copper, nickel, or chromium in galvanic baths, dilute solutions remain that contain a mixture of these metal ions together with sodium and potassium. A nanofiltration membrane effectively retains divalent ions while allowing monovalent ones to pass. The resulting concentrate, enriched in the target metal, can then be returned to the electrochemical cell for re-deposition. In this context, the development of mixed matrix membranes (MMMs) based on biopolymers with tailored properties is a strategic direction.

Sodium alginate, a biopolymer with excellent film-forming ability and reactive carboxyl groups, looks like an ideal base for a new generation of membranes. However, its practical application is hindered by low permeability and insufficient stability in aquatic environments of membranes from it. To overcome these limitations, an approach to the formation of MMMs is proposed by introducing metal oxides (ZnO, Cr₂O₃, TiO₂, etc.) into the polymer matrix. Metal oxide particles act as physical modifiers, increasing the free volume of the polymer matrix and reducing the activation energy of the transport of penetrating molecules due to the creation of additional sorption centers on the MMMs surface. The hydrophilic nature of metal oxides also contributes to the formation of preferred routes for the transport of desired molecules.

In this study, MMMs based on SA/metal oxide were fabricated and studied. The effect of filler type and concentration on the properties of the resulting materials was investigated. To enhance the permeability of dense membranes, supported analogues with a thin selective layer of SA or its composite deposited onto a porous substrate were developed. To ensure membrane stability in solutions with a high water content, cross-linking was performed using a 1.25 wt.% aqueous calcium chloride solution. The structural and physicochemical characteristics of the prepared membranes were evaluated by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), as well as water contact angle and swelling measurements. Transport properties were studied during pervaporation dehydration of isopropanol and nanofiltration separation of dyes, along with heavy metal ions from aqueous solutions.

Acknowledgements

This research was funded by Russian Science Foundation, grant number 25-79-10102, <https://rscf.ru/project/25-79-10102/>. The experimental work was facilitated by the equipment from the following core facilities at St. Petersburg State University: the Computing Centre; the Centre for Geo-Environmental Research and Modelling (GEOMODEL); the Centre for Innovative Technologies of Composite Nanomaterials; the Interdisciplinary Resource Centre for Nanotechnology; the Magnetic Resonance Research Centre; the Chemical Analysis and Materials Research Centre; the Nanophotonics Centre; the Centre for Optical and Laser Materials Research; the Thermogravimetric and Calorimetric Research Centre; the Centre for Physical Methods of Surface Investigation; the Centre for Diagnostics of Functional Materials for Medicine, Pharmacology and Nanoelectronics; the Centre for X-ray Diffraction Studies; and the Cryogenic department.

Polyacrylonitrile/graphene oxide membranes for mass-transfer enhancement in membrane processes for electrochemical industries

O. Mikhailovskaya, M. Dmitrenko, A. Kuzminova, A. Penkova

St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

mihajlovskaya.olga.1@yandex.ru

Membrane technologies are widely used in electrochemical industries and energy-related water treatment systems, including electrodialysis, electrodeionization, electroplating wastewater treatment, and membrane-assisted separation processes. In such systems, porous (in particular, ultrafiltration) membranes are employed as pretreatment stages for the removal of colloids, emulsified oils, organic macromolecules, and suspended particles that can cause membrane fouling, reduce ion-transport efficiency, and destabilize electrochemical processes. Therefore, the development of membranes with enhanced permeability, controlled porous structure, and high separation efficiency is of considerable interest.

In this work, porous polyacrylonitrile (PAN) membranes modified with highly oxidized graphene oxide (GO) were developed. To regulate membrane morphology and mass transfer characteristics, calcium chloride was introduced into the casting solution as a pore-forming agent. In addition, the composition of the coagulation bath was varied in order to control the phase inversion process and optimize membrane structure formation. The obtained membranes were characterized using scanning electron and atomic force microscopy, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, porosimetry, thermogravimetric analysis, and contact angle measurements. The transport performance of the prepared PAN-based membranes was examined during the filtration of aqueous solutions containing dyes, proteins, heavy metals, and cutting fluid emulsion. It was found that the combined application of GO modification and the pore-forming agent CaCl_2 had a synergistic effect characterized by a substantial increase in membrane permeability while preserving high retention efficiency. The developed modified membranes demonstrate significant potential for membrane-assisted purification processes and pretreatment stages in electrochemical and energy-related applications due to their enhanced mass transfer properties and stability toward complex media.

Acknowledgments

This work was supported by a grant from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation for a major scientific project in priority areas of science and technology development [grant No. 075-15-2024-553]. The experimental work was facilitated by the equipment from the Resource Centers for Nanotechnology, Magnetic Resonance, Cryogenic Department, Thermogravimetric and Calorimetric Research Centre, Computing Centre, Chemical Analysis and Materials Research Centre, and Centre "Nanofabrication of Photoactive Materials (Nanophotonics)" at the St. Petersburg State University.

Сольвотермальное получение катодных материалов на основе $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ с использованием оксидов d-металлов

Максим О. Неструев¹, Олег А. Дрожжин^{1,2}, Евгений В. Антипов^{1,2}

¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

² Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

maksim.nestruев@chemistry.msu.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются ключевой технологией для накопления и хранения энергии, при этом их эксплуатационные характеристики во много определяются природой катодного материала. Катоды на основе фосфатов переходного металла-лития со структурой оливина, в частности LiFePO_4 , получили широкое распространение благодаря ключевым достоинствам: повышенной безопасности, долговечности, экологичности и дешевизне производства. В настоящее время также ведутся активные исследования по разработке технологии получения материала нового поколения – $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ (LFMP), в котором катионное замещение в подрешетке d-металла позволяет увеличить общую удельную энергоёмкость за счёт повышенного потенциала пары $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$. Создание подходящей цепочки синтетических процессов является актуальной и нетривиальной задачей для получения катодных материалов с оптимальными для использования в ЛИА характеристиками. Одним из основных методов получения, используемых в научных исследованиях, является сольвотермальный синтез. Его распространенность обусловлена обширными возможностями направленного варьирования фазового состава и морфологии материалов для достижения определенных характеристик.

Традиционные методы сольвотермального синтеза LFP / LFMP основаны на использовании водорастворимых солей Fe (II) и Mn (II). Однако их применение сопряжено с рядом ограничений, связанных с их склонностью к окислению, непостоянством состава (количество кристаллической H_2O) и необходимостью в очистке сточных вод от анионных форм, что затрудняет процесс реализации технологии в промышленных масштабах. В связи с этим актуальной задачей является разработка альтернативных подходов с использованием более стабильных прекурсоров.

Целью данной являлась разработка методов сольвотермального синтеза катодных материалов LFP и LFMP с использованием оксидов переходных металлов ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-MnO}_2$). Данные оксиды являются одними из наиболее широкодоступных и стабильных форм источников Fe, Mn.

Изучены два подхода к получению катодных материалов: 1) сольвотермальное формирование фосфатов переходных металлов с последующим высокотемпературным отжигом с источниками лития и углеродсодержащего соединения; 2) прямой сольвотермальный синтез литий-содержащих фаз. Обнаружено, что варьирование параметров синтеза приводит к формированию образцов, различающихся по фазовому составу (по данным РФА) и морфологии частиц (по данным РЭМ), чем можно управлять путем выбора различных восстановительных и комплексообразующих реагентов или ПАВ. Для полученных образцов катодных материалов установлена взаимосвязь между составом (ИСП-АЭС), структурными характеристиками (РСА, ЛРСА) и электрохимическими свойствами полученных материалов. Найдены наиболее подходящие условия проведения синтеза для получения материалов, демонстрирующих ~80-85% от теоретической разрядной ёмкости.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования оксидов в качестве дешевых и стабильных прекурсоров для синтеза катодных материалов LFP и LFMP, что открывает перспективы для разработки технологии в промышленных масштабах.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант 24-13-00107.

Влияние композитного носителя на структурные и электрохимические характеристики Pt-катализаторов для катода топливного элемента

Юлия А. Панкова¹, Ксения А. Язовских², Дмитрий К. Мауэр¹, Егор Р. Бескопыйный¹,

Юлия А. Баян¹, Анастасия А. Алексеенко¹

¹ Химический факультет, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

² УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск, Россия

ipankova@sfedu.ru

Повышение долговечности и активности электрокатализаторов является важным условием для широкого внедрения топливных элементов с протонообменной мембраной (ТЭПОМ) [1]. Основным ограничением выступает деградация традиционных углеродных носителей (Vulcan XC-72), вызванная коррозией углерода и последующим отрывом платиновых наночастиц, что приводит к потере эффективности. Перспективным подходом является использование композитных носителей, сочетающих углерод с коррозионностойкими карбидами металлов, в частности карбидом вольфрама (WC) [2, 3]. Данная работа направлена на установление влияния состава и микроструктуры композитного носителя на активность, стабильность и функциональные характеристики Pt-катализаторов в реакции восстановления кислорода (РВК).

В работе исследованы три типа катализаторов с 20% масс. Pt: Pt/S (носитель, содержащий карбид вольфрама), Pt/V (коммерческий углеродный носитель Vulcan XC-72) и Pt/S+V (смешанный носитель 1:1), а также коммерческий Pt/C (HiSPEC3000, Johnson Matthey, 20% Pt). Комплексом физико-химических и электрохимических методов проведена оценка их микроструктуры, электрохимически активной площади поверхности (ЭХАП), каталитической активности и стабильности.

Установлено, что катализатор Pt/S+V демонстрирует наиболее высокие начальные характеристики: ЭХАП достигает 110 м²/г(Pt), а масс-активность в РВК при 0.90 В составляет 329 А/г(Pt), что выше показателей Pt/V (288 А/г(Pt)) и коммерческого образца (254 А/г(Pt)). Средний размер наночастиц платины на композитных носителях составляет 1.9–2.3 нм. Ключевым результатом является высокая стабильность катализаторов на основе носителей S и S+V: после стресс-теста они сохраняют до 90% от первоначальных значений ЭХАП и масс-активности, тогда как Pt/V и коммерческий образец теряют более 40% масс-активности.

Разработанные композитные носители, содержащие карбид вольфрама, обеспечивают не только высокую начальную активность Pt-катализаторов в РВК, но и их высокую устойчивость к деградации. Первые тесты в составе мембранно-электродного блока (МЭБ) подтвердили перспективность катализатора Pt/S+V, достигнув максимальной удельной мощности 620 мВт/см², что создает основу для создания электрокатализаторов нового поколения с повышенной стабильностью и активностью, способных существенно повысить эффективность и срок службы энергоустановок на основе ТЭПОМ различного типа.

Список литературы

- [1] Rahman T., Miah M.S., Karim T.F. et al. A comprehensive review of heavy-duty electric vehicles: challenges, opportunities, and future prospects // World Electric Vehicle Journal. 2024. Vol. 15, No 11. P. 484. DOI: 10.3390/WEVJ15110484
- [2] Pollet B.G., Kocha S.S., Staffell I. Current status of automotive fuel cells for sustainable transport // Current Opinion in Electrochemistry. 2019. Vol. 16. P. 90–95. DOI: 10.1016/j.coelec.2019.04.021
- [3] Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С. и др. Наноструктурированные материалы для топливных элементов // Успехи химии. 2012. Т. 81, № 3. С. 191–220. DOI: 10.1070/RC2012v081n03ABEH004290

Благодарности

Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации за предоставленную финансовую поддержку (государственное задание в сфере научной деятельности № FENW-2026-0007, Южный федеральный университет) для получения и исследования каталитических материалов.

Изучение электросинтеза полиэлектролитного комплекса полианилина с редокс-активным полианионом

Пестерева Ю.Н.¹, Потапенков В.В.¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная, д. 7/9

st116692@student.spbu.ru

Композиты на основе проводящих полимеров и полиэлектролитов обладают множеством полезных свойств и находят применение в самых разных сферах науки и технологии. В частности, коммерчески доступный композит PEDOT:PSS (поли(3,4-этилендиокситиофен) : полистиролсульфонат) имеет высокий уровень электропроводности, близкий к уровню металлов, а также превосходную электрохимическую стабильность, но низкую гравиметрическую электрическую емкость [1].

Ранее был изучен комплекс проводящего полимера PEDOT с сульфированным поливинилпирокатехином (SPVC), который является структурным аналогом PEDOT:PSS [2, 3]. Комплекс PEDOT:SPVC обладает значительно большим уровнем теоретической электрической емкости (330 мАч г⁻¹ против 21 мАч г⁻¹ у PEDOT:PSS), что делает его перспективным кандидатом на роль катодного материала в органических аккумуляторах. Тем не менее максимальная практическая емкость PEDOT:SPVC составила лишь 95 мАч г⁻¹, что связано с низким сродством между полимерами: материал был неоднороден, SPVC выделялся в отдельную фазу, обладающую низкой электроактивностью из-за высокого сопротивления самого полимера.

Эту проблему можно решить путем введения SPVC в комплекс с полианилином (PAni), который при определенных условиях существует в виде поликатиона. Согласно первичным результатам, в комплексе PAni:SPVC наблюдается повышенный уровень электроактивности в сравнении с PEDOT:SPVC.

Данная работа будет посвящена изучению методов электросинтеза комплекса PAni:SPVC и исследованию его электрохимических свойств (рис.1).

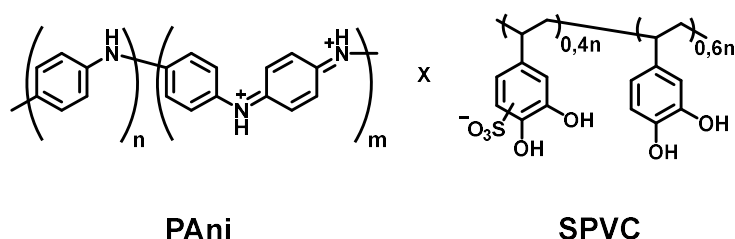


Рисунок 1. Структурная формула полиэлектролитного комплекса PAni:SPVC.

Список литературы

- [1] Gueye M.N., Carella A., Faure-Vincent J., Demadrille R., Simonato J.P. *Prog. Mater. Sci.*, **2020**, 108, 100616. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2019.100616
- [2] Lukyanov D.A., Vereshchagin A.A., Soloviova A.V., Grigorova O.V., Vlasov P.S., Levin O.V. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, 4(5), 5070-5078. DOI: 10.1021/acsaem.1c00639
- [3] Vereshchagin A.A., Potapenko V.V., Vlasov P.S., Lukyanov D.A., Levin O.V. *Nanomaterials*, 2022, 12(11), 1917. DOI: 10.3390/nano12111917

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке СПбГУ проект № 126022017737-2

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ПРОВОДЯЩИХ И РЕДОКС-ПОЛИМЕРОВ

Василий В. Потапенков¹, Юлия Н. Пестерева¹, Дмитрий Д. Князькин¹

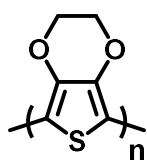
¹ Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

v.potapenkov@spbu.ru

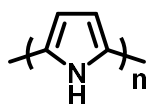
Аккумуляторы на основе органических материалов имеют схожие мощностные характеристики с неорганическими аккумуляторами, но их производство и утилизация потенциально являются более экологичными и дешевыми процессами [1].

Работоспособность органических аккумуляторов обеспечивается электроактивными редокс-полимерами. Редокс-полимеры на основе пирокатехина обладают высоким окислительным потенциалом и большой гравиметрической электрической емкостью, что делает их перспективными объектами исследований [2]. Но, несмотря на свои достоинства, такие полимеры обладают низкой электропроводностью, что значительно понижает уровень их электроактивности. Однако это можно исправить путем включения их в композит с проводящими полимерами [3].

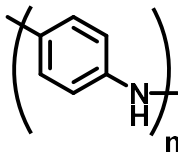
Данная работа будет посвящена синтезу и изучению свойств интерполимерных комплексов на основе сульфированного поливинилпирокатехина (SPVC) и ряда проводящих полимеров (PEDOT, PPy, PAni) (рис. 1). В частности, будут исследованы разные подходы к синтезу комплексов, их влияние на состав и морфологию поверхности, а также влияние природы проводящего полимера на электрохимическое поведение SPVC.



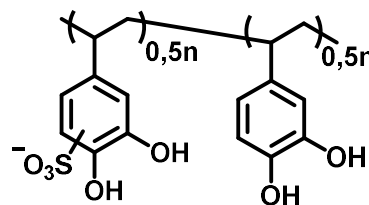
PEDOT



PPy-N



PAni



SPVC

Рисунок 1. Структурные формулы объектов исследования.

Список литературы

- [1] Muench S. et al. Polymer-based organic batteries //Chemical reviews. – 2016. – Т. 116. – №. 16. – С. 9438-9484. DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00070
- [2] Patil N. et al. Bioinspired redox - active catechol - bearing polymers as ultrarobust organic cathodes for lithium storage //Advanced Materials. – 2017. – Т. 29. – №. 40. – С. 1703373. DOI: 10.1002/adma.201703373.
- [3] Lukyanov D. A. et al. Synthesis and electrochemical properties of poly (3, 4-dihydroxystyrene) and its composites with conducting polymers //Synthetic Metals. – 2019. – Т. 256. – С. 116151. DOI: 10.1016/j.synthmet.2019.116151.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке СПбГУ проект № 126022017737-2.

One-Step Synthesis of Mixed Valence Vanadium Oxide/PEDOT Composite for High-Stability Lithium-Ion Battery Cathodes

K. Rashitova¹, F. Volkov¹, O. Osmolovskaya¹, S. Eliseeva¹

¹ St. Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

k.rashitova@spbu.ru

Vanadium pentoxide is a promising cathode material for lithium-ion batteries (LIBs) due to its high theoretical capacity and layered structure. However, its practical application is hindered by low electronic conductivity, slow Li⁺ diffusion, and severe structural degradation during cycling, leading to rapid capacity fade. While combining V₂O₅ with conductive polymers or inducing V⁴⁺ self-doping has shown individual benefits, a simple, fast, and synergistic strategy integrating both modifications remains unexplored.

Here, we report a rapid microwave-assisted hydrothermal synthesis of a V₂O₅/poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) composite. The *in situ* oxidative polymerization of EDOT was performed in the presence of V₂O₅ powder at varying temperatures (140–180°C) and EDOT/V₂O₅ molar ratios (0.25–0.5). The resulting materials were characterized by XRD, SEM, TEM, and XPS. Electrochemical performance as LIB cathodes was evaluated via galvanostatic cycling, cyclic voltammetry, and impedance spectroscopy.

The synthesis induces a controlled, progressive recrystallization of pristine V₂O₅ plates into a layered V₁₀O₂₄·12H₂O structure. This transformation is accompanied by partial reduction of V⁵⁺ to V⁴⁺ (self-doping), generation of oxygen vacancies, and homogeneous incorporation of PEDOT, all tunable by temperature and EDOT concentration.

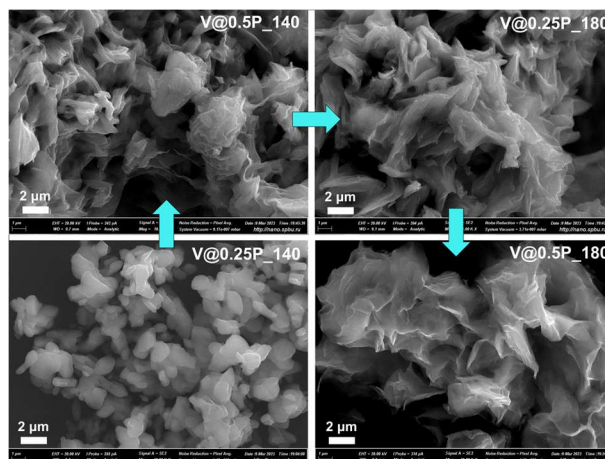


Figure 1. SEM images of the samples obtained (arrows – sample progression by recrystallization progress).

The most transformed composite (EDOT/V₂O₅ = 0.5, 180°C) exhibits a charge capacity of ~185 mAh·g⁻¹ with exceptional cycling stability, achieving 107% capacity retention after 100 cycles at 0.02 A·g⁻¹. In contrast, the unmodified V₂O₅ sample retained only 45.6% of its initial capacity. The superior stability arises from the synergistic effect: the layered V₁₀O₂₄·12H₂O structure enables reversible Li⁺ (de)intercalation, while PEDOT enhances electronic conductivity and buffers volume changes.

This work demonstrates a simple, cheap, and fast one-step strategy that simultaneously achieves V⁴⁺ self-doping and conductive polymer integration. The resulting mixed-valence vanadium oxide/PEDOT composite with a layered morphology offers a promising cathode material for LIBs with significantly enhanced electrochemical stability, addressing key limitations of conventional V₂O₅.

Acknowledgements

The authors thank the St. Petersburg State University for grant No. 125022002749-4. Scientific research was performed at the research park of St. Petersburg State University: Center for X-ray Diffraction Methods, Interdisciplinary Center for Nanotechnology and Centre for Physical Methods of Surface Investigation.

Functionalized Chitosan Mixed-Matrix Membranes with Metal Oxides for Improved Mass Transport in Low-Energy Membrane Operations

Anastasia Stepanova, Anna Kuzminova, Mariia Dmitrenko, Anastasia Penkova

¹ St. Petersburg State University, 7/9 Universitetskaya nab., St. Petersburg 199034, Russia
st113221@student.spbu.ru

The stable operation of modern electrochemical devices and energy storage systems depends directly on the purity of the working media. The presence of ionic impurities, water, and organic contaminants in the reagents leads to rapid degradation of functional components and a decrease in the overall efficiency of energy systems. To ensure the required quality of media, resource-saving separation methods are needed to replace traditional ones, which require significant energy consumption. Membrane technologies address this challenge; however, their widespread adoption requires materials that combine high selectivity with sufficient permeability. Renewable biopolymers, particularly chitosan (CS), are attracting attention due to their availability and broad potential for chemical functionalization, which allows for the control of sorption properties. Nevertheless, CS-based membranes demonstrate limited performance. Improved transport characteristics of the membranes can be achieved by modifying them through the introduction of organic and/or inorganic fillers into the polymer matrix. Thus, in this work, mixed-matrix membranes (MMMs) based on chitosan modified with metal oxides were developed. The effect of the modifier on the transport and structural characteristics of the resulting membranes was studied, and the potential of the materials for intensifying mass transfer and integration into energy-efficient circuits for the purification and recovery of media used in electrochemical and energy systems was evaluated.

Membranes based on chitosan and its composites containing metal oxide nanoparticles were prepared by solution casting followed by solvent removal. To ensure mechanical stability and reduce hydrodynamic resistance, the selective layer was applied to a macroporous substrate. The stability of the polymer matrix in aqueous media was ensured by ionic cross-linking with sodium tripolyphosphate ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, TFP). The transport characteristics of the developed membranes were investigated during pervaporation and nanofiltration separation. Morphology and structure were investigated using physicochemical methods, such as scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), measurement of water contact angles, and study of the degree of swelling.

It has been established that the formation of a thin selective layer on a porous substrate significantly reduces mass transfer resistance, increasing permeability compared to dense membranes. The introduction of oxide nanofillers promotes the ordering of the free volumes of the polymer matrix and the formation of additional transport channels, which leads to an increase in flux while maintaining high selectivity. Ionic crosslinking prevents excessive swelling, ensuring stable membrane performance under high humidity conditions. The obtained data confirm the effectiveness of the proposed approach to composite membrane engineering, which opens up prospects for their application in energy-efficient purification and recovery circuits for electrochemical and energy systems.

Acknowledgement

This research was funded by Russian Science Foundation, grant number 25-79-10102, <https://rscf.ru/project/25-79-10102/>. The experimental work was facilitated by the equipment from the following core facilities at St. Petersburg State University: the Computing Centre; the Centre for Geo-Environmental Research and Modelling (GEOMODEL); the Centre for Innovative Technologies of Composite Nanomaterials; the Interdisciplinary Resource Centre for Nanotechnology; the Magnetic Resonance Research Centre; the Chemical Analysis and Materials Research Centre; the Nanophotonics Centre; the Centre for Optical and Laser Materials Research; the Thermo-gravimetric and Calorimetric Research Centre; the Centre for Physical Methods of Surface Investigation; the Centre for Diagnostics of Functional Materials for Medicine, Pharmacology and Nanoelectronics; the Centre for X-ray Diffraction Studies; and the Cryogenic department.

Особенности катионообменных мембран «Поликон К», формируемых поликонденсационным наполнением волокнистой матрицы

Денис В. Терин^{1,2}, Марина М.Кардаш¹, Тимур А.Тураев¹, Агата Ю.Морозова¹, Никита С. Тронев¹

¹Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Саратов, Россия

²Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, Россия

terinden@mail.ru

Разработка катионообменных мембран с высокими ионообменными и транспортными характеристиками представляет собой одну из актуальных задач современного материаловедения, особенно в контексте создания эффективных сепараторов для литиевых электрохимических систем [1]. Как известно гетерогенные мембрана получаемые горячим прессованием имеют ряд ограничений [2], связанных с неполной совместимостью компонент.

Перспективной альтернативой выступает мембрана «Поликон К», создаваемая методом поликонденсационного наполнения полимерной волокнистой системы, обеспечивающим химическое сшивание между компонентами и формирование монолитной активной фазы. В настоящей работе исследовано влияние поликонденсационного наполнения на морфологию и элементный состав катионообменной мембраны «Поликон К». В качестве армирующей основы использована ткань марки «Кайнол» из новолачных фенолформальдегидных волокон, которые вступают в реакцию замещения в фенильных группах с образованием ионообменной фазы непосредственно в структуре волокна. Пропитывающий состав включал кислотный катализатор и источник сульфогрупп и сшивающий агент. Синтез проводили при 40 °С и 60 °С с последующим отверждением при 100 °С.

Результирующее соотношение ткани к пропитывающей смеси составило 28:72. Морфологию поверхности изучали методом сканирующей электронной микроскопии (TESCAN MIRA II LMU). На СЭМ изображениях наблюдаются однородные волокна с равномерным распределением полимерной матрицы в межволоконном пространстве, что свидетельствует о качественной пропитке и формировании монолитной структуры. Относительный градиентный переход в контактных зонах подтверждает высокую адгезию между компонентами. Экспериментальное значение статической обменной ёмкости составило ~3,2 мг-экв/г [3], что согласуется с литературными и расчетными данными для данного типа материалов.

Полученные данные подтверждают, что поликонденсационное наполнение обеспечивает высокую однородность распределения ионообменных центров и прочную связь активной фазы с носителем. Такая архитектура материала перспективна для создания сепараторов и мембранных электролитов в литиевых электрохимических системах, где требуется сочетание ионной проводимости, механической прочности и устойчивости к окислительно-восстановительным воздействиям. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение транспортных свойств и стабильности в рабочих средах.

Список литературы

- [1] Алентьев А.Ю., Бильдюкевич А.В., Волков А.В., Ярославцев А.Б. Развитие мембранных технологий в России и странах СНГ//Мембраны и мембранные технологии, 2025, том 15, № 5–6, С. 285-298. DOI 10.7868/S2218118025050012.
- [2] Dobryden S. V., Akberova E. M., Mamonov D. R., Bespalova Ya. R., Vasil'eva V. I. Condensed Matter and Interphases. 2024;26(2): 356-361. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12044>
- [3] Влияние ионно-плазменной обработки волокна и наночастиц оксида кремния на пористую структуру анионообменных мембран "Поликон" / Д. В. Терин, М. М. Кардаш, Н. А. Кононенко и др.//Мембраны и мембранные технологии. 2025. Т. 15, № 2. С. 121-129. DOI 10.31857/S2218117225020039

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ в рамках научного проекта № 23-29-00346.

Влияние технологических параметров на проводимость в твердых электролитах системы LAGP

Владислав А. Чернявский¹, Виктор А. Марков¹, Максим Ю. Максимов¹

¹ Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург
vlad.djxdr@gmail.com

Разработка твердотельных литиевых аккумуляторов с электролитами типа NASICON требует оптимизации синтеза и технологических параметров обработки для повышения ионной проводимости. В настоящей работе исследованы закономерности формирования электролита состава $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) и его легированных модификаций.

Применение стадии предварительного низкотемпературного синтеза (Рисунок 1) позволило установить корреляцию между температурой варки стекла и потерей летучих компонентов: снижение температуры с 1450 °С до 1230 °С при сокращении выдержки до 45 мин обеспечивает сохранение стехиометрии и уменьшение содержания непроводящих фаз (GeO_2 , AlPO_4) до уровня <1% [1]. Выявлено, что легирование теллуром (1–5 ат.%) и сурьмой (до 7 ат.%) систематически влияет на кинетику кристаллизации и транспортные свойства: введение Те снижает энергию активации кристаллизации (382 → 358 кДж/моль), что сокращает оптимальное время отжига в 2–3 раза, тогда как допирование Sb^{3+} увеличивает параметры элементарной ячейки и энтропию миграции лития, обеспечивая рост проводимости зерен и границ [2]. Установлено, что гранулометрический состав порошка, получаемый механическим размолотом ($d_{90} \approx 1,7$ мкм), обеспечивает на порядок более высокую проводимость по сравнению с ручным измельчением, что связано с уменьшением сопротивления межзеренных границ. Исследование температурного режима спекания выявило нелинейную зависимость фазового состава от температуры: при 800 °С достигается минимальная пористость (~13%) без образования вторичных фаз, тогда как отклонение в любую сторону приводит к выпадению низкопроводящих примесей. Электрохимические испытания в симметричных ячейках показали, что проводимость оптимизированного LAGP составляет $5,2 \cdot 10^{-4}$ См/см при 25 °С, легирование 5 ат.% теллура повышает её до $7,7 \cdot 10^{-4}$ См/см, а образцы с 7 ат.% сурьмы демонстрируют двукратный рост проводимости границ зерен. Выявлена устойчивая корреляция между снижением содержания непроводящих фаз, увеличением энтропии миграции носителей и улучшением циклической стабильности при повышенных плотностях тока.

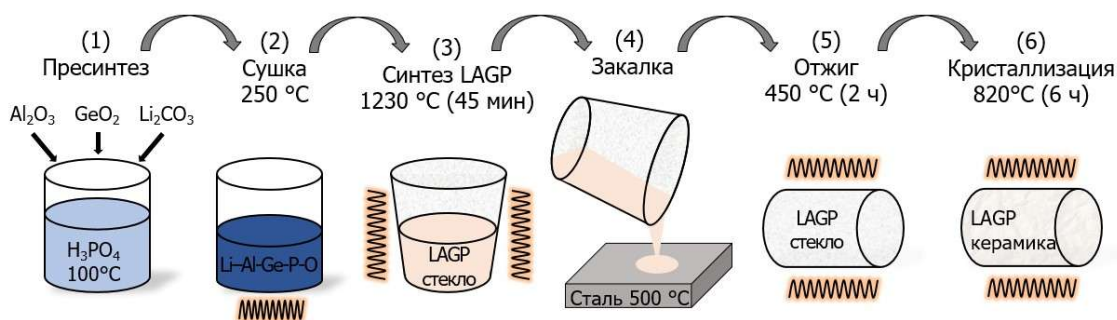


Рисунок 1. Технологическая схема синтеза LAGP со стадией предварительного синтеза.

Список литературы

- [1] Markov V., Vishniakov P., Lebedeva M. et al. Improvement of melt quenching technique of $\text{Li}_{1+x}\text{AlGe}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) solid electrolyte for solid-state batteries // *Materials Today Communications*. 2024. Vol. 39. P. 108919. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2024.108919.
- [2] Lebedeva M., Markov V., Kim A., Chernyavsky V., Olkhovskii D., Vishniakov P., Maximov M. Improvement of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) superionic conductivity via antimony doping // *Ionics*. 2025. Vol. 31, № 1. P. 239–247. DOI: 10.1007/s11581-024-05941-3.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда Грант № 23-13-00134, <https://rscf.ru/en/project/23-13-00134>.

Компьютерный дизайн новых ковалентных органических каркасов на основе CTF-0 для литий-ионных аккумуляторов

А. Шамсиева, О. Недопекин, Д. Таюрский

Казанский федеральный университет, Казань, Россия

aigul-shamsieva@mail.ru

Поиск новых электродных материалов для литий-ионных батарей (ЛИБ) — одно из ключевых направлений современной энергетики [1]. Экспериментальная разработка таких материалов требует больших ресурсов и времени, поэтому компьютерное моделирование становится необходимым инструментом для ускоренной оценки их потенциала.

В данной работе был исследован ковалентный органический каркас CTF-0 (Covalent Triazine Framework) — пористый азотсодержащий полимер, перспективный для использования в качестве как анодного, так и катодного материала для ЛИБ. Базовый CTF-0 был допирован различными атомами (P, F, Si и др.) с целью улучшения ёмкостных характеристик и кинетики переноса лития [2]. Все расчёты электронной структуры, энергии адсорбции лития, барьеров диффузии, механических и термических свойств проводились с использованием программного пакета VASP в рамках теории функционала плотности (DFT).

Результаты показывают, что модернизированный CTF-0 обладает более высокой теоретической удельной ёмкостью по сравнению как с исходным CTF-0, так и с традиционными материалами (в частности, графитом). При этом рассчитанные барьеры диффузии ионов лития остаются достаточно низкими ($< 0,6$ эВ), что указывает на быструю скорость заряда-разряда. Важно отметить, что в ходе моделирования механическая и термическая стабильность структуры сохраняются — модернизированный CTF-0 не проявляет признаков разрушения или необратимой деформации в рабочем диапазоне температур и при максимальной степени литирования.

Таким образом, совокупность полученных расчетных данных свидетельствует о том, что допированный CTF-0 является исключительно перспективным электродным материалом для ЛИБ. Предлагаемый подход открывает широкие возможности рационального конструирования электродов с улучшенными характеристиками для создания батарей нового поколения.

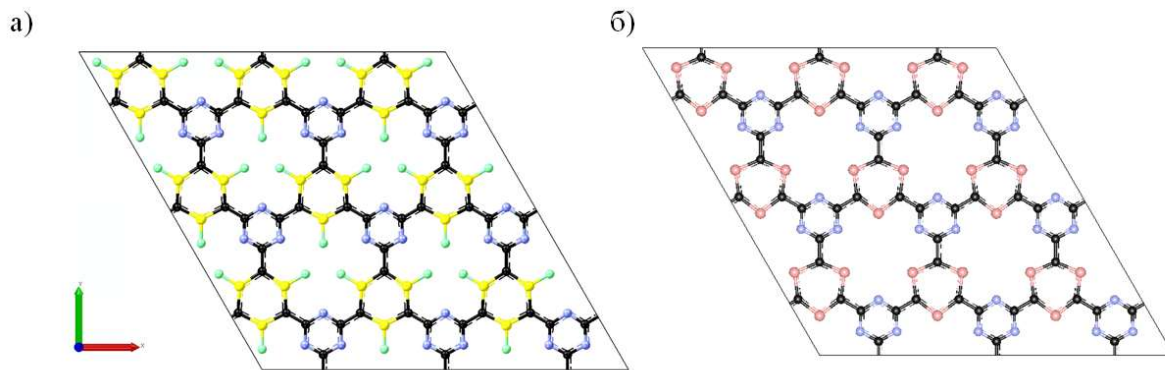


Рисунок 1. а) Ковалентный триазиновый каркас, допированный фтором и кремнием ($F, Si@CTF-0$); б) ковалентный триазиновый каркас, допированный фосфором ($P@CTF-0$).

Список литературы

- [1] Aslam J. Recent developments in covalent triazine frameworks for Lithium-ion and Lithium-sulfur batteries / J. Aslam [et al.] // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2025. – Vol. 340. – P. 103479. – DOI: 10.1016/j.cis.2025.103479.
- [2] Mollart C. Diversity-oriented route to functional covalent triazine frameworks / Mollart C., Sherrett E., Heasman P., Peach M. J. G., Rowling A., Beck L. J., Varley E., Seed D., Trewin A. // *Polymer Chemistry*. – 2026. – Vol. 17. – P. 325-331. – DOI: 10.1039/D5PY00872G.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Казанскому Федеральному Университету за предоставленные вычислительные ресурсы.

Mitigating degradation and transition metal dissolution in high-voltage vanadium-based cathode materials for sodium-ion battery

Semyon Shraer¹, Arseniy Burov¹, Nikolai Zabolotnyi¹, Aleksandra Zybyina², Zoya Bobyleva², Dmitry Aksyonov¹, Evgeny Antipov^{1,2}, Artem Abakumov¹, Stanislav Fedotov¹.

¹ Skolkovo Institute of Science and Technology, 121205 Moscow, Russian Federation

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

Semyon.Shraer@skoltech.ru

The development of high-energy cathode materials is a key research direction for accelerating the competitiveness of sodium-ion batteries (SIBs) with lithium-ion batteries based on lithium iron phosphate and graphite. A recently developed family of compounds with the general formula NaVPO_4X ($\text{X} = \text{F}, \text{O}$), crystallized in the KTiOPO_4 (KTP) structural type, has gained considerable attention due to its exceptionally high theoretical specific energy of $>550 \text{ Wh/kg}$ ($145 \text{ mAh/g} \cdot 4 \text{ V}$) [1,2]. The main drawback limiting the perspective of KTP- NaVPO_4F cathode material is its low cycling stability, caused by the degradation of both crystal structure and surface due to the dissolution of vanadium at elevated potentials ($>4.0 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$). In this study, a single elegant solution representing enhancement of the lattice energy of KTP- NaVPO_4F through elemental composition engineering is proposed for both problems: introducing potassium ion into the alkali metal sublattice induces the "pillar effect," while partially substituting vanadium with aluminum we yield stronger bonds with the anionic sublattice [3].

The purpose of this work is to increase the cyclic stability and reduce vanadium dissolution in KTP- NaVPO_4F and corresponding high-voltage SIB by doping the cathode material with potassium or aluminum.

Single-phase samples in the $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{VPO}_4\text{F}$ ($x < 0.2$) and $\text{NaV}_{1-x}\text{Al}_x\text{PO}_4\text{F}$ ($x < 0.1$) solid solution series were obtained using a previously reported two-step synthesis with some modifications. Analysis of $\text{NaV}_{1-x}\text{Al}_x\text{PO}_4\text{F}$ crystal structure refinement results using the Rietveld method demonstrated shortened average interatomic distances $\text{M}-\text{X}$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Al}$; $\text{X} = \text{O}, \text{F}$), which may be correlated with an increased lattice energy. The study of potassium content evolution from *ex situ* EDX spectra of $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{VPO}_4\text{F}$ electrodes extracted at selected cycles revealed the preservation of potassium in cathode material after 250 cycles when $x \leq 0.15$, which confirms the "pillar effect." The capacity retention for the K 10,15% and Al 5,10% compositions was $\sim 95\%$ after 250 cycles in comparison to $\sim 85\%$ for NaVPO_4F in half-cells vs. sodium metal, which is a significant improvement. Cycling and disassembling of full cells with hard carbon (HC) revealed sodium plating on the HC electrode only after interaction with undoped NaVPO_4F . Dissolution of the HC electrodes and separators removed from the full cells revealed that when introducing 10 mol% of Al, the concentration of vanadium decreases by 2.6 times, and for the case of 15 mol% of K – by 1.6 times, based on ICP-OES data analysis. The obtained EDX spectra measured from *ex situ* HC electrodes after 100 cycles confirmed the tendencies at a qualitative level. The proposed modification was translated to a level of 4V-SIB prototype with a capacity of 1.1 Ah and practical specific energy 104 Wh/kg based on the most promising cathode material $\text{NaV}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{PO}_4\text{F}$ paired with HC. The prototype tests have demonstrated capacity retention of 97% after 100 cycles at a charge/discharge rate 1C with average coulombic efficiency of 100.0(1)% as well as $>50\%$ of specific capacity retention at 3C charge/discharge rate, securing a compelling proof of practical feasibility.

References

- [1] S. Shraer et al. Development of vanadium-based polyanion positive electrode active materials for high-voltage sodium-based batteries // Nat. Commun. 2022. 13. 4097. DOI: 10.1038/s41467-022-31768-5.
- [1] S. Shraer et al. Designing a 3D framework NaVOPO_4 as a high-power, low-strain and long-life positive electrode material for Na-ion batteries // Energy Storage Mater. 2024. 68. 103358. DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103358.
- [2] S. Shraer, et al. Engineering chemical composition of KTiOPO_4 -type NaVPO_4F towards ultra-high energy and long-life sodium-ion batteries // Chem. Eng. J. 2026. 537. 176562. DOI: 10.1016/j.cej.2026.176562.

Acknowledgements

This work is supported by Russian Science Foundation (grant № 26-73-10256).

Deep Eutectic Electrolyte for Wide-Temperature Lithium Metal Batteries

Jianxin Wang¹, Han Zhang¹, Bo Wang¹

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology Harbin 150001, China
speaker_22b925031@stu.hit.edu.com

Lithium metal batteries (LMBs) are promising next-generation high-energy-density energy storage devices, yet their practical deployment is severely hindered by poor electrolyte-electrode compatibility, severe side reactions, and inferior operational safety of conventional electrolytes. Traditional deep eutectic electrolytes (DEEs) also suffer from low reduction stability, aggravated high-voltage side reactions, and poor high-temperature cycling performance, restricting the comprehensive performance of LMBs. This work summarizes two innovative DEE design strategies to address the above bottlenecks. One study develops a dimethylmalononitrile (DMMN)-based polymer DEE. Benefiting from the N-Li coordination and hydrogen bonding between DMMN and TFSI, LiTFSI is effectively dissociated. Unlike traditional succinonitrile-based DEEs, DMMN without active α -hydrogen exhibits superior reduction stability toward Li metal. The optimized composite electrolyte delivers a high ionic conductivity of 0.67 mS cm, a wide electrochemical window of 5.0 V, and non-flammability. Assembled Li||LFP and Li||NCM811 batteries achieve excellent rate capability and long-cycle stability under high-voltage conditions. The other work proposes a weakly solvating DEE using tetrahydropyran (THP) with an ultrahigh LiTFSI/solvent molar ratio of 1:1.7. The weak solvation effect of THP reconstructs anion-dominated solvation structures, eliminates free solvents, and fundamentally inhibits transition metal dissolution and electrolyte corrosion. The optimized THP-based DEE presents an ultra-wide window of 5.3 V and induces the formation of robust LiF-rich interfacial films. The Li||LiMnO cells maintain a capacity retention of 96.02% after 600 cycles at room temperature and 91.72% after 120 cycles at 55 °C, showing outstanding high-temperature adaptability. In conclusion, rational molecular regulation and solvation structure optimization endow functional DEEs with excellent safety and interfacial stability. Future researches will focus on developing low-viscosity, high-lithium-transfer-number DEEs with universal electrode compatibility, exploring scalable and low-cost formulas, and promoting their applications in high-performance LMBs under extreme working conditions.

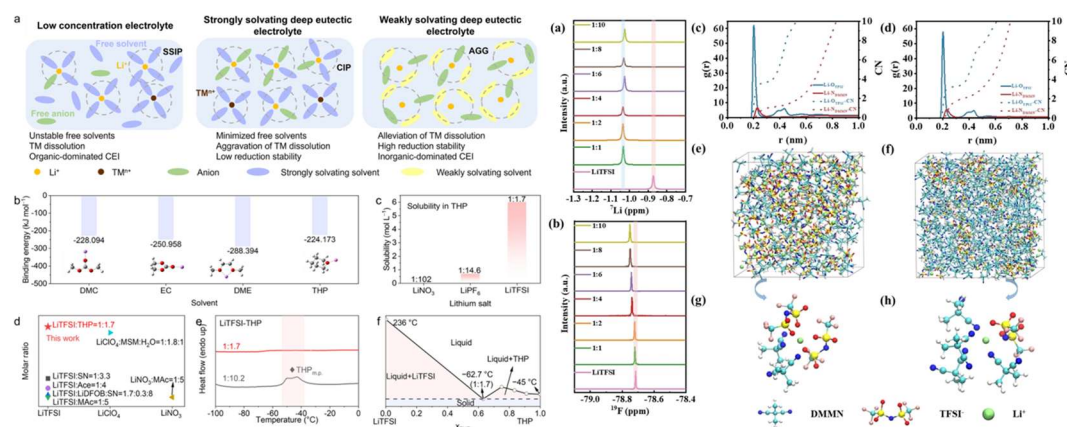


Figure 1. Design principles of the deep eutectic electrolyte. Revealing the solvation structure of the DEE.

References

- [1] Y. Yang, Q. Li, H. Li, J. Ruan, F. Wang, Z. Li, J. Yang, J. Zhang, U. Çağlayan, D. Sun, F. Fang, M. Kunduraci, F. Wang, Weakly Solvating Cyclic Ether-Based Deep Eutectic Electrolytes for Stable High-Temperature Lithium Metal Batteries // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2025, 64, e202419653. Doi: 10.1002/anie.202419653.
- [2] L. Zhao, A. Xu, Y. Cheng, H. Xu, L. Xu, L. Mai, A Highly Stable and Non-Flammable Deep Eutectic Electrolyte for High-Performance Lithium Metal Batteries // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2024, 63, e202411224. Doi: 10.1002/anie.202411224.

Acknowledgements

Acknowledge funding agencies and research assistance (the National Natural Science Foundation of China (No. 22479035 and 92572109).

Magnesium/Bromine Co-doping of Lithium Vanadium Phosphate Cathodes for Enhanced Stability and Low-Temperature Performance

Xinying Xu¹, Shuting Sun^{1,2}, Wei Zhang^{1,3}, Yan Chen³, Yanjiang Zhang^{1,3}, Yiran Yang¹, Changsong Dai¹

¹ State Key Laboratory of Space Power-Sources, MOE Engineering Research Center for Electrochemical Energy Storage and Carbon Neutrality in Cold Regions, School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, People's Republic of China

² School of New Energy, Ningbo University of Technology, Ningbo 315211, People's Republic of China

³ YiChun Gotion Battery Co., Ltd., Yi Chun 336000, People's Republic of China

807145838@qq.com

A novel Mg^{2+} and Br^- co-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ material (LVMPBr/C) is designed and synthesized via a solid-state reaction. Systematic structural characterizations, including X-ray diffraction, Rietveld refinement, and ^{31}P solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy, demonstrate that Mg^{2+} and Br^- ions successfully occupy the V^{3+} (16c) and O^{2-} (32e) crystallographic sites, respectively, leading to expanded unit-cell volume and elongated Li–O bond lengths. X-ray photoelectron spectroscopy further confirms the incorporation of Mg and Br with their anticipated valence states. Benefiting from the synergistic effects of cationic/anionic co-doping, the as-prepared LVMPBr/C cathode delivers a remarkable reversible capacity of 122.7 mAh g^{-1} at 0.5 C with significantly enhanced rate capability and Li^+ diffusion kinetics. Notably, the material exhibits exceptional low-temperature tolerance, retaining 85.0% of its room-temperature capacity (107.9 mAh g^{-1}) at -20°C . The substantially improved electrochemical performance is attributed to the enlarged Li^+ migration channels, reduced charge transfer resistance, and enhanced electronic conductivity originating from the optimized crystal structure. This work highlights the efficacy of dual-site co-doping engineering in developing high-performance polyanionic cathode materials for advanced energy storage applications.

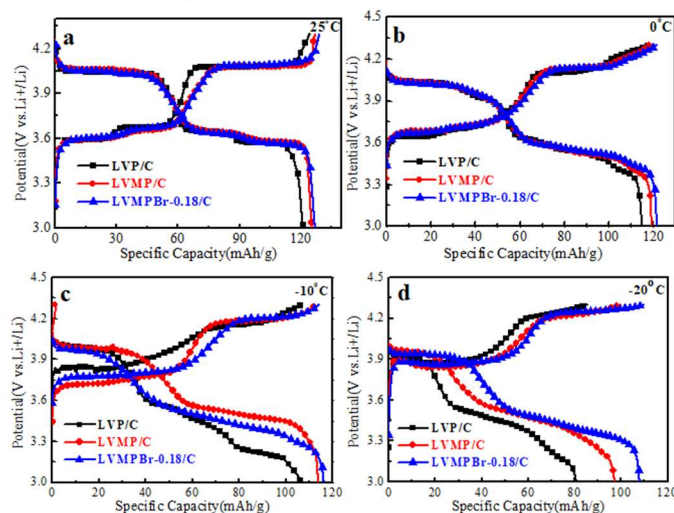


Figure 1. The initial charge/discharge curves of LVP/C, LVMP/C, and LVMPBr-0.18/C

References

- [1] Parra D, Swierczynski M, Stroe D I, et al. An Interdisciplinary Review of Energy Storage for Communities: Challenges and Perspectives[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017, 79(79): 730-749.
- [2] Goodenough J B, Kim Y. Challenges for Rechargeable Li Batteries[J]. Chemistry of Materials. 2010, 22(3): 587-603.
- [3] Li W, Song B, Manthiram A. High-voltage positive electrode materials for lithium-ion batteries[J]. Chemical Society Reviews. 2017, 46(10).
- [4] Bazzi K. Nanostructured Lithium Ion Phosphate as Cathode Material for Lithium-ion Batteries[M]. Wayne State University, Physics and Astronomy. 2014, 1-144.
- [5] Martinez-Laserna E, Gandiaga I, Sarasketa-Zabala E, et al. Battery second life: Hype, hope or reality? A critical review of the state of the art[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 93(OCT.):701-718.
- [6] Zheng F, Kotobuki M, Song S, et al. Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2018, 389(JUN.15):198-213.
- [7] Padhi, A. K. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(4):1188-1194.
- [8] Patoux S, Wurm C, Morcrette M, et al. A Comparative Structural and Electrochemical Study of Monoclinic $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [J]. Journal of Power Sources. 2003, 119(2): 278-284.
- [9] Rui X, Yan Q, Skyllas-Kazacos M, et al. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials for lithium-ion batteries: A review[J]. Journal of power sources, 2014.
- [10] Howard W F, Spotnitz R M. Theoretical Evaluation of High-energy Lithium Metal Phosphate Cathode Materials in Li-ion Batteries[J]. Journal of Power Sources. 2007, 165(2): 887-891.

Acknowledgements

This work was supported by the Major Science and Technology R&D Special Project in Jiangxi Province (104Ah high specific energy and fast charging function lithium-ion battery system development and application project 20233AAE02009).

Deep Eutectic Solvent-Assisted Laser-Induced Deposition of Iron-MXene Composite Electrodes for Durable Alkaline Hydrogen Evolution

Saihe Yang, Maria V. Kaneva, Alexandra S. Levshakova, Evgeniya M. Khairullina, Alina A. Manshina

¹ Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

st124095@student.spbu.ru

Hydrogen production by alkaline water electrolysis is promising for sustainable energy conversion, yet the hydrogen evolution reaction remains limited by sluggish charge transfer, insufficient utilization of active sites, and inadequate electrode stability under continuous gas evolution [1,2]. Here, we report a deep eutectic solvent-assisted laser-induced deposition strategy [3] for the direct fabrication of Fe and Fe+MXene composite electrodes on carbon paper for alkaline hydrogen evolution.

A precursor solution based on choline chloride and tartaric acid was used as the deep eutectic solvent, with $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as the Fe source and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene introduced to form the composite precursor. After coating and drying, the precursor layer was converted in situ by scanning with a 455 nm laser. The deposition process showed good reproducibility. Compared with Fe alone, the Fe+MXene electrode exhibited more uniform surface coverage and improved hydrogen-evolution performance. The composite electrode delivered lower overpotentials over the tested current-density range and a reduced Tafel slope from 166 to 156 mV dec⁻¹. It also showed a substantially higher double-layer capacitance, increasing from 25.64 to 60.16 mF/cm², together with lower resistance values. In addition, the Fe+MXene electrode maintained more stable responses during 6 h potentiostatic and galvanostatic tests and showed nearly unchanged cyclic voltammetry features after 1000 cycles.

These results demonstrate that deep eutectic solvent-enabled laser-induced deposition provides a practical route to robust Fe-based electrodes, while MXene incorporation improves charge transport, active-site accessibility, and operational stability. This approach offers a scalable and low-cost strategy for durable alkaline hydrogen-evolution electrodes.

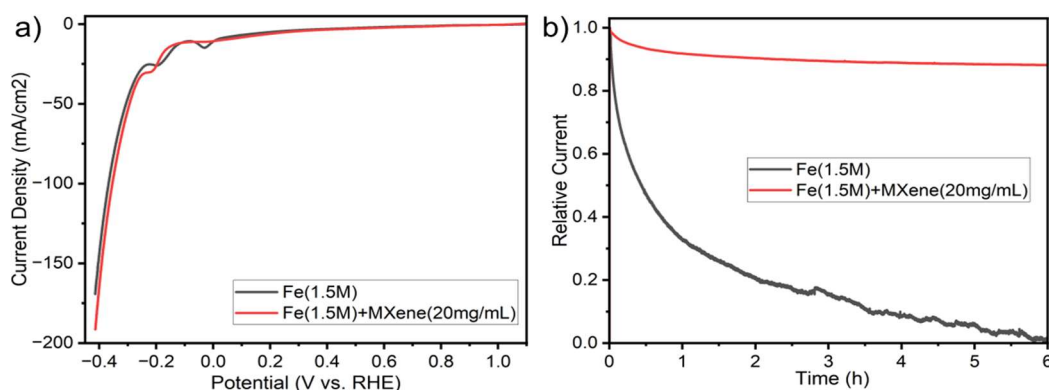


Figure 1. HER activity (a) and durability (b) of Fe and Fe+MXene electrodes prepared by deep eutectic solvent-assisted laser-induced deposition in alkaline electrolyte.

References

- [1] Mahmood N., Yao Y., Zhang J. W., Pan L., Zhang X., Zou J. J. Electrocatalysts for Hydrogen Evolution in Alkaline Electrolytes: Mechanisms, Challenges, and Prospective Solutions // *Adv. Sci.* 2018. Vol. 5, No. 2. Art. 1700464. DOI: 10.1002/advs.201700464.
- [2] Bai S., Yang M., Jiang J., He X., Zou J., Xiong Z., Liao G., Liu S. Recent advances of MXenes as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction // *npj 2D Mater. Appl.* 2021. Vol. 5, No. 1. DOI: 10.1038/s41699-021-00259-4.
- [3] Shishov A., Gordeychuk D., Logunov L., Levshakova A., Andrusenko E., Chernyshov I., Danilova E., Panov M., Khairullina E., Tumkin I. Laser-induced deposition of copper from deep eutectic solvents: optimization of chemical and physical parameters // *New J. Chem.* 2021. Vol. 45, No. 46. P. 21896-21904. DOI: 10.1039/D1NJ04158D.

Acknowledgements

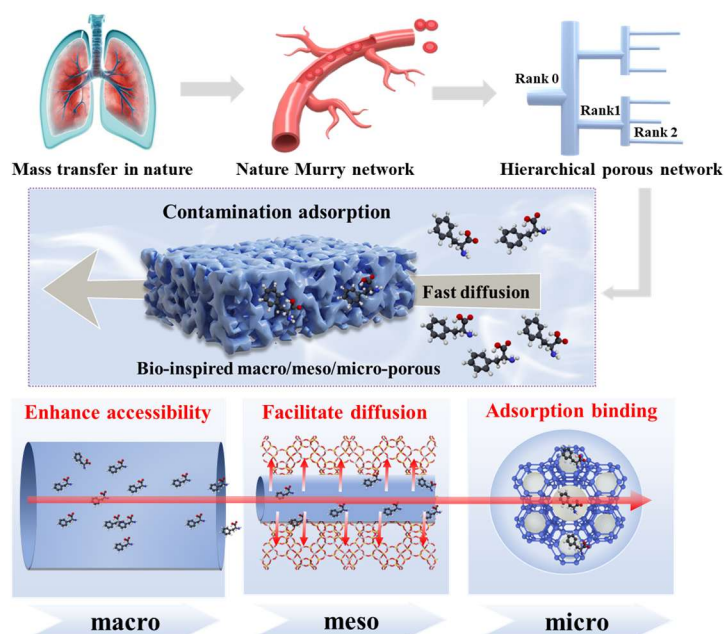
Funding support of StP uni grant JSF HUST 2024 No. 121071069

Design and Preparation of Molecular Adsorption Thermal Control Coating

Yan Zhou¹, Huiyang Zhao¹, Yang Li¹, Xiaohong Wu¹

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, China
22B925072@stu.hit.edu.cn

Organic molecular contamination is a critical issue affecting the operational reliability and service life of chemical power sources under complex service conditions. Zeolite-based molecular adsorption coatings offer a promising solution due to their customizable and scalable nature. However, the inherent microporous structure of zeolites restricts mass transfer and the diffusion of contaminant molecules, thereby substantially limiting the overall adsorption capacity. In this study, we propose an ultrasound-assisted etching process to engineer hierarchical 13X zeolites, successfully increasing the mesopore volume from $0.0035 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ to $0.1038 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. A zeolite coating with a hierarchical, interconnected macro-/meso-/microporous structure was constructed using a room-temperature spray-coating technique to enhance molecular contamination adsorption. The resulting coating exhibits a high specific surface area ($362.28 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), enhanced mechanical strength, and superior vacuum adsorption capacity ($266.7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$). Furthermore, the coating maintains strong binding under vacuum heating conditions without desorption, effectively preventing molecular re-contamination. The adsorption mechanism was elucidated through Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulations and Density Functional Theory (DFT) calculations. Within the hierarchical system, macropores improve accessibility by shortening diffusion paths, mesopores serve as intermediate channels to mitigate diffusion resistance and provide supplementary sites, while micropores act as the primary high-affinity domains for contaminant molecules. These multi-scale pores synergistically maximize adsorption efficiency. This work provides a practical and scalable approach to developing functional protective coatings for chemical power sources, which helps improve operational safety, reliability and long-term stability in practical engineering applications.



Figure/Scheme 1. Design diagram of molecular adsorption thermal control coating.

References

- [1] Zhou Y, Zhao H, Qin L, et al. Constructing bio-inspired interconnected macro/meso/micro-porous zeolite coating via molecular soldering strategy for organic contamination adsorption[J]. Separation and Purification Technology, 2025: 135381.

Acknowledgements

This work was supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2022YFB3806300).

ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ

POSTER PRESENTATIONS

Получение свободностоящих электродов на основе LiFePO_4 и углеродных нанотрубок из водных дисперсий

Артём А. Ашарчук¹, Владимир Г. Сергеев¹, Александр В. Бабкин¹

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

asharchuk.artem@mail.ru

Одним из подходов к повышению удельной емкости литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) является исключение электрохимически неактивных компонентов. Перспективный путь развития ЛИА — отказ от металлического токосъемника и разработка свободностоящих электродов [1]. Целью настоящей работы являлась разработка методики получения свободностоящих электродов на основе литий-железо-фосфата (LiFePO_4 , LFP) с высоким содержанием активного материала методом вакуумной фильтрации водной суспензии.

Методика включала приготовление устойчивой дисперсии одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в водном растворе карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), последующую контролируемую коагуляцию и фильтрацию. Оптимальная концентрация компонентов в дисперсии составила 1 мг/мл для ОУНТ и 2 мг/мл для КМЦ. Коагуляцию проводили обработкой суспензии растворами осадителей в изопропанолу; были исследованы два типа агентов: FeCl_3 ($5 \cdot 10^{-3}$ М) и LiNO_3 (0,35 М).

Установлено, что присутствие FeCl_3 при осаждении дисперсии вызывает существенное падение емкости LFP и рост поляризации при высоких плотностях тока. В отличие от этого, LiNO_3 не оказывал заметного негативного влияния на электрохимические характеристики LFP. Изготовлены электроды с содержанием ОУНТ 1, 2 и 4% масс. Несмотря на значительное превышение порога перколяции [2], увеличение доли проводящей добавки не приводило к значимому росту емкости или снижению поляризации. Данный результат свидетельствует о том, что основное ограничение накладывает не электронная проводимость положительного электрода, а количество связующего: избыток КМЦ блокирует поверхность активного материала, затрудняя ионный транспорт. Варьированием состава и методики получения изготовлены электроды с разрядной емкостью $150 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при токе 1С (содержанием активного материала до 97% масс. и загрузкой $15\text{--}20 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Таким образом, разработана и апробирована методика получения свободностоящих катодов методом вакуумной фильтрации водной дисперсии. Показано, что природа коагулянта существенно влияет на электрохимические характеристики: FeCl_3 ингибирует работу LFP, тогда как LiNO_3 не оказывает негативного эффекта. Установлено, что в системе LFP/КМЦ/ОУНТ ключевым фактором, ограничивающим мощностные свойства электрода, является содержание связующего. Предложенный подход может быть перспективен для создания высокеемких ЛИА.

Список литературы

- [1] M. Guo, et al. Preparation of Tough, Binder-Free, and Self-Supporting LiFePO_4 Cathode by Using Mono-Dispersed Ultra-Long Single-Walled Carbon Nanotubes for High-Rate Performance Li-Ion Battery // Adv. Sci. 2023. Т. 10, № 13. С. 2207355. DOI: 10.1002/advs.202207355.
- [2] Predtechenskiy M. R. et al. New Perspectives in SWCNT Applications: Tuball SWCNTs. Part 2. New Composite Materials through Augmentation with Tuball // Carbon Trends. 2022. Т. 8. С. 100176. DOI: 10.1016/j.cartre.2022.100176.

Спрей-синтез LiCoO_2

Виктория В. Балдина^{1,2}, Виктория Г. Архипова², Ксения В. Нефедова²,

Виктор Д. Журавлев², Ольга В. Бушкова²

¹ Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

² Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

vika.baldina03@mail.ru

Производство ЛИА (литий-ионных аккумуляторов) достигло 36,7 млрд в 2019 году, а к 2027 году ожидаемый спрос оценивается примерно в 129,3 млрд [1]. Несмотря на дефицитность и токсичность кобальта, а также такие недостатки, как относительно короткий срок службы, низкая термостабильность и ограниченная нагрузочная способность, применение ЛИА с катодами из оксида лития-кобальта в 2017 году составляло около 30 % рынка. LCO (LiCoO_2) является удобным модельным объектом для оценки перспективности новых технологий производства катодных материалов. Среди различных методов производства NMC ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$) в научных статьях и, надо полагать, в промышленности доминирует гидротермальный метод синтеза. Методы синтеза в реакциях горения и спрей-пиролиза в публикациях занимают 5,1 и 2,3 % соответственно [1].

Настоящее исследование выполнено для оценки перспектив использования спрей-пиролиза [2] суспензии кобальта углекислого основного водного в качестве прекурсора для синтеза LCO. Раствор с пульпой промышленного реактива (ГОСТ 5407-78 чистый, $\text{CoCO}_3 \cdot x\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$) распыляли при температуре 220 °C в распылительной сушилке BIORUS-8000 с добавлением желатина в качестве связующего. Полученный прекурсор пропитывали стехиометрическим раствором нитрата лития, сушили и подвергали двухстадийному отжигу в муфельной печи при температурах 750 и 930 °C с промежуточным измельчением. Аттестация прекурсоров и LCO проведена методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, седиментационного анализа, также была определена удельная поверхность по методу Брунауэра-Эммета-Теллера. Гальваностатическое циклирование заряда/разряда электрохимических ячеек проводили в диапазоне напряжений 2,7–4,3 В относительно Li/Li^+ при различных скоростях циклирования 0,1C–0,5C с использованием многоканального потенциостата P-20X80 (Elins, Россия).

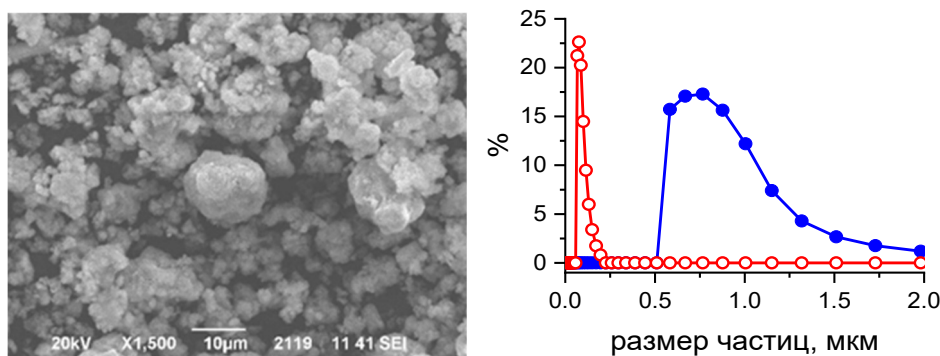


Рисунок 1. Микрофотографии порошка кобальта углекислого после распыления (слева) и седиментационный анализ до (реактив) и после распыления (справа).

Список литературы

- [1] Monu Malik, Ka Ho Chan, Gisele Azimi. Review on the synthesis of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC) cathodes for lithium-ion batteries // *Materials Today Energy*. 2022. Т. 28. С. 101066. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.101066>.
- [2] Guiyan Zang, Jianan Zhang, Siqi Xu, Yangchuan Xing. Techno-economic analysis of cathode material production using flame-assisted spray pyrolysis // *Energy*. 2021. Т. 218. С. 119504. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119504>.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (№ 26-19-00999).

Термическое поведение катодов на основе обогащенных литием оксидов при различных потенциалах заряда.

Тамара В.Баранова¹, Елена В.Махонина², Анна Е.Медведева²

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия
Москва, Россия

vv.tomma@yandex.ru

Катодные материалы литий ионного аккумулятора на основе обогащенных литием оксидов переходных металлов обладают высокими значениями удельной разрядной емкости, рабочего напряжения и итоговой энергоемкости, что делает их перспективными кандидатами для практического применения. Коммерциализации Li-rich оксидов препятствуют присущие им недостатки— быстрое падение напряжения и разрядной емкости из-за структурной деградации в процессе циклирования, которые на данный момент не преодолены. К тому же сложность структуры, возможная вариативность ее в зависимости от состава затрудняют прогнозирование электрохимического поведения материала, что препятствует разработке универсальных рекомендаций стабилизации подобных оксидов. В настоящее время научный поиск сместился в сторону подбора оптимальных составов Li-rich оксидов, отвечающих определенным нишевым требованиям, а также способам стабилизации структур этих составов. Использование катодных материалов в широко распространенных ЛИА накладывает жесткие требования к термической безопасности материала, поэтому исследование их термической стабильности в заряженном состоянии – обязательное условие при испытании синтезированных материалов.

Объектами исследования выступали Li-rich оксиды, описываемые формулой $0.35\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.65\text{LiMO}_2$ с варьируемым катионным составом слоистого компонента LiMO_2 на основе никеля, марганца, кобальта (NMCxyz). Были изучены составы с соотношением металлов NMC111, NMC451, а также бескобальтовые оксиды NM55 и NM64. Термическую стабильность образцов, заряженных до потенциалов 4.3 В и 4.7 В, исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе ShimadzuDSC-60. Измерения проводили в герметичных алюминиевых тиглях в атмосфере аргона в температурном интервале 25–600 °С при скорости нагрева 5°/мин.

Целью данной работы было исследование влияния конечного потенциала заряда (4.3 В и 4.7 В) на термическое поведения Li-rich оксидов, а также установление взаимосвязи между соотношением переходных металлов в компоненте LiMO_2 и температурой начала структурной деградации.

Для всех исследованных составов зафиксировано закономерное снижение температуры экзотермического пика при переходе от 4.3 В к 4.7 В. Данный эффект обусловлен тем, что при высоком потенциале (4.7 В) происходит активация компонента Li_2MnO_3 , сопровождающаяся извлечением лития из слоя переходных металлов и образованием избыточных вакансий. Формирование термодинамически нестабильной структуры и появление активных форм кислорода в кристаллической решетке значительно снижают энергетический барьер ее трансформации, приводя к ускоренной деградации материала при нагреве.

Лучшую термическую стабильность при потенциале заряда 4.7 В (меньшую величину теплового эффекта и большую температуру его начала) показал материал на основе NMC111, меньшую термическую стабильность демонстрировал бескобальтовый образец NM55.

Список литературы

- [1] Boulineau A., Croguennec L., Delmas C., Weill F., Structure of Li_2MnO_3 with different degrees of defects // Solid State Ionics. 2010. V. 180, P. 1651–1659. DOI: 10.1016/j.ssi.2009.10.020.
- [2] Muhammad S., et Deciphering the thermal behavior of lithium rich cathode material by in situ X-ray diffraction technique// JPS. 2015. V. 285, P. 156–160. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.03.054.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

Перенос заряда в полимерных плёнках PEDOT/гидрохинон в электролите типа «вода-в-соли»: влияние соотношения компонентов сополимера

Софья Ф. Валова, Алексей И. Волков

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

st117551@student.spbu.ru

Сополимеры политиофена с хинонами рассматриваются как перспективные органические электродные материалы для систем накопления энергии благодаря сочетанию высокой электронной проводимости политиофеновой матрицы с высокой удельной ёмкостью хиноновых фрагментов [1].

Разработка безопасных водных металл-ионных аккумуляторов с органическими электродными материалами является актуальным направлением исследований, но ограничена узким окном электрохимической стабильности воды (~1.23 В). Применение сверхконцентрированных электролитов типа «вода-в-соли» подавляет процессы выделения кислорода и водорода за счёт связывания молекул воды в координационной сфере ионов соли. Снижение активности свободной воды расширяет окно электрохимической стабильности до 3 В [2].

В работе исследуются процессы переноса заряда и электрохимическое поведение плёнок сополимера поли(3,4-этилендиокситиофен-со-гидрохинон) (PEDOT/HQ) с мольными соотношениями мономеров EDOT:HQ = 1:2, 1:1 и 2:1 в 21 моль/кг бис(трифторметансульфонил)имида лития (LiTFSI) — типичном представителе электролитов типа «вода-в-соли». Плёнки получены методом электрохимической сополимеризации. Варьирование состава позволяет направленно изменять соотношение проводящего и редокс-активного компонентов и, как следствие, вкладом различных механизмов переноса заряда.

Сополимер демонстрирует стабильное электрохимическое поведение в диапазоне потенциалов –1.2 В до 0.8 В (отн. Ag/AgCl), достигая рабочего окна 2.0 В, что существенно превышает предел стабильности разбавленных водных электролитов. Материал демонстрирует высокую стабильность при циклировании — за 100 циклов перезарядки материал сохраняет 97.9% от исходного значения. Потенциал окисления хиноновых фрагментов составляет –0.1 В (отн. Ag/AgCl), что согласуется с литературными данными [3]: при компенсации заряда ионами Li⁺ потенциал смещён в катодную область относительно кислых сред, где компенсацию заряда обеспечивают протоны. Для характеристики переноса заряда в сополимерах различного состава применяется комплекс методов: *operando* измерения электропроводности на гребенчатых электродах, *operando* УФ-Вид-спектроскопия для изучения изменений электронной структуры при допировании, а также характеристика плёнок после циклирования методами РФЭС и СЭМ. Дополнительно проводится методическая апробация электрохимической кварцевой микрогравиметрии применительно к данной системе.

Список литературы

- [1] A. I. Volkov, A. S. Konev, E. V. Alekseeva, O. V. Levin / Direct electrochemical co-polymerization of EDOT and hydroquinone // J. Mater. Chem. A. — 2025. — DOI: 10.1039/D4TA07307J.
- [2] K. Oka, C. Strietzel, R. Emanuelsson, H. Nishide, K. Oyaizu, M. Strømme, M. Sjödín / Characterization of PEDOT-Quinone conducting redox polymers in water-in-salt electrolytes for safe and high-energy Li-ion batteries // Electrochem. Commun. — 2021. — DOI: 10.1016/j.elecom.2019.106489
- [3] H. Senoh, M. Yao, H. Sakaebe, K. Yasuda, Z. Siroma / A two-compartment cell for using soluble benzoquinone derivatives as active materials in lithium secondary batteries // Electrochim. Acta. — 2011. — DOI: 10.1016/j.electacta.2011.08.115

Благодарности

Авторы выражают благодарность Российскому научному фонду (грант №24-73-00160) за поддержку исследования.

Hierarchical Porous Inorganic Passive Thermal-Regulation Coating for Reliable Operation of Energy Storage Systems

Speaker Baiqi Gao¹, Xin Jia¹, Xiaohong Wu¹

¹ Harbin Institute of Technology, Harbin, China

22b925075@stu.hit.edu.cn

The large-scale deployment of electrochemical energy storage systems has introduced new challenges associated with long-term exposure to solar irradiation, day–night temperature fluctuations, and environmental thermal loads [1–3]. Excessive heat accumulation can accelerate material degradation and reduce operational reliability, while rapid heat loss under cold conditions may impair system performance and efficiency. Therefore, passive thermal-management materials capable of simultaneously providing cooling, thermal insulation, and temperature regulation across a wide temperature range are highly desirable for improving the reliability and service life of energy storage systems [2–4].

In this work, a hierarchical porous inorganic thermal-regulation coating was developed through a spray-induced particle transport strategy. Lithium hydroxide was introduced into a silicate binder system to tailor the local chemical environment and promote the formation of silicate oligomers, consistent with alkali-activated silicate network evolution mechanisms [5]. During film formation, particle migration and capillary-driven self-assembly generated a hierarchical porous architecture containing both nano- and microscale pores, similar to multiscale porous structures used in radiative cooling and thermal insulation systems [3,6].

By tailoring the pore-size distribution to match the high-energy regions of the solar spectrum, enhanced scattering in the visible and near-infrared wavelength ranges was achieved, in agreement with photon scattering engineering principles for solar-reflective materials [6]. In addition, the porous structure introduced extra thermal resistance, resulting in reduced thermal conductivity, which not only suppresses heat accumulation under high-temperature conditions but also slows heat dissipation under low-temperature environments, thereby enabling thermal buffering across varying thermal conditions.

The coating exhibited a solar reflectance of 89.5% over 0.2–2.5 μm , an equilibrium temperature of 227.5 K under AM0 solar illumination, and a net radiative cooling power of 86.9 W m^{-2} at 300 K, comparable to state-of-the-art radiative cooling materials [4,6]. Compared with a commercial inorganic white coating, the surface temperature was reduced by approximately 4 °C. Furthermore, the hierarchical porous structure effectively slowed heat transfer, helping to mitigate temperature fluctuations induced by environmental thermal loads, similar to aerogel-based thermal insulation systems [7].

Overall, the proposed coating integrates high solar reflectance, radiative cooling, low thermal conductivity, and thermal-buffering functions within a single inorganic system, providing a promising strategy for thermal regulation of battery enclosures, energy-storage facilities, and outdoor energy infrastructures under dynamic environmental conditions.

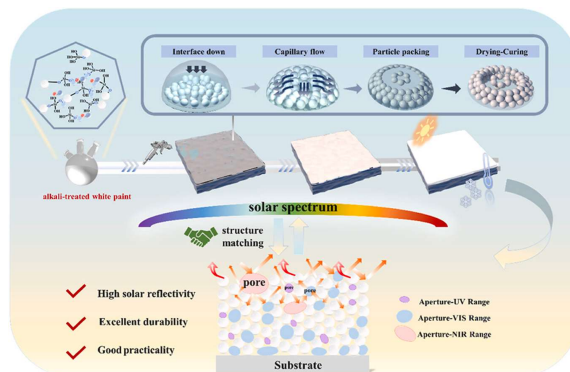


Figure 1. Structure and concept of the hierarchical porous inorganic white paint.

References

- [1] Bandhauer T. M., Garimella S., Fuller T. F. A Critical Review of Thermal Issues in Lithium-Ion Batteries // Journal of The Electrochemical Society. 2011. Vol. 158, No. 3. P. R1–R25. DOI: 10.1149/1.3515880
- [2] Waldmann T., Wohlfahrt-Mehrens M., Hogg B.-I. Temperature Dependent Ageing Mechanisms in Lithium-Ion Batteries // Journal of Power Sources. 2014. Vol. 262. P. 129–135. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.112
- [3] Wang Q., Jiang B., Li B., Yan Y. A Review on Battery Thermal Management and Safety Strategies // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2011. Vol. 36. P. 152–165. DOI: 10.1016/j.rser.2011.07.096
- [4] Raman A. P., Anoma M. A., Zhu L., Rephaeli E., Fan S. Passive Radiative Cooling below Ambient Air Temperature under Direct Sunlight // Nature. 2014. Vol. 515, No. 7528. P. 540–544. DOI: 10.1038/nature13883
- [5] Provis J. L., van Deventer J. S. J. Alkali-Activated Materials and Silicate Network Formation Mechanisms // Cement and Concrete Research. 2014. Vol. 64. P. 35–50. DOI: 10.1016/j.cemconres.2014.06.001
- [6] Zhai Y., Ma Y., David S. N., et al. Scalable-Manufactured Randomized Glass-Polymer Hybrid Metamaterial for Daytime Radiative Cooling // Science. 2017. Vol. 355, No. 6329. P. 1062–1066. DOI: 10.1126/science.aai7899
- [7] Xu X., Chen C., Wu J., et al. Thermal Insulation Mechanisms of Porous and Aerogel Materials // Progress in Materials Science. 2019. Vol. 103. P. 1–54. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2018.11.001

Acknowledgements

This work was financially supported by the Key R&D Program of Heilongjiang Province (No. 2024ZX06A10), the National Natural Science Foundation of China (Grant 52276152) and the Natural Science Foundation of Chongqing (Grant No. 2024NSCQ-JQX0139 and CSTB2023NSCQ-MSX0455).

Коррозионное поведение никелевого сплава ХН55М-ВИ в цирконийсодержащем хлоралюминатном расплаве

А. Гибадуллина, А.И. Трубченинова, А.И. Гирев, В.В. Карпов, М.С. Карабаналов, И.Б. Половов ¹

¹ ФГАОУ ВО УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

A.F.Gibadullina@urfu.ru

Хлоралюминатные расплавы рассматриваются как потенциальные теплоносители жидкосолевых реакторов, электролиты для низкотемпературного получения алюминия, рабочие среды для разделения хлоридов циркония и гафния. Однако существенным ограничением практического применения расплавленных хлоралюминатов является высокая коррозионная активность по отношению к конструкционным материалам [1-3].

Коррозионное поведение конструкционных материалов в хлоралюминатных расплавах определяется их составом, прежде всего мольным соотношением алюминий:щелочной металл и присутствием в электролите ионов переходных металлов, особенно тех, что могут выступать в роли окислителей. В частности, введение в расплав $ZrCl_4$ приводит к изменению окислительно-восстановительных свойств среды и может существенно влиять на механизмы растворения компонентов сплавов. При этом важно учитывать, что коррозионная стойкость определяется не только свойствами расплава, но и структурно-фазовым состоянием самого материала.

В данной работе представлены результаты коррозионных испытаний никелевого сплава ХН55М-ВИ в цирконийсодержащем хлоралюминатном расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$. Исследованы коррозионные процессы в интервале температур 350–650 °С для материала в состоянии поставки, а также после длительных термических выдержек, обуславливающих трансформацию структуры сплава.

Установлено, что переход к более высоким температурам (550, 650 °С) интенсифицирует коррозионные процессы, изменяя механизм и характер разрушения. Отмечено, что на фоне сплошной коррозии при 550 °С начинается развитие межкристаллитных коррозионных разрушений, которые значительно интенсифицируются при 650 °С. Зафиксировано, что развитию межкристаллитной коррозии предшествует процесс выделения вторых фаз по границам зёрен ($\alpha(Cr)$, σ -фаза). Изменение микроструктуры сплава, связанное с длительным старением и формированием вторичных фаз, существенно изменяет характер взаимодействия в системе «расплав – конструкционный материал» и приводит к переходу от равномерного растворения к локализованным формам коррозионного разрушения.

Таким образом, коррозионное поведение тестируемых конструкционных материалов определяется совместным влиянием состава расплава, температуры и микроструктурного состояния сплава, что важно для прогнозирования его ресурса в высокотемпературных электрохимических системах.

Список литературы

- [1] Abramov A. V. et al. Corrosion of corrosion-resistant and high-temperature nickel-based alloys in chloroaluminate melts //Electrochemical Society Transactions 226. – 2014. – Т. 64. – №. 4. – С. 217-226. DOI: 10.1149/06404.0217ecst
- [2] Polovov I. B. et al. Corrosion of nickel-based superalloys in molten chloroaluminates //Electrochemical Society Transactions 231. – 2017. – Т. 77. – №. 11. – С. 753-766. DOI: 10.1149/07711.0753ecst
- [3] Карпов В. В. и др. Коррозия различных типов нержавеющей сталей в хлоралюминатных расплавах //Расплавы. – 2019. – №. 1. – С. 81-88. DOI: 10.1134/S0235010619010067

Chitosan/MOF membranes for electrochemical energy systems

Ilnur Dzhakashov¹, Mariia Dmitrenko¹, Olga Mikhailovskaya¹, Anna Kuzminova¹, Anastasia Penkova¹

¹ St. Petersburg State University, 7/9 Universitetskaya nab., St. Petersburg 199034, Russia
st117543@student.spbu.ru

The development of electrochemical energy systems such as fuel cells, water electrolyzers, and redox flow batteries relies heavily on the purity of electrolyte solutions and efficient recycling of process streams. For example, proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs), water electrolyzers, and vanadium redox flow batteries (VRFBs) widely utilize aqueous acidic electrolytes based on sulfuric acid, phosphoric acid, and vanadium sulfate solutions. During long-term operation, these circulating solutions accumulate impurities, including transition metal ions, dissolved organic compounds, and decomposition products resulting from corrosion of the catalyst, sealing materials, and electrochemical side reactions. Such contaminants can significantly reduce ionic conductivity, accelerate catalyst degradation, poison active catalytic sites, and shorten the lifetime of electrochemical devices. Traditional purification methods, including thermal distillation, adsorption, and chemical treatment, are often energy-intensive, cost-ineffective, and associated with the generation of secondary waste. Membrane separation technologies, including pervaporation and nanofiltration, offer a promising alternative due to their low energy consumption, continuous operation, compact design, and compatibility with closed-loop systems. However, the practical application of polymer membranes is limited by the classic trade-off between permeability and selectivity. Furthermore, membrane materials must exhibit high chemical, thermal, and mechanical stability to operate under strongly acidic or alkaline electrochemical conditions. Therefore, membrane development and modification aimed at increasing selectivity and permeability while maintaining operational stability is a pressing issue.

This study develops and characterizes mixed matrix membranes based on chitosan (CS) modified with MOFs (MIL-125, CuBTC) for selective mass transfer and purification in electrochemical energy systems. Dense and supported membranes were prepared by solvent evaporation. Chemical cross-linking with trimesoyl chloride or glutaraldehyde (various times) ensured aqueous stability. Composites and membranes were characterized by FTIR, NMR, SEM, AFM, XRD, TGA, and contact angle measurements. Performance was evaluated in pervaporation dehydration of isopropanol and nanofiltration of model solutions (salts, heavy metal ions, organic dyes). Compared to pristine CS, modified membranes showed higher nanofiltration permeance while maintaining high rejection of divalent salts and dyes, and improved pervaporation dehydration due to selective sorption sites from MOF structures. These results demonstrate promise for separation and purification in electrochemical devices, where enhanced mass transfer and selectivity can reduce energy consumption for media treatment and improve overall energy efficiency.

Acknowledgements

The authors thank Saint Petersburg State University for research grant 102591880. The experimental work was carried out using the equipment and resources of the following core facilities at Saint Petersburg State University: the Computing Centre; the Centre for Geo-Environmental Research and Modelling (GEOMODEL); the Centre for Innovative Technologies of Composite Nanomaterials; the Interdisciplinary Resource Centre for Nanotechnology; the Magnetic Resonance Research Centre; the Chemical Analysis and Materials Research Centre; the Nanophotonics Centre; the Centre for Optical and Laser Materials Research; the Thermo-gravimetric and Calorimetric Research Centre; the Centre for Physical Methods of Surface Investigation; the Centre for Diagnostics of Functional Materials for Medicine, Pharmacology and Nanoelectronics; the Centre for X-ray Diffraction Studies; and the Cryogenic Department.

Balancing Permeability and Selectivity in MOF-Modified Membranes for Lithium Extraction

I. Doroshenko¹, C. Gattabria¹, M. Moshkova¹

¹ ITMO University, St. Petersburg, Russia

doroshenko@itmo.ru

The accelerating demand for lithium, driven by its widespread use in batteries for electric vehicles and electronic devices, is projected to grow by up to 30% annually. This growth could exceed the currently proven supply of the metal by 2030, thus necessitating the development of more efficient extraction technologies [1]. Direct lithium extraction from both conventional and unconventional brine sources is emerging as an attractive alternative to traditional evaporation methods. This method offers recovery rates of over 90%, significantly reducing processing times from months to hours while minimising environmental impact [1, 2]. Among these approaches, membrane-based separations are particularly appealing due to their potential for continuous operation, high selectivity and reduced process complexity. However, achieving an optimal balance between the permeability and selectivity of membranes remains a critical challenge, particularly in complex brines with high concentrations of competing ions, such as Na⁺, K⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺ [3, 4].

In this study, a composite membrane was created by modifying a polymeric substrate with a lithium-selective bimetallic metal-organic framework (MOF) via repeated multilayer deposition cycles. Particular attention was given to the composition of the bimetallic MOF, with the metal ratio and synthesis conditions being varied to analyse their influence on the permeability-selectivity trade-off.

The membranes were characterised using X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). Surface hydrophilicity measurements were also performed to explain the physicochemical factors governing ion transport and separation performance. The ion separation performance of the membranes was evaluated in an H-type diffusion cell.

Subsequently, both the number of deposition cycles and the pre-treatment process of the polymer substrate were studied. Systematic variation of these parameters revealed that neither minimal nor excessive coating is optimal; too few cycles result in discontinuous, non-uniform films with poor ion selectivity, whereas too many cycles lead to an increased defect formation and further loss of coating integrity, thereby degrading lithium separation performance. A correlation of MOF composition, membrane morphology, and transport measurements for multi-ion brine solutions helped to identify an intermediate modification regime that favourably balances ion selectivity and permeability. This allows the efficient recovery of the target cation and the precipitation of its high-purity salt.

Overall, developed membranes show strong potential in terms of lithium extraction from aqueous sources, including the complex brines with a high number of total dissolved salts. Furthermore, the method used to produce the MOF membranes is simple and well-suited to large-scale production.

References

- [1] Moshkova M., Doroshenko I., Filippova I., Mi X., Krivoschapkin P., Krivoschapkina E. From technology to economy: An evaluation of engineering in direct Lithium extraction // *Desalination*. 2025. Vol. 616. 119332. DOI: 10.1016/j.desal.2025.119332.
- [2] Farahbakhsh J., Arshadi F., Mofidi Z., Mohseni-Dargah M., Kök C., Assefi M., Soozanipour A., Zargar M., Asadnia M., Boroumand Y., Presser V., Razmjou A. Direct lithium extraction: A new paradigm for lithium production and resource utilization // *Desalination*. 2024. Vol. 575. 117249. DOI: 10.1016/j.desal.2023.117249.
- [3] Tian X., Ye C., Zhang L., Sugumar M., Zhao Y., McKeown N., Margadonna S., Tan R. Enhancing Membrane Materials for Efficient Li Recycling and Recovery // *Adv. Mater.* 2025. Vol. 37. 2402335. DOI: [10.1002/adma.202402335](https://doi.org/10.1002/adma.202402335).
- [4] Guo Z., Wang J., Zhang P., Wang L., Lai Z., Ji Z. Lithium selective membranes for direct lithium extraction from complex brine // *Progress in Materials Science*. 2026. Vol. 156. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2025.101582.

Acknowledgements

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Project FSER-2025-0016).

HKUST-1 Modified TFC Membranes on Cellulose Acetate/Nitrate Support: From Water Nanofiltration to Metal Recovery in Battery Recycling

Roman Dubovenko, Mariia Dmitrenko, Anna Mikulan, Ilnur Dzhakashov, Nadezhda Rakovskaya, Anna Kuzminova, Anastasia Penkova

Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

r.dubovenko@spbu.ru

Membrane separation technologies have emerged as one of the most energy-efficient and environmentally friendly approaches for liquid purification, offering advantages such as ambient temperature operation, no phase transition, low chemical consumption, and easy scalability. Among various membrane processes, nanofiltration (NF) occupies a unique position between ultrafiltration and reverse osmosis, enabling selective retention of multivalent ions and organic molecules while allowing monovalent ions and water to pass through. These features make NF particularly attractive for complex separation tasks in hydrometallurgy and waste treatment.

The rapid global adoption of electric vehicles and portable electronics has led to a corresponding surge in spent lithium-ion batteries. These spent batteries represent both an environmental hazard — due to toxic electrolytes and heavy metals — and a valuable urban resource, containing critical metals such as Co, Ni, Mn, Cu, and Li at concentrations significantly higher than natural ores. Hydrometallurgical recycling, based on leaching of the so-called "black mass", has become the dominant industrial approach for recovering these metals. However, the resulting leach solutions are complex multicomponent mixtures containing various transition metal ions (Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) alongside impurities (Cd^{2+} , Pb^{2+}) and the target element Li^+ . Efficient concentration and purification of these valuable metals from impurity-containing solutions remains a critical bottleneck, traditionally addressed by solvent extraction, selective precipitation, or electrochemical methods — processes that are often energy-intensive, reagent-demanding, and generate secondary waste streams. In this context, nanofiltration membranes offer a compelling alternative for the concentration of metal ions and removal of impurities based on a combination of size exclusion (steric hindrance) and Donnan (charge) effects.

In this work, we explore the potential of thin-film composite (TFC) membranes bearing a polyamide selective layer modified with the metal-organic framework HKUST-1 deposited onto a biodegradable cellulose acetate/cellulose nitrate blend support. The modification of the polyamide layer was achieved by incorporating HKUST-1 either into the aqueous phase (containing piperazine) or into the organic phase (containing trimellitic anhydride chloride) during interfacial polymerization. This dual approach allows controlled tuning of the selective layer morphology, thickness, and surface properties, as confirmed by a comprehensive set of characterization techniques including FTIR, XPS, SEM, AFM, and contact angle measurements. These methods enabled us to establish clear structure–property relationships linking the membrane fabrication parameters to their final performance.

The resulting membranes demonstrate exceptional retention of heavy metal ions (>91-98% for Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) combined with water permeabilities up to $123 \text{ LMH} \cdot \text{bar}^{-1}$. We therefore propose that such tunable TFC membranes can serve as a promising platform for the concentration and purification of metal leachates in hydrometallurgical recycling of spent lithium-ion batteries, offering a more sustainable and efficient alternative to conventional separation techniques.

Acknowledgements

This work is supported by the Russian Science Foundation (grant № 20-79-10064, <https://rscf.ru/project/20-79-10064/>). The experimental work was facilitated by the equipment from the Resource Centers for Nanotechnology, Magnetic Resonance, Cryogenic Department, Thermogravimetric and Calorimetric Research Centre, Centre for Physical Methods of Surface Investigation, Centre for Innovative Technologies of Composite Nanomaterials, Computing Centre, Chemical Analysis and Materials Research Centre, and Centre "Nanofabrication of Photoactive Materials (Nanophotonics)" at the St. Petersburg State University

Redox reactions near the electrolyte solution–air (NH₃) interface and their use for the production of CeO₂ and Ag-CeO₂ composites

Kseniia E. Ermakova¹, Larisa B. Gulina¹

¹ St. Petersburg State University Institute of Chemistry, Saint Petersburg, Russia

st117578@student.spbu.ru

CeO₂-based materials are widely used in energy storage systems, solid oxide fuel cells [1], supercapacitors [2], sensors, and electrocatalysis [3]. CeO₂ is characterized by unique redox properties due to the rapid conversion between Ce⁴⁺ and Ce³⁺ oxidation states and the ability to form oxygen vacancies. Composite materials based on CeO₂ and transition metals may possess enhanced characteristics and polyfunctionality. For example, Ag-CeO₂ nanomaterials demonstrate high catalytic and antibacterial activity, electrochromic effect, and tuneable anti- and pro-oxidant properties, which leads to a wide range of applications for such materials: from electrochemistry and sensors to biomedicine and catalysis.

The state of ions near the liquid-air interface of considerable interest for investigation, since few methods are suitable for its study. Previously, it was believed that, unlike surfactants, small hydrated ions should be more likely to be located in the depth of the solution than on its surface. Currently, there are contradictory data in the literature on the features of the double electric layer at the interface of the electrolyte solution with air. In the present work, we conducted a study of the distribution of hydrated cations in a mixed solution of AgA/CeA salts (where A = NO₃⁻, CH₃COO⁻) near the liquid-gas (NH₃) interface, studied the specifics of redox reactions and showed the possibility of obtaining materials based on CeO₂ and Ag-CeO₂ composites with a unique morphology.

The possibility of synthesizing porous CeO₂ films with a honeycomb structure providing high transport accessibility has been shown for the first time. Ag-CeO₂ composite materials with the morphology of gradient films capable of forming functional coatings on the surface of solid substrates have been obtained. We determined the synthesis conditions under which gradient films, approximately 2 μm thick, transformed into scrolls with a diameter of up to 100 μm upon drying at a temperature of 85°C due to the implementation of mechanical stresses. The content of Ag particles in composites is governed by the synthesis conditions and can vary in a wide range. Most of the obtained materials consist of two-dimensional nanoparticles 10-20 nm thick, which provides a relatively high specific surface area of about 100 m²/g, potentially significantly enhancing their efficiency in catalytic reactions and electrochemical devices.

References

- [1] Montini T., Melchionna M., Monai M., Fornasiero P. Fundamentals and Catalytic Applications of CeO₂-Based Materials // Chemical Reviews. 2016. Vol. 116, No. 10. P. 5987–6041. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00603
- [2] Kashyap T., Bortamuly R., Elias L., Das M. R., Mahanta D., Saikia P. TiO₂–CeO₂/Ag Composite as Electrode Material for Supercapacitors // ACS Applied Nano Materials. 2024. Vol. 7, No. 5. P. 4667–4675. DOI: 10.1021/acsnm.3c04601
- [3] Dhanka A. K., Tiwari M., Bhartiya P. K., Pani B., Agasti N., Mishra D. Oxygen Vacancies Induced Low Overpotentials of Ag/CeO₂ for Electrocatalytic Evolution of Oxygen and Hydrogen // Materials Advances. 2025. Vol. 6, No. 11. P. 3716–3729. DOI: 10.1039/d5ma00321k

Acknowledgements

The authors would like to thank the staff of the St. Petersburg State University resource centers "X-ray Diffraction Research Methods" and "Nanotechnology".

The work was supported by a grant №25-79-20013 from the Russian Science Foundation, <https://rscf.ru/project/25-79-20013/>.

Влияние содержания Si, а также структуры и морфологии композитов с Si/C на удельные характеристики анодов литий-ионных аккумуляторов

Шахбоз Ш. Исокжанов¹, Айнур Б. Гильманов¹, Олеся М. Каракулина¹, Валерий В. Кривецкий^{1,2}

¹ *Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия*

² *Московский государственный университет, Москва, Россия*

isokzhanov.shsh@mipt.ru

Кремний является одним из наиболее перспективных анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов благодаря высокой теоретической ёмкости (~ 4200 мА·ч/г), однако его практическое применение ограничено значительными объемными изменениями при циклировании, приводящими к деградации структуры электрода [1, 2]. Использование композитов Si/C позволяет частично компенсировать данные эффекты за счёт буферной роли углеродной матрицы. В связи с этим актуальным является исследование влияния содержания кремния, а также структуры и морфологии композитов на их электрохимические характеристики.

В работе рассмотрены композиты Si/C с различным содержанием кремния и морфологией частиц. По данным сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазного анализа установлено, что исследуемые материалы характеризуются наличием наноразмерных кристаллитов кремния, равномерно распределённых в углеродной матрице, что является важным фактором повышения удельной ёмкости (рисунок 1). При этом в ряде образцов наблюдается отсутствие крупных агломератов, способствующее снижению локальных механических напряжений при циклировании.

Экспериментально показано, что морфология частиц существенно влияет на электрохимические характеристики. В частности, образцы, содержащие сферические частицы, демонстрируют более высокие значения удельной ёмкости (~ 2100 мА·ч/г при 0,1 С) и повышенную циклическую стабильность. Это может быть связано с более равномерным распределением механических напряжений и улучшенной кинетикой литирования. В то же время материалы с угловатой морфологией частиц характеризуются более низкой ёмкостью (~ 1900 мА·ч/г при 0,1 С) и ускоренной деградацией при циклировании, что обусловлено локализацией напряжений и повышенной склонностью к разрушению структуры.

Установлено, что увеличение содержания кремния (от ~ 7 до $\sim 50\%$) приводит к росту удельной ёмкости анодов, однако сопровождается снижением их циклической стабильности. Оптимальный выбор состава и морфологии, включая контроль формы частиц и степени агрегации, позволяет достичь баланса между высокой ёмкостью и стабильностью при циклировании.

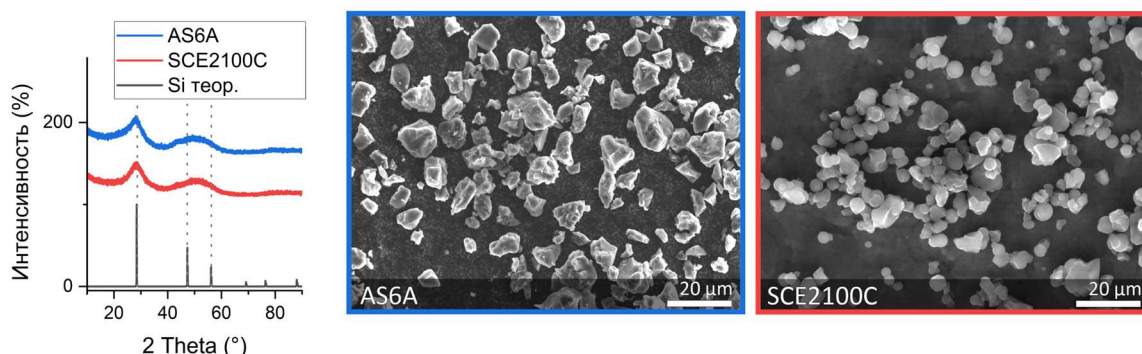


Рисунок 1. Результаты рентгенофазного анализа (РФА) и СЭМ-изображения композитов Si/C: AS6A и SCE2100C.

Список литературы

- [1] Zhang Z., Wu Y., Mo Z. et al. Research progress of silicon-based anode materials for lithium-ion batteries // RSC Adv. 2025. DOI: 10.1039/D5RA01268F.
- [2] Ramdhiny M.N., Jeon J. Design of multifunctional polymeric binders in silicon anodes // Carbon Energy. 2024. DOI: 10.1002/cey2.356.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда 25-93-28008.

DEVELOPMENT OF PERVAPORATION MEMBRANES BASED ON CHITOSAN SUCCINATE FOR ELECTROCHEMICAL ENERGY SYSTEMS

Kasatkina T.A.¹, Kuzminova A. I.¹, Dmitrenko M. E.¹, Penkova A. V.¹

¹*St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia.*

st117545@student.spbu.ru

In electrochemical energy technology, reducing energy consumption during the separation and purification of process media—such as the dehydration of alcohol-based fuels, water treatment for electrolysis, and solvent purification—directly enhances overall system efficiency. Membrane processes are a key tool for achieving this goal, offering a promising alternative to traditional methods like distillation and rectification. Their advantages include equipment compactness, the ability to separate close-boiling and azeotropic mixtures, and significantly lower energy requirements. Among these, pervaporation, based on the selective transport and evaporation of components through a membrane, is of particular importance. The efficiency of pervaporation depends heavily on the membrane's transport properties (selectivity and permeability), which are governed by the chemical structure of the polymer matrix, the degree of crosslinking, and the presence of modifiers. Given the rapid advancement of membrane technologies and increasing demands for sustainability, the design of new membrane materials based on biopolymers is highly relevant. This approach reduces the environmental footprint and ensures the sustainable application of membrane technologies in various industries, including electrochemical energy.

In this study, novel mixed-matrix pervaporation membranes were fabricated by incorporating metal oxide particles (TiO₂, Cr₂O₃, ZnO, etc.) into a chitosan succinate (ChS) matrix. These modifiers offer a multifunctional impact on the polymer matrix: they alter the matrix structure and surface wettability (hydrophobicity/hydrophilicity), increase the fractional free volume between polymer chains to facilitate diffusion, and enhance the mechanical strength and thermal stability of the resulting composites. The synthesized materials were characterized using microscopy, spectroscopy, thermogravimetric analysis, contact angle measurements, and swelling tests. The transport properties of the ChS/metal oxide membranes were evaluated in the pervaporation separation of isopropanol/water mixtures, establishing a clear relationship between membrane composition, structure, and performance. Modification with metal oxides led to significant changes in membrane morphology and physicochemical properties, resulting in enhanced separation efficiency. The developed membranes enable the energy-efficient separation of liquid mixtures for critical tasks in electrochemical energy systems, such as alcohol fuel dehydration and the recycling of working solutions.

Acknowledgements

The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 25-79-10102, <https://rscf.ru/en/project/25-79-10102/>. The experimental work was facilitated by the equipment from the following core facilities at St. Petersburg State University: the Computing Centre; the Centre for Geo-Environmental Research and Modelling (GEOMODEL); the Centre for Innovative Technologies of Composite Nanomaterials; the Interdisciplinary Resource Centre for Nanotechnology; the Magnetic Resonance Research Centre; the Chemical Analysis and Materials Research Centre; the Nanophotonics Centre; the Centre for Optical and Laser Materials Research; the Thermo-gravimetric and Calorimetric Research Centre; the Centre for Physical Methods of Surface Investigation; the Centre for Diagnostics of Functional Materials for Medicine, Pharmacology and Nanoelectronics; the Centre for X-ray Diffraction Studies; and the Cryogenic department.

STUDY OF THE ELECTROSYNTHESIS OF A POLYELECTROLYTE COMPLEX OF POLYPYRROLE WITH A REDOX-ACTIVE POLYANION

Dmitriy D. Knyazkin, Vasily V. Potapenkov

Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

d.knyazkin@spbu.ru

Composites based on conducting polymers and polyelectrolytes possess numerous useful properties and find applications in various fields of science and technology. In particular, the commercially available PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate) composite exhibits high electrical conductivity comparable to that of metals, as well as excellent electrochemical stability, but relatively low gravimetric capacitance [1].

Previously, a complex of the conducting polymer PEDOT with sulfonated poly(vinylcatechol) (SPVC), which is a structural analogue of PEDOT:PSS, was investigated [2, 3]. The PEDOT:SPVC complex exhibits a significantly higher theoretical specific capacity (330 mAh g⁻¹ compared to 21 mAh g⁻¹ for PEDOT:PSS), making it a promising candidate for use as a cathode material in organic batteries. Nevertheless, the maximum practical capacity of PEDOT:SPVC was only 95 mAh g⁻¹ due to the low affinity between the polymers: the material was heterogeneous, and SPVC separated into a distinct phase with low electroactivity because of the intrinsically high resistance of the polymer itself.

This problem can be addressed by incorporating SPVC into a complex with polypyrrole (PPy), in which binding is possible through the formation of hydrogen bonds. According to preliminary results, the PPy:SPVC complex exhibits enhanced electroactivity compared to PEDOT:SPVC.

This work is devoted to the investigation of electrosynthesis methods for the PPy:SPVC complex (Fig. 1) and the study of its electrochemical properties.

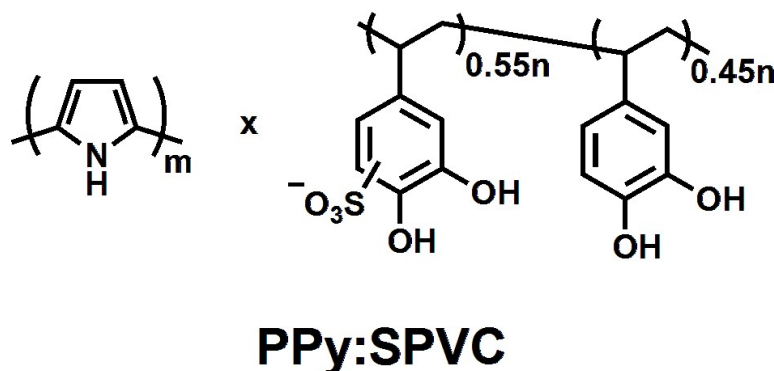


Figure 1. Structural formula of the PPy:SPVC polyelectrolyte complex.

References

- [1] Gueye M.N., Carella A., Faure-Vincent J., Demadrille R., Simonato J.P. Progress in understanding structure and transport properties of PEDOT-based materials: A critical review // *Progress in Materials Science*. 2020. 108. 100616. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2019.100616.
- [2] Lukyanov D.A., Vereshchagin A.A., Soloviova A.V., Grigorova O.V., Vlasov P.S., Levin O.V. Sulfonated polycatechol immobilized in a conductive polymer for enhanced energy storage // *ACS Applied Energy Materials*. 2021. 4(5). 5070-5078. DOI: 10.1021/acsaem.1c00639.
- [3] Vereshchagin A.A., Potapenkov V.V., Vlasov P.S., Lukyanov D.A., Levin O.V. Optimization of sulfonated polycatechol: PEDOT energy storage performance by the morphology control // *Nanomaterials*. 2022. 12(11). 1917. DOI: 10.3390/nano12111917.

Acknowledgements

The research was financially supported by the Russian Science Foundation (RSF), grant No. 25-13-00185.

Rare-Earth Upconversion Nanocrystals for Near-Infrared-Driven Electrochemical Sensing

Chang Jiang¹, Guanying Chen¹

¹MIIT Key Laboratory of Critical Materials Technology for New Energy Conversion and Storage, School of Chemistry and Chemical Engineering & Key Laboratory of Micro-systems and Micro-structures, Ministry of Education, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

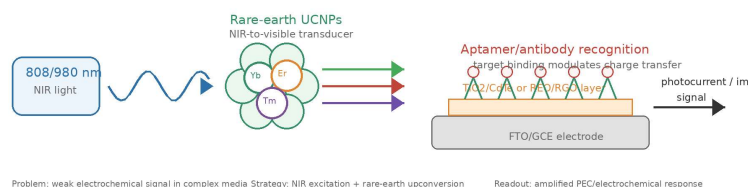
JC22B925047@163.com

Electrochemical biosensors are attractive for healthcare and environmental monitoring because they are rapid, inexpensive and compatible with miniaturized devices. Their practical use, however, is limited by weak interfacial signals, nonspecific adsorption and interference in complex biological matrices. Rare-earth-doped upconversion nanoparticles (UCNPs) offer a useful route to address these issues: they absorb near-infrared (NIR) light and emit higher-energy visible or ultraviolet photons with low background and high photostability^[1]. This report proposes a hybrid NIR-driven electrochemical sensing interface that combines lanthanide UCNPs with semiconductor and rare-earth-oxide-modified electrodes.

In the proposed design, core/shell NaYF₄:Yb,Er@NaYF₄ UCNPs are immobilized on an FTO or glassy-carbon electrode together with TiO₂/CdTe, CeO₂/reduced graphene oxide, or related electrocatalytic layers. Aptamers or antibodies provide selective recognition. Under NIR irradiation, UCNP emission activates the semiconductor layer and promotes charge separation, producing a measurable photocurrent. Target binding changes steric blocking, charge-transfer resistance or donor-acceptor distance, allowing quantitative readout by photoelectrochemical current, impedance spectroscopy or differential pulse voltammetry^[2].

The expected advantages are threefold. First, NIR excitation reduces optical background and improves compatibility with turbid or biological samples. Second, rare-earth oxides can improve electrode conductivity, catalytic activity, stability and biocompatibility in electrochemical biosensors^[3]. Third, optical-to-electrical conversion separates the excitation source from the electrochemical readout, which may improve signal-to-noise ratio compared with single-mode assays.

Overall, rare-earth UCNPs and rare-earth oxides provide complementary functions for next-generation electrochemical sensing: UCNPs act as remote light transducers, whereas rare-earth oxides strengthen the electrode interface. Future work should focus on water-stable surface ligands, low-toxicity semiconductor alternatives, dual-mode readout and validation in real biological or environmental samples.



Figure/Scheme 1. NIR-triggered UCNPs-assisted electrochemical sensing interface for amplified photocurrent or impedance readout.

References

- [1] Hao S., Chen G., Yang C. Sensing Using Rare-Earth-Doped Upconversion Nanoparticles // *Theranostics*. 2013. Vol. 3, No. 5. P. 331-345. DOI: 10.7150/thno.5305.
- [2] Wang K., Zhang R., Sun N., Li X., Wang J., Cao Y., Pei R. Near-Infrared Light-Driven Photoelectrochemical Aptasensor Based on UCNPs and TiO₂/CdTe for Detection of Cancer Cells // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2016. Vol. 8, No. 39. P. 25834-25839. DOI: 10.1021/acsami.6b09614.
- [3] Lee Y.Y., Sriram B., Wang S.F., Kogularasu S., Chang-Chien G.P. Rare Earth Oxides in Electrochemical Biosensors // *Microchemical Journal*. 2023. Vol. 193. Article 109140. DOI: 10.1016/j.microc.2023.109140.

Acknowledgements

- The authors acknowledge the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51972084, Grant No. 52272270).

Применение микроволнового гидротермального синтеза для создания поверхностно-модифицированных катодных материалов ЛИА

Алла С. Коваленко¹, Александра А. Савина¹, Артем М. Абакумов¹

¹Сколковский институт науки и технологий, Большой Бульвар 30, с. 1, 121205, Москва, Россия

Al.Kovalenko@skoltech.ru

Слоистые оксиды лития и переходных металлов $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$) с повышенным содержанием никеля ($x > 0.8$, Ni-обогащенные NMC) представляют собой перспективные материалы для положительных электродов (катодов) литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) нового поколения благодаря высокой удельной разрядной емкости (до 230 мАч/г при 2.7–4.3 В отн. Li^+/Li). Однако их практическое применение ограничено нестабильностью межфазной границы электрод/электролит и деградацией поверхности при высоких потенциалах, что приводит к газовыделению и резкому падению емкости [1]. Эти негативные процессы становятся особенно критичными при глубоком делитировании (извлечении более 80–90 % лития). Эффективным способом решения данных проблем является модификация поверхности Ni-обогащенных NMC путем нанесения защитных покрытий. Такое покрытие выполняет роль физического барьера, предотвращая нежелательное взаимодействие активного материала с электролитом при заряде-разряде. Среди множества оксидных покрытий прочно зарекомендовал себя Al_2O_3 , который действует не только как физический, но и как химический барьер, нейтрализуя фтороводородную кислоту (агрессивный продукт разложения электролита, разрушающий структуру катода) [2]. Несмотря на успешное применение традиционных методов нанесения покрытий, таких как золь-гель метод, механическое смешивание и атомно-слоевое осаждение (ALD), каждый из них обладает определенными недостатками: длительностью процесса, сложностью масштабирования или неоднородностью нанесенного слоя.

Для преодоления этих ограничений в настоящей работе предложен новый подход к модификации поверхности $\text{LiNi}_{0.95}\text{Mn}_{0.025}\text{Co}_{0.025}\text{O}_2$ (NMC95), основанный на гидролизе алколюлятов и солей алюминия с использованием активации микроволновым излучением. Использование микроволнового излучения позволяет достичь высокой скорости и равномерности нагрева, обеспечивая формирование однородного модифицированного слоя без нарушения стехиометрии основного объема («ядра») материала. В ходе данной работы определены оптимальные параметры процесса: температура, мощность излучения и время обработки. Также подобраны состав и концентрация раствора, обеспечивающие равномерное покрытие частиц прекурсора источником алюминия. С помощью порошковой рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с энергодисперсионным рентгеновским анализом (ЭДС) подтверждено наличие алюминия в приповерхностном слое и сохранение структурной целостности агломератов NMC95. Модифицированные образцы продемонстрировали существенно улучшенную стабильность при циклировании по сравнению с немодифицированным аналогом.

Список литературы

- [1] Savina A. A., A.O. Boev et al. Nickel as a key element in the future energy //Russian Chemical Reviews. – 2023. Vol. 92. №. 7. DOI: 10.59761/RCR5086
- [2] Herzog M. J. et al. Facile dry coating method of high-nickel cathode material by nanostructured Fumed alumina (Al_2O_3) improving the performance of lithium-ion batteries //Energy Technology. 2021. Vol. 9. №. 4. P. 2100028. DOI: 10.1002/ente.202100028

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект 23-73-30003).

Слоистый оксид ванадия, допированный поли-3,4-этилендиокситиофеном, как катодный материал для магний-ионных аккумуляторов

Евгения Н. Королева¹, Елена Г. Толстопяткова¹, Вениамин В. Кондратьев¹

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

st128111@student.spbu.ru

Слоистые оксиды ванадия относятся к числу перспективных вариантов катодных материалов для многзарядных металл-ионных аккумуляторов, в том числе, и магний-ионных систем. Одной из требующих решения проблем при разработке катодов для магний-ионных аккумуляторов является затрудненная интеркаляция двухзарядных ионов Mg^{2+} , которые имеют большой размер и вступают в сильные электростатические взаимодействия с кристаллической решеткой оксидных материалов.

Одной из стратегий по улучшению электрохимических свойств катодов является увеличение межслоевого расстояния в оксидах ванадия за счет предварительной интеркаляции дополнительных компонентов, таких как чужеродные ионы металлов или молекулы проводящих полимеров. Значительное увеличение межслоевого расстояния при модификации структуры оксида позволяет уменьшить поляризацию и улучшить диффузию ионов магния. Эффективность такого подхода ранее была продемонстрирована нами на примере катодов из оксида ванадия для водных цинк-ионных аккумуляторов [1,2].

В данной работе гидротермальным методом синтезирован оксид ванадия, допированный проводящим полимером поли-3,4-этилендиокситиофеном ($V_2O_5/PEDOT$) и изучены его характеристики в отношении интеркаляции ионов магния. Слоистая структура полученного соединения была определена методом порошковой рентгеновской дифракции и полученное межслоевое расстояние было оценено как 13.60 Å. Количество поли-3,4-этилендиокситиофена, входящего в состав образцов, установлено с помощью термогравиметрического анализа.

Полученный материал показал хорошие электрохимические характеристики в качестве катода с начальной разрядной емкостью 118 $mA \cdot h \cdot g^{-1}$ при плотности тока 0.02 $A \cdot g^{-1}$ в 1M растворе $Mg(ClO_4)_2$ в ацетонитриле. Показана высокая стабильность полученных значений емкости в ходе гальваностатического заряд-разрядного циклирования, снижение удельной емкости на 3% за 150 циклов заряда—разряда при токе 0.1 $A \cdot g^{-1}$. Проведенные исследования катодов указывают на перспективность их дальнейшей разработки.

Список литературы

- [1] Volkov F.S., Eliseeva S.N., Kamenskii M.A., Volkov A.I., Tolstopjatova E.G., Glumov O.V., Fu L., Kondratiev V.V. Vanadium oxide-poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanocomposite as high-performance cathode for aqueous Zn-ion batteries // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. Article Number 3896. DOI: 10.3390/nano12213896.
- [2] Salnikova Y.D., Kamenskii M.A., Tolstopyatova E.G., Kondratiev V.V. Aluminum ion doped vanadium oxides as highly stable cathodes for aqueous zinc ion batteries // *Solid State Ionics*. 2025. V. 428. Article Number 116946. DOI: 10.1016/j.ssi.2025.116946

Благодарности

Авторы выражают благодарность ресурсным центрам научного парка СПбГУ («Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности», «Методы анализа состава вещества», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования») и междисциплинарному ресурсному центру по направлению «Нанотехнологии» за помощь в проведении исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 24-23-00224.

Аморфный Si@O@Al для твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов

Сергей В. Курбатов, Александр С. Рудый, Александр А. Мироненко, Виктор В. Наумов, Евгений А. Козлов, Екатерина И. Сидорова

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославль, Россия

kurbatov-93@bk.ru

В большинстве твердотельных тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов (ТТЛИА) в качестве анода используется металлический литий. Этот материал крайне неудобен с точки зрения PVD технологии, используемой для изготовления ТТЛИА. Альтернативой литию может стать кремний, для чего необходимо преодолеть его основной недостаток – низкую стабильность, обусловленную увеличением удельного объема при литировании. При комнатной температуре литирование сопровождается образованием гетерофазной системы c-Li₁₅Si₄/a-Li_{4.33}Si и увеличением удельного объема на 300% [1]. Наиболее простым и эффективным способом стабилизации кремниевого анода является аморфизация кремния за счёт его частичного окисления и сильного легирования. В результате образуется гетерофазный материал Si@O@Al. Плёнки Si@O@Al состава Si ~ 60 – 65 at.%, Al ~ 20 at.%, O ~ 15 – 20 at% и толщиной 1 мкм имеют удельную ёмкость ~ 50 $\mu\text{A}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ при плотности тока 25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ и выдерживают более 1000 циклов заряд-разряд при снижении удельной ёмкости ~ 0.04% за цикл. Однако стабильность плёнок зависит от концентрации кислорода и заметно снижается с её уменьшением, что приводит к необходимости исследования зависимости фазового состава от содержания кислорода.

В докладе приведены результаты исследования фазового состава плёнок Si@O@Al с концентрацией кислорода c_{O} : 4.0 ± 0.1 , 5.8 ± 0.7 , 6.7 ± 0.1 , 6.7 ± 0.1 , 13.6 ± 0.9 ат.%. Поскольку все плёнки рентгеноаморфны, для исследования использовались методы спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). По величине сдвига пиков nc-Si в спектре КРС в область низких частот относительно линии TO (520 cm^{-1}) монокристаллического кремния был оценён диаметр кристаллитов кремния. Оценки составили от 2 до 3.5 нм. Данные СКР были подтверждены ПЭМ-изображениями. Интегральные интенсивности пиков ($I_{\text{nc-Si}}$ и $I_{\text{a-Si}}$) позволили оценить объёмную долю нанокристаллической фазы в Si@O@Al с помощью соотношения $\chi_{\text{nc-Si}} = I_{\text{nc-Si}} / (I_{\text{nc-Si}} + y \cdot I_{\text{a-Si}})$, где: y – поправочный коэффициент, зависящий от отношения интегральных сечений рассеяния аморфной и нанокристаллической фазы [2]. Согласно приведённому соотношению доля nc-Si колеблется в диапазоне от 50 до 70% для плёнок с содержанием кислорода от 4.0 до 9.9 ат.% и резко уменьшается до 14% для образца с содержанием с кислорода $c_{\text{O}} = 13.6$ ат.%. Этот процесс аналогичен переходу аморфного гидрогенизированного кремния a-Si(X):H, где X – легирующая примесь, в протокристаллический кремний pc-Si(X):H. Таким образом, повышение стабильности анодного материала Si@O@Al при $c_{\text{O}} > 13.6$ ат.% объясняется увеличением доли аморфного кремния, менее подверженного разрушению при литировании, нежели нанокристаллический кремний.

Список литературы

- [1] Liu X.H., Zhang L.Q., Zhong L., Liu Y., Zheng H., Wang J.W., Daye S.A., Picraux S.T., Sullivan J.P., Mao S.X., Ye Z.Z., Huang J.Y. Ultrafast Electrochemical Lithiation of Individual Si Nanowire Anodes // Nano letters. 2011. V. 11. № 6. P. 2251 DOI:10.1021/nl200412p
- [2] Голубев В.Г., Давыдов В.Ю., Медведев А.В., Певцов А.Б., Феоктистов Н.А. Спектры рамановского рассеяния и электропроводность тонких пленок кремния со смешанным аморфно-нанокристаллическим фазовым составом: определение объемной доли нанокристаллической фазы // ФТТ. 1997. Т. 39. № 8. С. 1348

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Ярославского государственного университета им. П.Г. Демидова FENZ-2024-0005.

Влияние избытка лития на электрохимические характеристики $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, полученного методом горения из растворов

Руслан С. Ласкин^{1,2}, Анастасия А. Ивлева¹, Ольга В. Бушкова¹

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

ruslanlaskinz@yandex.ru

Литий-никель-марганцевая шпинель $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) является перспективным материалом для литий-ионных аккумуляторов нового поколения, так как обладает высоким рабочим напряжением относительно Li^+/Li^0 (около 4.8 В) и, соответственно, большой удельной энергией (≈ 650 Вт·ч/кг) [1]. Кроме того, этот материал доступен, относительно безопасен, нетоксичен, имеет низкую стоимость и может работать в форсированных режимах. В литературе нередко описывается добавление избытка лития при синтезе LNMO разными способами, так как считается, что термообработка при высоких температурах приводит к потере части лития и нарушению стехиометрии, что может влиять на электрохимические характеристики материала. Целью данной работы было выяснение целесообразности добавления избытка лития при синтезе LNMO методом горения из растворов (solution combustion synthesis (SCS)).

Для решения данного вопроса методом SCS были получены образцы LNMO стехиометрического состава и с 5%-ным избытком лития. Выбор метода SCS для синтеза литий-никель-марганцевой шпинели обусловлен тем, что он позволяет быстро и энергоэффективно, без образования сточных вод, используя простое лабораторное оборудование, получить однофазный материал с заданными параметрами. Для получения продуктов были использованы водные растворы нитратов лития и никеля, а также ацетата марганца; в качестве топлива применяли смесь глицина и лимонной кислоты с заранее экспериментально подобранным мольным соотношением, обеспечивающим плавное тлеющее горение ксерогеля. Весь процесс SCS занял не более 10 мин. После синтеза порошки прекурсоров гомогенизировали и отжигали при 700 °С в течение 5 ч. Способ получения LNMO защищен патентом РФ № 2 847 273 [2].

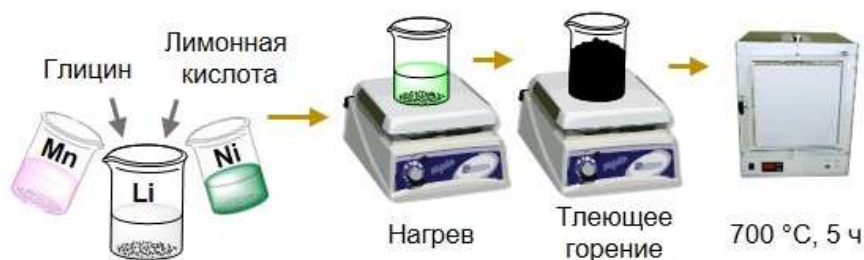


Рисунок 1. Схема синтеза методом горения из растворов

Рентгенофазовый анализ полученных продуктов показал, что материалы не содержат примесей и принадлежат пространственной группе $\text{Fd}\bar{3}m$. Методом Ритвельда уточнены параметры элементарных ячеек. Энерго-дисперсионный анализ подтвердил равномерное распределение Mn и Ni в синтезированных образцах. По результатам СЭМ и седиментационного анализа частицы представляют собой агломераты микронного размера.

Исследования электрохимического поведения полученных методом SCS образцов LNMO с разным содержанием лития были выполнены в макетах катодного полуэлемента с противозлектродом из металлического лития и электролитом состава 1 м LiPF_6 в EC/DMC (1:1, мас.) в полипропиленовом сепараторе методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического циклирования. Оба состава LNMO продемонстрировали выдающиеся электрохимические характеристики, сопоставимые с литературными данными.

Список литературы

- [1] Manthiram A., Chemelewski K., Lee E.S. A perspective on the high-voltage $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ spinel cathode for lithium-ion batteries // *Energy Environ. Sci.* 2014. Т. 7. С. 1339-1350. DOI: 10.1039/C3EE42981D.
- [2] Способ получения высоковольтного катодного материала для литий-ионных аккумуляторов: пат. 2847273 Рос. Федерация. № 2025107700; заявл. 31.03.2025; опубл. 02.10.2025, Бюл. № 28.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 26-19-00999).

Phosphate Pretreatment Regulates Defect Evolution and Surface Reconstruction for Efficient Regeneration of Ni-Rich Cathodes

Lisha Li¹, Changsong Dai¹,

¹ National Key Laboratory of Space Power Sources, School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, China

25B925043@stu.hit.edu.cn

Direct regeneration is considered a promising strategy for recycling spent $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM) cathode materials. The spent NCM suffers from lithium depletion in the bulk phase, and surface phase transitions occur, with surface degradation phases inhibiting the diffusion of Li^+ during the direct regeneration process. A weak acidic $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ solution (ADP) is used for pretreatment to remove by-products and degraded phases from the spent NCM, aiming to reduce the Li^+ diffusion barrier during regeneration. However, the potential mechanisms of defect formation and material regeneration in this surface engineering process remain unclear.

Therefore, we systematically studied the ADP pretreatment process of the spent NCM and its regeneration mechanism. The study found that controlled surface metal ion dissolution induces the formation of oxygen vacancies, which in turn enhances the adsorption of Li^+ on the surface of the spent NCM, promoting Li^+ transport during regeneration, and effectively restoring the layered structure and compensating for lithium depletion. Meanwhile, during the high-temperature surface structural reconstruction process, the formation of oxygen vacancies helps to reduce the binding energy of PO_4^{3-} on the NCM surface, forming a Li_3PO_4 coating layer. This coating layer increases the oxygen vacancy formation energy, inhibiting the release of lattice oxygen and irreversible phase transitions of NCM during cycling, thereby improving the lithium storage performance of the cathode. The results show that the regenerated NCM exhibits a discharge capacity of 194.6 mAh g^{-1} at 0.1 C , surpassing the discharge capacity of the regenerated NCM without pretreatment (170.9 mAh g^{-1}). Furthermore, the regenerated NCM maintains a high capacity retention of 90.7% after 200 cycles at 0.5 C , while the untreated regenerated NCM only retains 70.6%. This finding provides an in-depth understanding of the role of surface oxygen vacancies in promoting NCM regeneration.

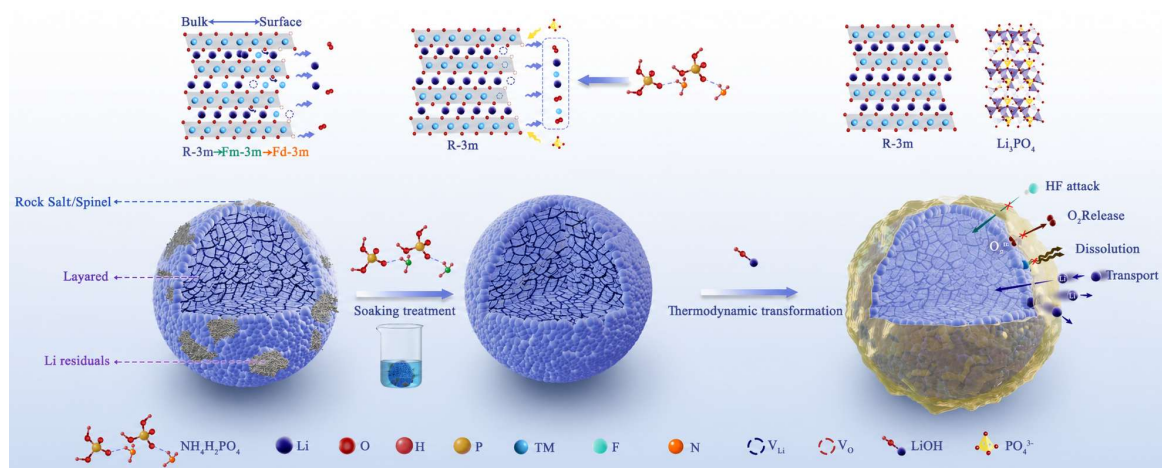


Figure 1. Schematic illustration of the ammonium dihydrogen phosphate pretreatment strategy for regenerating spent Ni-rich ternary cathode materials.

References

- [1] Chen W., Zhou, G. Efficient and Scalable Direct Regeneration of Spent Layered Cathode Materials via Advanced Oxidation//Advanced Materials. 2025. Vol. 37. P. 2416818. DOI: 10.1002/adma.202416818.
- [2] Jin S., Dai, C. Facilitating Cathode Regeneration via Defect-Driven Prelithiation//Advanced Functional Materials. 2025. Vol. 35. P. 2416085. DOI: 10.1002/adfm.202416085.

Acknowledgements

The authors thank the National Natural Science Foundation of China (NSFC Grants 52574464).

Rational Design of Niobium-Based Catalysts to Accelerate Polysulfide Conversion for High-Performance Li-S Batteries

Yueyue Liu¹, Shuaifeng Lou¹

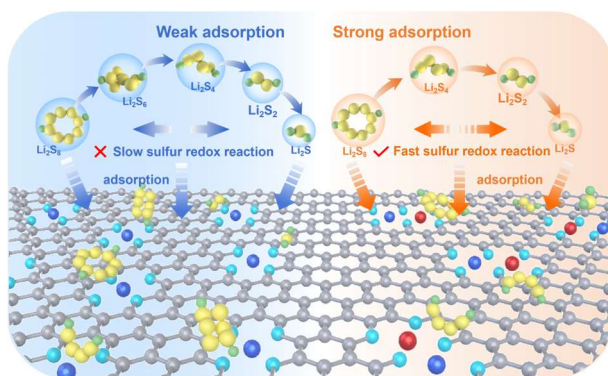
¹ Harbin Institute of Technology, Harbin, China

1311321421@qq.com

Lithium-sulfur (Li-S) batteries hold great promise as next-generation energy storage systems due to their exceptional theoretical energy density, low cost, and environmental friendliness. However, their practical viability is severely hindered by the sluggish multi-step sulfur redox reaction (SRR) and the notorious “shuttle effect” of soluble lithium polysulfides (LiPSs), which leads to rapid capacity decay and poor rate capability. Employing electrocatalysts that can capture and accelerate the conversion of LiPSs is deemed an effective strategy to address this challenge. Particularly, atomic-level electrocatalysts have been developed to accelerate the catalytic conversion of LiPSs, suppress the shuttle effect, and improve the overall battery performance due to their high atom utilization efficiency. However, the current insufficient understanding of the catalytic mechanism of atomic-level electrocatalysts hinders the rational design and screening of catalysts tailored for Li-S batteries.

Here, we design a series of M_1M_2 -NC DACs ($M = \text{Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Nb}$), and systematically screen them via density functional theory (DFT) calculations. Among them, CoNb-NC stands out as the optimal candidate, exhibiting both the strongest polysulfide anchoring capability and the fastest conversion kinetics. Compared with common 3d transition metals, the 4d transition metal Nb possesses fewer d electrons and more unoccupied orbitals, which enables it to disrupt the highly symmetric electron density distribution of the Co- N_4 center and to establish strong d-d orbital coupling with the Co 3d orbitals. This orbital coupling reduces the d-orbital splitting energy, drives electron redistribution, and pumps electrons to higher energy levels, thereby strengthening the metal-polysulfide orbital hybridization, optimizing the adsorption of polysulfide intermediates, and significantly lowering the overall reaction barrier (Scheme 1).

The well-designed CoNb-NC DACs exhibit significantly higher activity toward the evolution of sulfur and lithium species throughout the whole electrochemical reaction than the Co-NC SACs, based on multidimensional analyses including electrochemical characterization, and synchrotron radiation X-ray three-dimensional nano-computed tomography. The as-constructed CoNb-NC catalysts deliver stable cycling at a low N/P of 2.68, with no capacity fading over 40 cycles.



Scheme 1. Schematic illustration of the effect of single-atom and diatomic catalysts on polysulfide conversion.

References

- [1] Zhang Y., Lou S. Dynamic Li^+ Respiration Effect Enables Cascade Conversion of Lithium Polysulfides for Li-S Batteries // *Angewandte Chemie International Edition*. 2026, Vol. 65. P. No. 22. e24645. DOI: 10.1002/anie.202524645.
- [2] Mao Y., Lou S. Synergetic insights into Nb single atoms and lithiophilic support for high-efficiency sulfur catalysis in Li-S batteries // *Energy & Environmental Science*. 2025, Vol. 18. No. 3. P. 8631-8644. DOI: 10.1039/d5ee02048d.
- [3] Zhang Y., Lou S. d-p Hybridization-Induced “Trapping-Coupling-Conversion” Enables High-Efficiency Nb Single-Atom Catalysis for Li-S Batteries // *Journal of the American Chemical Society*. 2023, Vol. 145. No. 3. P. 1728-1739. DOI: 10.1021/jacs.2c10345.

Acknowledgements

The authors are grateful for the support from the National Natural Science Foundation of China (22509044), the China Postdoctoral Science Foundation (2024M764198, 2025T181148) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. XNJKGYDJ2024015).

Computer Simulation of the Structural and Dynamic Properties of the Anion Sublattice in Lead (II) Fluoride (PbF_2) α - and β -Polymorphs

Elizaveta Iu. Melnichuk¹, Andrey V. Petrov¹

¹ *Institute of Chemistry, St. Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia*

st117571@student.spbu.ru

Lead fluoride (PbF_2) is the first known solid-state fluoride-ion conductor, discovered by Michael Faraday in 1834. It is currently used as a solid electrolyte in high-energy particle detectors, fluoride-ion sensors, and solid-state electrochemical power sources. Fluoride ions, possessing a small ionic radius, are responsible for the high ionic conductivity in PbF_2 crystals [1].

The aim of this work was to investigate the diffusion properties of fluorine atoms in nanosized lead fluoride crystals of two polymorphic modifications (α and β) using atomistic-level computer simulation.

The simulations were performed using the molecular dynamics method implemented in the Forcite module of the Materials Studio package. Interatomic interactions were described using the UFF force field along with electrostatic interactions of point charges assigned to atoms [2]. At the initial stage, diffusion coefficients for bulk crystals with periodic boundary conditions were calculated. These results confirmed the adequacy of the chosen approach, as the mobility of fluorine atoms in β - PbF_2 was higher than in α - PbF_2 , which is consistent with experimental data.

The modeled systems included nanoparticles of two types: spheres with diameters of 21 and 27 Å and plates with thicknesses of 12 and 24 Å, for both polymorphs (α - PbF_2 and β - PbF_2).

The calculations demonstrated that surface fluorine atoms in all nanoparticles exhibit higher mobility than those in the bulk. In plates of all sizes and in larger spheres, the highest fluorine atom mobility was observed in β - PbF_2 ; however, in small spheres, α - PbF_2 exhibited higher fluorine mobility than β - PbF_2 . A decrease in nanoparticle size leads to an increase in the diffusion coefficient in α - PbF_2 , whereas the opposite trend is observed for β - PbF_2 nanoparticles. The effect of morphology manifests as an increase in the diffusion coefficient of surface fluorine atoms for both polymorphs when transitioning from spherical nanoparticles to plate-like structures.

Within the temperature range of 298–700 K, the modeled systems exhibit similar diffusion coefficients for surface fluorine atoms; however, at higher temperatures, the β - PbF_2 plate demonstrates the highest fluoride-ion mobility among the studied systems.

Thus, in the design of new solid electrolytes based on PbF_2 , the use of materials with nanoplate morphology appears to be a promising approach.

References

- [1] Buchinskaya I. I., Fedorov P. P. Lead difluoride and related systems // Russian Chemical Reviews. 2004. T. 73. № 4. C. 371-400, DOI:10.1070/RC2004v073n04ABEH000811.
- [2] Welty J. R. et al. Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer. — Wiley, 2001. — ISBN 978-0-470-12868-8.

Acknowledgements

The calculations were performed using the computational resources of the Research Computing Center of Saint Petersburg State University.

This work was supported by the Russian Science Foundation under grant No. 25-79-20013, <https://rscf.ru/project/25-79-20013/>.

Sodium alginate/chitosan succinate blend membranes: development, modification, characterization, and application for enhancing electrochemical systems

Sofia Perminova, Mariia Dmitrenko, Vorobeva Valeria, Anna Kuzminova, Anastasia Penkova.

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

bestdreamer2006@gmail.com

In recent decades, membranes and membrane processes have become particularly relevant in modern chemical technology due to environmental friendliness, energy efficiency and simplicity of equipment. In the framework of electrochemical energy systems, fuel preparation processes are especially important, since impurities, in particular water, significantly reduce the efficiency of fuel cells and accelerate the destruction of catalytic layers. Low molecular weight substances are of particular interest for fuel cells. The presence of water or mutual contamination of components leads to a decrease in energy efficiency, degradation of catalysts and membranes, as well as undesirable side processes. To address this problem, combination this system with pervaporation is particularly effective, enabling deep dehydration of organic fuels. Another membrane method is nanofiltration, which is useful for purifying electrolytes and removing degradation products in electrochemical systems. Due to the selective rejection of ions, nanofiltration helps maintain optimal ionic balance in electrochemical cells.

In this work, mixed matrix membranes based on a blend of polymers sodium alginate (SA) and chitosan succinate (ChS) were developed for enhanced pervaporation and nanofiltration. The choice of these biopolymers is due to their environmental friendliness, accessibility and versatility. To improve transport properties, the blend membrane from optimal SA/ChS ratio was modified with metal oxide nanoparticles (Fe_3O_4). Chemical cross-linking with citric acid (CA) was carried out to increase the stability of the developed membranes in solutions with high content of water and various ions. The structure and physicochemical properties of composite and membranes from them were studied by spectroscopic, microscopic methods, thermogravimetric analysis, contact angle and swelling measurements. The transport properties of membranes were evaluated in pervaporation and nanofiltration. The modified membranes from the SA/ChS blend demonstrated optimal transport properties, increased permeability while maintaining high selectivity, confirming their potential for their application in energy-saving systems.

Acknowledgement

This research was funded by Russian Science Foundation, grant number 25-79-10102, <https://rscf.ru/project/25-79-10102/>. The experimental work was facilitated by the equipment from the following core facilities at St. Petersburg State University: the Computing Centre; the Centre for Geo-Environmental Research and Modelling (GEOMODEL); the Centre for Innovative Technologies of Composite Nanomaterials; the Interdisciplinary Resource Centre for Nanotechnology; the Magnetic Resonance Research Centre; the Chemical Analysis and Materials Research Centre; the Nanophotonics Centre; the Centre for Optical and Laser Materials Research; the Thermogravimetric and Calorimetric Research Centre; the Centre for Physical Methods of Surface Investigation; the Centre for Diagnostics of Functional Materials for Medicine, Pharmacology and Nanoelectronics; the Centre for X-ray Diffraction Studies; and the Cryogenic department.

Towards Thin-Film NaSICON Electrolytes for Solid-State Sodium-Ion Batteries

Nikolai I. Ponomarev¹, Sergey N. Marshenya¹, Stanislav S. Fedotov¹

¹ Skolkovo Institute of Science and Technology, Russia

nikolai.ponomarev@skoltech.ru

Among known sodium-ion conducting materials, particular attention is attracted to the NaSICON-type (Na Super Ionic CONductor) electrolyte $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (NZSP). Its structure consists of a framework formed by corner-sharing ZrO_6 octahedra and SiO_4/PO_4 tetrahedra, creating channels for sodium-ion migration, which enable high sodium-ion conductivity ($\sim 10^{-4}$ – 10^{-3} S cm^{-1} at 25 °C) [1]. Additionally, the material exhibits a thermodynamic stability window of 1.11–3.41 V vs. Na/Na⁺ [2].

In practical solid-state sodium-ion batteries with ceramic electrolytes, the electrolyte must be fabricated in the form of a dense thin film (<50 μm), the production of which remains a distinct scientific and technological challenge. Another important factor hindering the industrial implementation of solid-state sodium-ion batteries is the formation of a stable electrode/electrolyte interface.

A method for producing NZSP films using tape casting method is proposed. Its distinguishing feature is the use of a multifractional mixture of spherical ceramic agglomerates obtained by spray drying from an aqueous suspension of nanoscale particles (figure 1a). The particle size distribution was analyzed via dynamic light scattering method (DLS) (figure 1b). The resulting spherical agglomerates were fractionated by sedimentation into two size ranges, centered at approximately 1 μm and 10 μm . These fractions were then mixed with the initial NZSP nanoparticles to form a multimodal particle size distribution. The nanoparticles are used as a sintering aid. This optimized fraction combination allows for an increased number of ceramic particles in the slurry, which improves compaction and reduces shrinkage during sintering.

In this report, the factors influencing the formation of spherical agglomerates, the composition of the slurry and its influence on the production of dense membranes, as well as their electrochemical characteristics, will be discussed in detail. This approach demonstrates a route for engineering dense and structurally optimized NZSP membranes for solid-state sodium-ion batteries.

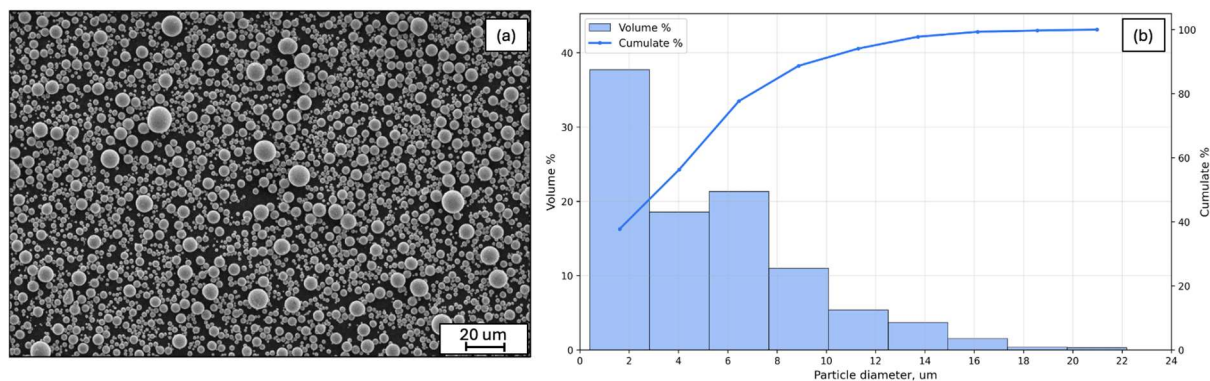


Figure 1. (a) NZSP spherical agglomerates obtained via spray-drying; (b) particle size distribution of the corresponding agglomerates obtained via DLS.

Reference List

- [1] A. C. Radjendirane et al., "Overview of Inorganic Electrolytes for All-Solid-State Sodium Batteries," *Langmuir*, vol. 40, no. 32, pp. 16690–16712, Aug. 2024, doi: 10.1021/acs.langmuir.4c01845.
- [2] Z. Zhang et al., "Na₃Zr₂Si₂PO₁₂: A Stable Na⁺-Ion Solid Electrolyte for Solid-State Batteries," *ACS Appl. Energy Mater.*, 3, 8, pp 7427–7437, June 2020, doi: 10.1021/acsaem.0c00820.

Acknowledgements

The authors thank the Russian Science Foundation (grant No. 25-23-01081).

Анодный материал на основе Fe_3O_4 для литий-ионных аккумуляторов: влияние связующего и условий синтеза

Андрей Ю. Попов¹, Филипп С. Волков¹, Светлана Н. Елисеева¹

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

a.y.popov@spbu.ru

В настоящее время лидирующее положение среди электрохимических накопителей занимают литий-ионные аккумуляторы благодаря их высокой эффективности и широким возможностям применения. Несмотря на хорошие эксплуатационные характеристики, дальнейшее повышение энергоёмкости аккумуляторов в том числе ограничивается характеристиками анодных материалов. Наиболее распространённый графитовый анод обладает сравнительно низкой теоретической ёмкостью ($\sim 372 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$), что стимулирует поиск альтернативных материалов с более высокими показателями хранения лития.

Особый интерес вызывают анодные материалы конверсионного типа, среди которых магнетит Fe_3O_4 считается одним из наиболее перспективных [1]. Благодаря наличию нескольких валентных состояний железа ($\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) Fe_3O_4 способен обеспечивать многостадийные окислительно-восстановительные процессы и высокую теоретическую ёмкость порядка $920 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, что значительно превосходит возможности графита. Дополнительным преимуществом магнетита является высокая распространённость железа в природе, низкая стоимость, экологическая безопасность и относительная простота синтеза. Однако практическое применение магнетита в качестве анодного материала сопровождается рядом проблем. К основным недостаткам относятся низкая электрическая проводимость, значительное изменение объёма при циклировании и нестабильность структуры, приводящая к деградации электрода и снижению циклической стабильности аккумулятора.

Для решения этих проблем активно разрабатываются различные подходы к модификации Fe_3O_4 . Наиболее эффективными направлениями считаются наноструктурирование материала, создание пористых и полых архитектур, а также формирование композитов с углеродными материалами. Дополнительное внимание уделяется контролю морфологии и размера кристаллитов Fe_3O_4 , поскольку эти параметры напрямую влияют на электрохимические характеристики материала [2].

Сферические наноразмерные частицы оксида железа были получены методом сольвотермального синтеза из растворов хлорида или нитрата железа в этиленгликоле с добавлением ацетата натрия в различных соотношениях. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин, после чего выдерживали в автоклаве при 200°C в течение 12 ч. Морфология и структура полученных частиц исследованы методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

Электродные материалы Fe_3O_4 были приготовлены с использованием связующих СМС и PVDF и исследованы в ячейках против металлического лития. Установлено, что независимо от прекурсора железа электроды с СМС демонстрируют более высокие значения ёмкости и лучшую циклическую стабильность. Кроме того, материалы, синтезированные из хлоридных прекурсоров, характеризуются более высокой ёмкостью при всех исследованных плотностях тока.

Список литературы

- [1] Ren H. и др. Recent Advances in the Application of Magnetite (Fe_3O_4) in Lithium-Ion Batteries: Synthesis, Electrochemical Performance, and Characterization Techniques // Chemistry of Materials. 2024. Т. 36, № 19. С. 9299–9319. 10.1021/acs.chemmater.4c02013
- [2] Bruck A. M. и др. Nanocrystalline iron oxide based electroactive materials in lithium ion batteries: the critical role of crystallite size, morphology, and electrode heterostructure on battery relevant electrochemistry // Inorg. Chem. Front. 2016. Т. 3, № 1. С. 26–40. 10.1039/C5QI00247H

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 25-23-01080).

NOVEL CHITOSAN SUCCINATE MEMBRANES WITH METAL OXIDE ADDITIVES FOR ENHANCED NANOFILTRATION WATER TREATMENT

Puzikova M.E.¹, Kuzminova A. I.¹, Dmitrenko M. E.¹, Penkova A. V.¹

¹*St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia.*

st095099@student.spbu.ru

In electrochemistry, whether in battery production, electroplating, electrosynthesis, or hydrogen energy, the purity of water and electrolytes is extremely demanding, as even minor impurities can lead to electrode poisoning, side reactions, reduced efficiency, and accelerated system degradation. Nanofiltration, unlike many traditional separation and purification methods, offers undeniable advantages such as environmental friendliness (due to reduced chemical consumption and reduced waste), and low energy consumption, as it operates at significantly lower pressures than reverse osmosis. Nanofiltration is used in a wide range of water and wastewater treatment applications, establishing itself as a highly efficient and cost-effective process. One of the most important applications of nanofiltration is removing heavy metal ions from industrial wastewater, which is crucial for many electrochemical processes. Given increasing demands on process efficiency and sustainability the development of enhanced membrane materials is required. This includes the creation of nanofiltration membranes with improved selectivity, higher permeability, increased resistance to fouling, and the ability to operate in aggressive chemical environments, opening up new horizons for the application of this technology.

Today one of the most important aspects of the development of sustainable membrane processes is the use of biodegradable polymers. In present work chitosan succinate was chosen as matrix for membranes as an alternative for chitosan because of his better solubility in water. The modification of the membranes was carried out by introducing metal oxides (Cr_2O_3 , ZnO , etc) into the matrix. The morphology and physicochemical properties of the membranes were studied using scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and contact angle measurement. The transport properties of the developed membranes based on succinate chitosan were evaluated during nanofiltration of aqueous solutions containing heavy metal ions (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}). Thus, the aim of this work was to study the influence of various modifiers on the structural, physicochemical and transport properties of membranes in the process of removing heavy metal ions for electrochemical energy.

Acknowledgements

The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 25-79-10102, <https://rscf.ru/en/project/25-79-10102/>. The experimental work of this study was facilitated by the equipment from the Resource Centre of Geomodel, Chemical Analysis and Materials Research Centre, Centre for X-ray Diffraction Methods, Magnetic Resonance Research Centre, Centre for Innovative Technologies of Composite Nanomaterials, Nanophotonics Centre, Computer Centre, Cryogenic department, Thermogravimetric and Calorimetric Research Centre and the Interdisciplinary Resource Centre for Nanotechnology at the St. Petersburg State University.

Исследование электрохимических характеристик анодов НИА на основе неграфитизируемого углерода в эфирных и карбонатных электролитах

Репина А.А.¹, Иноземцева А.И.^{1,2}

¹ *Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия*

² *МФТИ, Москва, Россия*

anre6556@gmail.com

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) доминируют на рынке вторичных источников питания, применяясь практически во всей портативной электронике. С ростом потребности в мобильных накопителях энергии в мире, возникает проблема, связанная с ограниченным содержанием и неравномерным распределением лития в земной коре в отличие от натрия или калия. Это ведёт к удорожанию как самого лития, так и производства батарей на его основе[1]. Поэтому как альтернативный вариант выступают натрий-ионные аккумуляторы (НИА): натрий занимает шестое место по распространённости на планете, а его запасы рассредоточены по всему миру[2]. Тем не менее, натрий-ионные аккумуляторы (НИА) до сих пор обладают рядом нерешённых проблем. В числе ключевых задач - выбор подходящего анодного материала, который обеспечивает высокую ёмкость и кулоновскую эффективность, а также минимизацию необратимой потери ёмкости на первом цикле заряда-разряда.

В данной работе были исследованы электрохимические характеристики анодов на основе неграфитизированного углерода марок ВНС-300 и HCS. Образцы углерода были охарактеризованы методами КР-спектроскопии, РФА, БЭТ. Было показано, что ВНС-300 содержит около 1 масс.% примеси графита. Был проведен подбор составов активных электродных масс и методики нанесения их на алюминиевую подложку. В качестве электролитов были исследованы составы 1М NaPF₆ (гексафторфосфат натрия) в диметоксэтане (DME), диметиловом эфире диэтиленгликоля (DEG), тетраэтиленгликольдиметиловом эфире (TEG), смеси этиленкарбонат:этилметилкарбонат (1:3 и 3:7).

Далее были проведены гальваностатические испытания электродов из неграфитизируемого углерода в полужайках (HC/Na) типа «коин» и «пауч».

После циклирования электроды промывали этилметилкарбонатом (ЕМС) и сушили под вакуумом 20 минут для дальнейшего исследования проциклированных образцов методами КР-спектроскопии и РФА.

Было показано, что углерод марки HCS при циклировании током C/10 в полужайках типа «коин» демонстрирует более высокую емкость в эфирных электролитах (230 мАч/г), чем в карбонатных (200 мАч/г). При этом 50% емкости составляет адсорбция (наклонная область разрядной кривой), и 50% - интеркаляция и образование кластеров натрия. Для углерода марки ВНС-300 при циклировании в эфирных электролитах на токах C/10 (250 мАч/г), C/5 (200 мАч/г) и C наблюдалась небольшая потеря ёмкости (в пределах 25%). При этом основная доля емкости (60%) приходится на участок плато, что указывает на интеркаляцию и образование кластеров натрия как на основные механизмы натрирования.

Данные КР-спектроскопии электродов показали, что при циклировании не наблюдается увеличения количества дефектов в структуре неграфитизируемого углерода. Однако, по данным РФА, при циклировании происходит смещение пика графитовой примеси в ВНС-300 (26,4 2 θ) в сторону меньших углов в эфирных электролитах, что указывает на увеличение межплоскостного расстояния и разрушение графитовой структуры. При этом в карбонатных электролитах данный пик не изменяется при циклировании, что позволяет предположить отсутствие интеркаляции натрия в графит в этих электролитах.

Список литературы

- [1] Brian L. Ellis, Linda F. Nazar. Current Opinion in Solid State and Materials Science// Sodium and sodium-ion energy storage batteries, Vol.16. 2012, p.168-177/ Current Opinion in Solid State and Materials Science. DOI: 10.1016/j.cossms.2012.04.002
- [2] Jang-Yeon Hwang, Seung-Taek, MyungYang-Kook Sun. Sodium-ion batteries: present and future //Chem. Soc. Rev., 2017, 46, 3529-3614. DOI: 10.1039/C6CS00776G

Study of the Sn^{4+} ions doping possibility of nickel-rich layered oxides

Alina D. Romanova¹, Ladimira V. Kononova¹, Alexandra A. Savina¹, Nikita D. Davidov¹,
Anton O. Boev¹, Maria A. Kirsanova¹, Artem A. Abakumov¹

¹ Skolkovo institute of science and technology, Moscow, Russia

Alina.Romanova@skoltech.ru

Ni-rich layered transition metal oxides with the common composition $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x \geq 0.8$, commonly referred to as NMC) are among the most promising cathode materials for lithium-ion batteries (LIBs) due to their high discharge specific capacity. However, widespread industrial adoption of Ni-rich NMC is limited by low cycling stability during electrochemical cycling. One of the primary causes of material degradation is anisotropic unit cell volume change during lithium (de)intercalation, which induces microcracking within the agglomerates. To address the issue of microcracking in agglomerated particles, a structural stabilization strategy based on low-concentration tetravalent tin (Sn^{4+}) doping was employed. Previous studies indicate that the solubility of Sn in other cathode materials such as Li-rich NMC is limited, not exceeding 4.5 mol% [1]. While significant Sn incorporation into the layered structure has been demonstrated in non-equilibrium phases synthesized via Na^+/Li^+ ion exchange [2], such compounds tend to crystallize in a rock-salt structure rather than retaining the $\alpha\text{-NaFeO}_2$ -type layered arrangement due to the similar ionic radii of Sn^{4+} and alkali metals [2]. To date, there have been few investigations covering Sn^{4+} -doped Ni-rich NMC, particularly regarding its effect on long-term structural integrity.

Accordingly, this study investigates the possibility of Sn^{4+} doping in Ni-rich NMC with the nominal composition $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811). It was found that even at a low concentration (3.3 mol%), the tin-containing phase (lithium stannate, Li_2SnO_3) tends to form extended defects and segregate as Li-rich domains, despite NMC811 not being a Li-rich system. Li_2SnO_3 is present both along grain boundaries and within the primary particles of the agglomerates. Nevertheless, by suppressing crack formation during prolonged cycling, the modified material demonstrated a 12% improvement in capacity retention over 300 cycles (at 1C within a voltage window of 2.7–4.3 V vs. Li^+/Li) compared to the pristine counterpart, along with a 5–8% enhancement in rate capability across various current densities.

References

- [1] Morozov V., Savina A. et al. Li-based layered nickel–tin oxide obtained through electrochemically-driven cation exchange // The Royal Society of Chemistry. 2021. 11. 28593 – 28601. DOI: 10.1039/d1ra05246b.
- [2] Paulus A., Hendrickx M. et al. An in-depth study of Sn substitution in Li-rich/Mn-rich NMC as a cathode material for Li-ion batteries // The Royal Society of Chemistry. 2020. 49. 10486–10497. DOI: 10.1039/D0DT01047B.

Acknowledgements

The research work is supported by Russian Science Foundation (RSF) (#23-73-30003).

Получение твердых полимерных электролитов на основе поли(1,3-диоксолана) путем электроинициируемой полимеризации

Дмитрий Ю. Семерухин, Александр В. Бабкин, Владимир Г. Сергеев¹

¹ *Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

dmitrii.semerukhin@chemistry.msu.ru

Твердые полимерные электролиты (ТПЭ) рассматриваются как перспективная альтернатива жидким электролитам в металл-ионных аккумуляторах благодаря повышенной механической устойчивости и большей безопасности, что открывает возможность для использования литиевого анода. Среди различных полимерных матриц особое внимание привлекает поли(1,3-диоксолан) (ПДОЛ) - аналог полиэтиленоксида позволяющий добиться более высоких значений ионной проводимости, также, данный полимер может быть синтезирован непосредственно внутри ячейки аккумулятора методом «in situ» полимеризации [1,2]. Особый интерес представляет электрохимически инициируемая полимеризация, позволяющая отказаться от использования химических инициаторов и упростить технологический процесс. Подобный метод инициирования на данный момент мало изучен и нуждается в более детальном исследовании [3].

В данной работе исследовано влияние условий электроинициируемой полимеризации 1,3-диоксолана (ДОЛ) в системе ДОЛ+ LiTFSI, на свойства получаемых квазитвердых полимерных электролитов. Работа проводилась с использованием сухих материалов в инертной атмосфере с контролируемым содержанием влаги и кислорода (<0,5 ppm). Полимеризация проводилась в режиме циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов, обеспечивающем окисление мономера. Варьировались скорость развертки потенциала и количество циклов при фиксированном общем времени синтеза (20 часов). Исследование полученных образцов включало анализ ионной проводимости методом электрохимической импедансной спектроскопии, оценку молекулярно-массовых характеристик методом гель-проникающей хроматографии, а также изучение морфологии получаемых ТПЭ с помощью сканирующей электронной микроскопии.

В ходе работы было обнаружено, что электроинициируемая полимеризация ДОЛ протекает по катионному механизму. Данный вывод основан на экспериментах с использованием пиридина, который практически полностью подавляет образование полимера, что свидетельствует об определяющей роли катионных активных центров в процессе роста полимерной цепи. Были также синтезированы твердые полимерные электролиты путем полимеризации ДОЛ в порах коммерческого сепаратора Celgard 2500.

Анализ молекулярно-массовых характеристик синтезированных полимеров показал, что варьирование параметров электроиницированного синтеза позволяет влиять на среднюю молекулярную массу и полидисперсность ПДОЛ. На микрофотографиях ТПЭ продемонстрированы значительные различия в степени заполнения пор сепаратора полимером в зависимости от скорости развертки потенциала. Наиболее равномерное заполнение наблюдается в образцах, полученных в оптимальном режиме. Исследование ионной проводимости синтезированных ТПЭ показало ее зависимость как от концентрации литиевой соли, так и от условий электрохимической полимеризации.

Таким образом в работе продемонстрировано, что электроинициируемая полимеризация 1,3-диоксолана в присутствии LiTFSI является эффективным методом получения квазитвердых полимерных электролитов с возможностью контроля характеристик получаемого ТПЭ. Установлено, что скорость развертки потенциала в режиме циклической вольтамперометрии – является критическим параметром, определяющим конечные характеристики ТПЭ.

Полученные результаты создают основу для дальнейшего совершенствования технологии in situ формирования твердых полимерных электролитов в литиевых батареях без использования химических инициаторов.

Список литературы

- [1] Tang W., Zhou T., Duan Y., Zhou M., Li Z., Liu R. Nonflammable in situ PDOL-based gel polymer electrolyte for high-energy-density and high safety lithium metal batteries // Carbon Neutralization. 2024. Т. 3, № 3. С. 386–395. DOI: 10.1002/cnl2.130.
- [2] Yang H., Zhang B., Jing M., Shen X., Wang L., Xu H., Yan X., He X. In Situ Catalytic Polymerization of a Highly Homogeneous PDOL Composite Electrolyte for Long-Cycle High-Voltage Solid-State Lithium Batteries // Advanced Energy Materials. 2022. Т. 12, № 41. С. 2201762. DOI: 10.1002/aenm.202201762.
- [3] Albanelli N., Capodarca F., Zanoni M., Lacarbonara G., Focarete M.L., Gualandi C., Arbizzani C. In situ polymerized poly(1,3-dioxolane) in polyacrylonitrile porous scaffolds: A novel composite polymer electrolyte for room temperature battery application // Journal of Power Sources Advances. 2024. Т. 26. С. 100140. DOI: 10.1016/j.powera.2024.100140.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 25-93-28002).

Роль модификации высокозарядными ионами в улучшении электрохимических свойств Ni-обогащенных катодных материалов

Люция А. Ситникова, Екатерина А. Должикова, Александра А. Савина, Артем М. Абакумов¹

¹ Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

Lyutsia.Sitnikova@skoltech.ru

Ni-обогащённые слоистые оксиды переходных металлов $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$, $x \geq 0,8$, Ni-обогащенные NMC) являются перспективными катодными материалами для литий-ионных аккумуляторов нового поколения благодаря высокой плотности энергии [1]. Однако быстрая деградация емкости при длительном циклировании и низкая механическая и термическая стабильность ограничивают их широкое практическое применение. Основными причинами этих недостатков являются процессы, протекающие на границе электрод/электролит, структурные превращения и выделение кислорода при повышенных напряжениях. В последнее время модификация высокозарядными ионами (Ta^{5+} , Ti^{4+} , W^{6+} и т.д.) рассматривается как перспективная стратегия для повышения электрохимической и структурной стабильности Ni-обогащенных NMC [2]. Тем не менее фундаментальные механизмы, посредством которых подобные допанты улучшают характеристики материала, остаются недостаточно изученными и требуют дальнейшего исследования.

В данной работе исследовано влияние модификации Ni-обогащённого слоистого оксида LiNiO_2 высокозарядными ионами на его физико-химические, микроструктурные и электрохимические свойства. Для этого была синтезирована серия $\text{Li}[(\text{Ni})_{1-x}(\text{Me}^{(5,6)+})_x]\text{O}_2$ ($\text{Me} = \text{Nb}^{5+}$, Mo^{6+} , $x = 0,05-0,10$) методом высокотемпературного отжига смеси $\text{Ni}(\text{OH})_2$, источника лития и оксидов легирующих элементов в потоке кислорода. По данным порошковой рентгеновской дифракции все образцы имеют слоистую структуру типа $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (пр. гр. $R-3m$), при этом степень катионного разупорядочения снижается при уменьшении концентрации вводимого высокозарядного иона. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что добавление небольших количеств Nb^{5+} и Mo^{6+} изменяет морфологию первичных частиц от прямоугольных кристаллитов до удлинённых пластин, наследуемых от прекурсора $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Гальваностатические испытания показали, что все модифицированные образцы обладают повышенной стабильностью после длительного циклирования. Методом спектроскопии электрохимического импеданса было установлено, что модификация Nb^{5+} и Mo^{6+} приводит к значительному снижению сопротивления переноса заряда на границе электрод/электролит, что способствует ускоренной кинетике транспорта ионов лития. Методом просвечивающей электронной микроскопии образцов после длительных циклов заряда-разряда также обнаружено, что на поверхности немодифицированного LiNiO_2 происходит структурная трансформация из фазы O3 в фазу O1. В Mo-модифицированных образцах количество таких превращений снижено, а в Nb-модифицированных образцах они полностью подавлены.

Список литературы

- [1] Li W. et al. High-nickel layered oxide cathodes for lithium-based automotive batteries // Nature Energy. 2020. V5, P26–34. DOI: 10.1038/s41560-019-0513-0
- [2] Ryu H.-H. et al. $\text{Li}[\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.09}\text{W}_{0.01}]\text{O}_2$: A New Type of Layered Oxide Cathode with High Cycling Stability // Advanced Energy Materials. 2019. V9. P1902698. DOI: 10.1002/aenm.201902698

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект 23-73-30003)

Development of PEBA/HKUST-1 Mixed Matrix Membranes for Pervaporation and Gas Separation: Application in Electrochemical Power Systems

Anastasia Sotnikova, Anastasia Stepanova, Anna Kuzminova, Mariia Dmitrenko, Anastasia Penkova

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

Nastyasss0401@gmail.com

The electrochemical industry and electric power engineering are in critical need of energy-efficient and environmentally friendly technologies for the separation of liquid and gas mixtures. Traditional methods, such as distillation, are ineffective when dealing with azeotropic mixtures or purifying gases from impurities. In this regard, membrane technologies are becoming a key tool for the modernization of electrochemical processes, enabling a reduction in energy consumption and an increase in environmental safety.

Pervaporation and gas separation are among the most advanced membrane processes used for the separation of low molecular weight components, azeotropic mixtures, as well as for gas purification. These processes feature low energy consumption and compact design, which is particularly important for the electrochemical industry, where energy costs for separation are very high.

For example, in microbial fuel cells, during electricity generation, isopropanol accumulates in the anode chamber, which reduces proton transfer efficiency and poisons the membrane. Furthermore, during the electrochemical reduction of carbon dioxide (CO₂), methane impurities (CH₄) in the feed gas poison gas diffusion electrodes.

In this study, the hydrophobic polymer poly(ether-block-amide) (PEBA, Pebax 2533) was chosen for the development of novel dense and supported membranes for the pervaporation separation of isopropanol/water and phenol/water mixtures, as well as for CO₂/CH₄ gas separation. To modify the PEBA polymer matrix, the copper-based metal-organic framework HKUST-1 was used, which possesses high porosity. The structure and physicochemical properties of the obtained membranes were investigated using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), thermogravimetric analysis (TGA), swelling degree measurements, and water contact angle measurements.

It was shown that the modification of PEBA with the HKUST-1 metal-organic framework leads to a significant improvement in the transport properties of the membranes during pervaporation due to an increase in effective surface area, enhanced hydrophilicity, and the creation of additional transport channels. Supported membranes obtained by depositing a thin selective layer of the PEBA/HKUST-1 composite onto a porous MFFC (fluoroplast F42L) substrate demonstrated a multiple increase in permeation flux while maintaining high selectivity. Thus, the developed PEBA/HKUST-1 membranes are promising materials for use in electrochemical power systems, including the purification of electrolytes for fuel cells, gas conditioning for electrochemical CO₂ reduction, and the protection of electrodes from organic pollutants by gas separation and pervaporation methods.

Acknowledgements

The authors acknowledge Saint-Petersburg State University for a research grant 102591880. The experimental work was facilitated by the equipment from the following core facilities at St. Petersburg State University: the Computing Centre; the Centre for Geo-Environmental Research and Modelling (GEOMODEL); the Centre for Innovative Technologies of Composite Nanomaterials; the Interdisciplinary Resource Centre for Nanotechnology; the Magnetic Resonance Research Centre; the Chemical Analysis and Materials Research Centre; the Nanophotonics Centre; the Centre for Optical and Laser Materials Research; the Thermo-gravimetric and Calorimetric Research Centre; the Centre for Physical Methods of Surface Investigation; the Centre for Diagnostics of Functional Materials for Medicine, Pharmacology and Nanoelectronics; the Centre for X-ray Diffraction Studies; and the Cryogenic department.

Влияние примесного состава и условий получения на микроструктуру и электрохимические характеристики анодных материалов для НИА

Султанова Я.В., Дрожжин О.А., Антипов Е.В.

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

yana.sultanova2016@yandex.ru

Неграфитизируемый углерод (в англоязычной литературе «hard carbon», HC) является наиболее перспективным анодным материалом для натрий-ионных аккумуляторов по ряду причин [1]. HC отличается высокой удельной ёмкостью и стабильностью при длительном циклировании, простотой синтеза и широким выбором источников исходного сырья, включая углеводы, природные и синтетические полимеры, биомассу. Потенциальным источником для получения HC являются как первичная, так и вторичная биомассы [2] (побочные продукты производств и биоотходы). В данной работе в качестве источников были рассмотрены следующие прекурсоры: углеводы - глюкоза и лактоза, природные полимеры - целлюлоза, представленная в виде микрокристаллической целлюлозы и целлюлозного волокна, а также первичная и вторичная биомассы. Первичная биомасса представлена борщевиком Сосновского, водорослями фукус, вторичная - отходами масложировой промышленности, а именно подсолнечный жмых и лузга.

Целью данной работы являлось изучение влияния зольности исходного сырья на электрохимические характеристики получаемых материалов, а также определение влияния неорганических примесей в высокозольном прекурсоре на микроструктуру и электрохимические характеристики получаемых образцов.

По результатам измерений зольности источники были классифицированы на низко- и высокозольные. В качестве критерия использовали значение 5 масс.%. материалы с зольностью более 5 масс.% относили к высокозольным (Подсолнечный жмых и Фукус пузырчатый; их зольность составила 8,9 масс.% и 27,0 масс.%, соответственно).

Материалы, полученные из низкозольных источников, продемонстрировали лучшие электрохимические характеристики. Наилучший образец был получен из микрокристаллической целлюлозы: разрядная ёмкость составила $303 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, кулоновская эффективность первого цикла - 90 %.

Материалы, полученные из низкозольной биомассы — подсолнечной шелухи — также продемонстрировали высокие электрохимические характеристики: удельная разрядная ёмкость $248 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ и кулоновская эффективность первого цикла - 85 %.

Были рассмотрены методы предварительной обработки исходного сырья на воздухе в разном температурном интервале с последующим пиролизом при температуре 1300°C , а также изучено влияние предварительной обработки на состав, микроструктуру и электрохимические свойства материала.

Среди образцов на основе подсолнечного жмыха наибольшую разрядную ёмкость ($222 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) продемонстрировал образец, полученный путём двухстадийного синтеза с температурой предварительной карбонизации 150°C и с последующим отжигом при 1300°C .

Список литературы

- [1] Fan X. et al. Research progress on hard carbon materials in advanced sodium-ion batteries //Energy Storage Materials. – 2024. – Т. 69. – С. 103386. DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103386
- [2] Lakienko G. P. et al. Sosnowskyi hogweed-based hard carbons for sodium-ion batteries //Batteries. – 2022. – Т. 8. – №. 10. – С. 131. DOI: 10.3390/batteries8100131

Синтез сферического предшественника катодного материала для высокомоощных ЛИА на основе LiCoO_2

Татьяна С. Туманова¹, Татьяна А. Абакумова¹

¹ ООО «РУСТОР», Москва, Россия

tanya-tumanova20@mail.ru

Общепринятой технологией производства LiCoO_2 (LCO) является твердофазное спекание источника кобальта (оксида, гидроксида, карбоната) с источником лития, в качестве которого выступает LiOH , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Li_2CO_3 или их смесь, в результате чего образуется требуемый катодный активный материал (КАМ). Как правило, твердофазное спекание требует многостадийного отжига и высокой температуры $\geq 900^\circ\text{C}$, что приводит к образованию полигональных крупнокристаллических частиц LCO. Крупные кристаллические частицы LCO не являются оптимальным выбором для создания высокомоощных ЛИА из-за существенных диффузионных ограничений, обусловленных значительной длиной миграционного пути катионов лития из центра таких частиц к их поверхности при заряде и обратно – при разряде. Сокращение пути диффузии катионов Li^+ за счет уменьшения размеров частиц катодного материала и создания иерархических структур с открытыми порами позволяет облегчить транспорт катионов Li^+ .

Одним из вариантов таких иерархических структур являются сферические или округлые поликристаллические агломераты размером 10-15 мкм, состоящие из первичных зерен субмикронного размера.

Данная работа посвящена разработке способа синтеза соединения-предшественника активного катодного материала (пКАМ) на основе гидрата основного карбоната кобальта (II) $\text{Co}_2[(\text{OH})_2]_{1-x}[\text{CO}_3]_{1+x}\cdot y\text{H}_2\text{O}$, который состоит из первичных наночастиц, сформированных в агломераты околосферической формы. В докладе будут представлены результаты влияния таких параметров контролируемого осаждения пКАМ, как температура, выбор комплексообразователя и pH, на фазовые и морфологические характеристики продукта. Так же будут представлены данные электрохимического тестирования КАМ LCO, полученного из пКАМ $\text{Co}_2[(\text{OH})_2]_{1-x}[\text{CO}_3]_{1+x}\cdot y\text{H}_2\text{O}$.

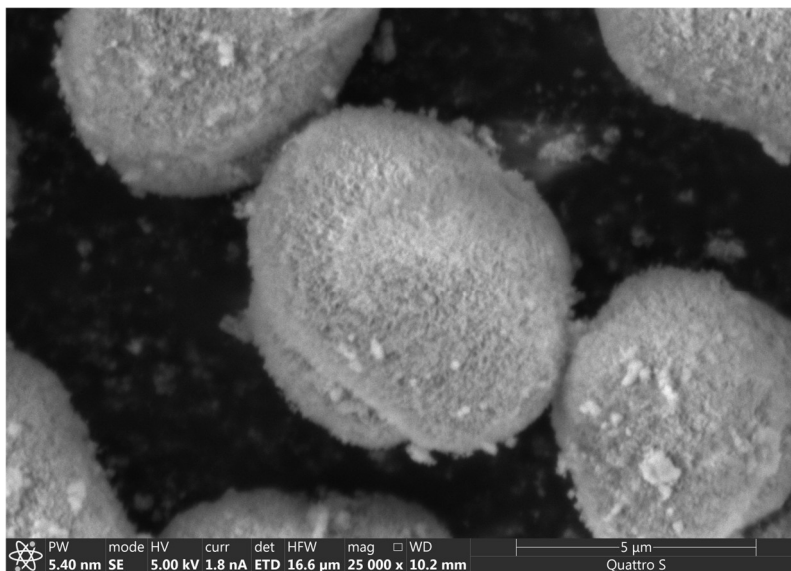


Рисунок 1. Сферический предшественник катодного материала для высокомоощных ЛИА на основе LiCoO_2 .

Новые высокеемкие анодные материалы для натрий-ионных аккумуляторов

Нелли Р. Хасанова^{1,2}, Родион В. Панин¹, Илья Р. Черкащенко^{2,1}, Максим В. Захаркин¹, Евгений В. Антипов^{1,2},

¹ *Московский государственный университет, Москва, Россия*

² *Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия*

Чтобы натрий-ионные аккумуляторы (НИА) стали полноценной альтернативой традиционным перезаряжаемым батареям в крупномасштабных приложениях, необходимо постоянно совершенствовать свойства электродных материалов, которые определяют энергоёмкость и мощность этих устройств. В связи с этим, разработка новых материалов, в которых реализуются многоэлектронные редокс-переходы, может привести к значительному повышению энергоемкости НИА.

В настоящей работе будут представлены новые анодные материалы для НИА, разработанные на основе фосфатов ниобия $\text{NaNbM}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Cr}$) со структурой NASICON [1-3]. Эти материалы способны обратимо интеркалировать до трёх ионов Na^+ на формульную единицу, обеспечивая удельную ёмкость не менее 160 $\text{mA}\cdot\text{ч/г}$ при скорости 1С. Электрохимические процессы, которые соответствуют многоэлектронным окислительно-восстановительным реакциям $\text{Nb}^{5+}/\text{Nb}^{4+}$, $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{3+}$ и $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$, протекают при среднем рабочем потенциале порядка 1.5 В отн. Na^+/Na . Это исключает возможность выделения натрия на высоких скоростях циклирования, что делает их более предпочтительными по сравнению с углеродными анодами, которые используются в натрий-ионных аккумуляторах в настоящее время. Полученные материалы также отличаются высокой термической стабильностью, превосходя показатели углеродных анодов [2, 3].

Для анодных материалов на основе $\text{NaNbM}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{M}=\text{V}, \text{Cr}$) разработаны различные методы получения, а также исследована циклическая и скоростная стабильность. Оба материала протестированы в полных ячейках с $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ катодом, полученные результаты подтвердили принципиальную возможность создания прототипов НИА на основе $\text{NaNbV}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{NaCrNb}(\text{PO}_4)_3$ анодов. Благодаря многочисленным преимуществам, включающим большой рабочий потенциал, высокую термическую и циклическую стабильность, а также относительную простоту синтеза, полученные материалы с высокой емкостью можно рассматривать как перспективные для применения в НИА.

Список литературы

- [1] Хасанова Н.Р., Панин Р.В., Черкащенко И.Р., Антипов Е.В. Электродный материал металл-ионных аккумуляторов, электрод и аккумулятор на его основе. Патент 2796475 РФ, 2023.
- [2] Khasanova N.R., Panin R.V., Cherkashchenko I.R., Zakharkin M.V., Novichkov D.A., Antipov E.V. $\text{NaNbV}(\text{PO}_4)_3$: Multielectron NASICON-Type Anode Material for Na-Ion Batteries with Excellent Rate Capability// *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15, 30272-30280. DOI: 10.1021/acsami.3c04576
- [3] Panin R. V., Cherkashchenko I. R., Zaitseva V. V., Samigullin R. R., Zakharkin M. V., Novichkov D. A., Babkin A. V., Mikheev I. V., Khasanova N. R., Antipov E. V. Realizing Three-Electron Redox Reactions in NASICON-Type $\text{NaCrNb}(\text{PO}_4)_3$ for Sodium Ion Battery Applications // *Chemistry of Materials*. 2024. 36, №14. С. 6902-6911. DOI: 10.1021/acs.chemmater.4c00933.

Благодарности

Работа осуществлена при финансовой поддержке гранта РНФ 23-13-00071-П (80 П).

Твердые полимерные электролиты на основе смесей полиэтиленгликоля различных молекулярных масс

Екатерина В. Хомутова¹, Анна К. Беркович², Александр В. Бабкин²

¹Факультет наук о материалах, МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

²Химический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

rinakhomutova@gmail.com

На сегодняшний день разработка твердотельных аккумуляторов является актуальным и активно развивающимся направлением, основная задача которого сводится к получению эффективного твердого электролита, где немалую роль играют полимерные материалы. Полиэтиленгликоль (ПЭГ) активно исследуется в качестве полимерного электролита, способного эффективно проводить ионы лития, однако его активная кристаллизация существенно влияет на эффективность ионного транспорта при комнатной температуре, в связи с чем большой интерес представляет создание материалов на основе ПЭГ различной архитектуры, препятствующей его кристаллизации.

В ходе данной работы были изготовлены тонкие плёнки из смеси ПЭГ молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ и $1 \cdot 10^3$ в массовых соотношениях от 10:1 до 1:10. Полученные серии образцов были исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии. На термограммах полученных образцов наблюдаются два пика в диапазонах температур от 34.2°C до 42.1°C и от 61.6°C до 67.0°C, что соответствует областям плавления ПЭГ-1000 и ПЭГ-1000000 и свидетельствует об образовании двухфазной системы.

Для исследования зависимости ион-проводящих и термических свойств от содержания соли бис(трифторметансульфонил)имид лития (LiTFSI) в составе была изготовлена серия образцов на основе смеси ПЭГ молекулярной массой $1 \cdot 10^6$ и ПЭГ молекулярной массой $1 \cdot 10^3$ в соотношении 1:10 масс.% с молярными соотношениями соли и звеньев этиленоксида (ЭО):Li (1:1, 1:2, 1:4, 1:6, 1:8). При введении соли в смесь полимеров для образцов с соотношениями ЭО:Li (1:4, 1:6, 1:8) наблюдается значительное уменьшение интенсивности пиков, характерных для плавления ПЭГ-1000 и ПЭГ-1000000, что говорит о снижении степени кристалличности системы в целом. Установлено также, что для образца с соотношением ЭО:Li – 2:1 в области плавления наблюдается только один пик, а для образца с соотношением ЭО:Li – 1:1 пики в области плавления отсутствуют. Это свидетельствует о подавлении кристалличности при увеличении концентрации LiTFSI в образце. Наилучшее значение ионной проводимости, полученное для системы с соотношением ЭО:Li – 1:1, составило $\sim 9 \cdot 10^{-5} (\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1})$.

Благодарности

Работа выполнена по госбюджетной тематике НИР (номер ЦИТИС: 121031300084-1).

Микроструктурная оптимизация слоистых катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов нового поколения

Эвелина Э. Шиловских¹, Люция А. Ситникова¹, Александра А. Савина¹, Артем М. Абакумов¹

¹ Сколковский институт науки и технологий, CEST, Москва, Россия

evelina.shilovskikh@skoltech.ru

Развитие высокоэнергоемких литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) неразрывно связано с переходом к катодным материалам на основе никель-обогащенных слоистых оксидов (Ni-rich NMC). Однако их широкое внедрение сдерживается недостаточной термической стабильностью и склонностью к интенсивному межкристаллитному растрескиванию при глубоком делитировании, что создает риски для безопасности и ведет к снижению ресурса ЛИА при циклировании, особенно при эксплуатации в области высоких потенциалов ($\geq 4,2$ В отн. Li^+/Li). В данном контексте кобальтит лития (LiCoO_2 , LCO) выступает в качестве фундаментальной модельной системы для изучения общих закономерностей деградации слоистых материалов. В отличие от Ni-rich NMC, LCO не склонен к катионному разупорядочению, что позволяет в явном виде разделить вклад микроструктурных особенностей и внутренних структурных изменений в процесс деградации при высоких потенциалах. Тем не менее, несмотря на широкое применение LCO в портативной электронике [1], сохраняется дефицит систематических данных, связывающих микроструктурные особенности материала (включая форму и размер первичных частиц, их взаимное расположение в агломератах, удельную площадь поверхности, объём и связность пор внутри агломерата, а также распределение агломератов по размерам) с процессами деградации.

В данной работе с помощью микроволнового гидротермального и сольватермального методов синтеза была получена серия модельных образцов LCO с призматической и сферической формой как первичных частиц, так и агломератов. Условия высокотемпературного литирования были оптимизированы с применением термогравиметрии (ТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА). Полученные материалы охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для оценки фазовой чистоты, морфологии частиц и структурных особенностей. Электрохимические характеристики образцов оценены в условиях циклирования при повышенных напряжениях ($\geq 4,2$ В отн. Li^+/Li); применены циклическая вольтамперометрия (для изучения обратимости фазовых переходов) и импедансная спектроскопия (для оценки кинетики переноса заряда). Материалы после длительного циклирования изучены просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ). В докладе будет показана корреляция между морфологическими особенностями LCO и степенью деградации его ёмкостных характеристик. Полученные закономерности позволяют перенести принципы дизайна микроструктуры на высоконикелевые системы для создания трещиностойких катодных материалов нового поколения с повышенной удельной емкостью.

Список литературы

- [1] Wang L. et al. Reviving lithium cobalt oxide-based lithium secondary batteries-toward a higher energy density //Chemical Society Reviews. – 2018. – Т. 47. – №. 17. – С. 6505-6602.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект 23-73-30003).

Переработка сверхвысокомолекулярного полиэтилена в микропористые ленты для использования в качестве сепараторов в литий-ионных батареях

Эйсмонт З.В.¹, Голубев Е.К.¹, Кечежян А.С.¹, Александров Ю.Д.², Сергеев В.Г.²,
Озерин А.Н.¹

¹ ИСПМ РАН, г. Москва, Профсоюзная улица, 70

² Химический факультет МГУ, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, стр. 3.

zveismont@gmail.com

В настоящее время сепараторы для литий-ионных аккумуляторов изготавливаются из различных полиолефинов, среди которых полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП) являются наиболее широко используемыми материалами. Однако сепараторы, изготовленные из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (далее – СВМПЭ), более прочные, устойчивы к проколам, химически инертны и электрохимически стабильны при высоких плотностях токов заряда-разряда, что критично для применения в аккумуляторах с высокой энергоемкостью [1, 2].

Для получения заготовок микропористых сепараторов монолитную ленту, полученную методом прямого безрастворного твердофазного формования реакторного порошка СВМПЭ, подвергали набуханию в высококипящем растворителе с последующим замещением низкокипящим растворителем, который, в свою очередь, удаляли из заготовки сначала при комнатной, а затем при повышенной температуре. Полученные заготовки подвергали двуслойной ориентационной вытяжке с получением пористых лент, для которых определяли физико-механические и электрохимические характеристики при использовании в качестве сепаратора в электрохимической ячейке. В качестве высококипящего растворителя в разрабатываемой технологии использовали такие органические растворители как декалин, вазелиновое масло, скипидар.

Показано, что стадия вытяжки микропористых лент из СВМПЭ существенно влияет как на характеристики самого сепаратора, так и на показатели электрохимической ячейки в целом. Изготовление сепараторов описанным выше способом характеризуется низкой себестоимостью производства, простотой реализации процесса и позволяет получить образцы, превосходящие, по ряду показателей, характеристики образцов сепараторов, используемых в настоящее время в промышленном производстве литий-ионных аккумуляторов.

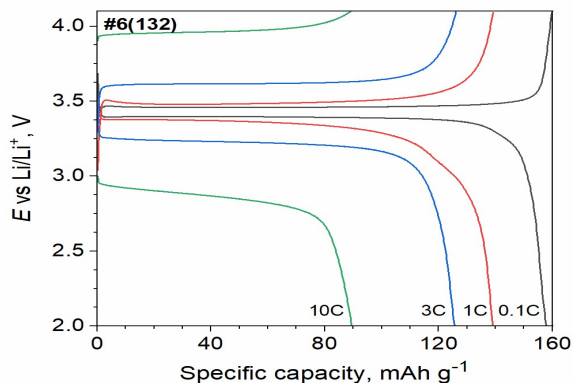
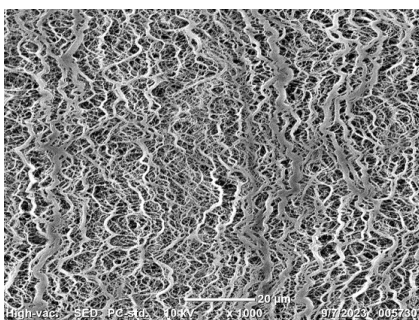


Рисунок 1. Оценка пригодности использования микропористых пленок из СВМПЭ в качестве сепаратора для литий-ионной батареи.

(слева) Электронно-микроскопический снимок поверхности микропористой мембраны из СВМПЭ
(справа) Кривая заряда/разряда полужайки с LiFePO₄-катадами и сепаратором из СВМПЭ.

Список литературы

- [1] Li, R. Nanoporous UHMWPE Membrane Separators for Safer and High-Power-Density Rechargeable Batteries / R. Li, P. Gao // Global Challenges. – 2017. – Vol. 1. – Art. 1700020. – DOI 10.1002/gch2.201700020.
- [2] Trinh, H. N. Advancements and challenges in polymer-based separators for lithium-ion batteries / H. N. Trinh, M. Eesaee, S. Shahgaldi [и др.] // Energy Storage Materials. – 2025. – DOI 10.1016/j.ensm.2025.104153.



ЗАОЧНОЕ УЧАСТИЕ

ABSTRACT ONLY

Твердофазные электроды литиевого аккумулятора

Михаил А. Бешкарев, Сергей Е. Смирнов

Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва, Россия

beshkarevma@mpei.ru

Несмотря на то, что литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) уже достигли высокого уровня технического совершенства и доминируют на рынке портативной электроники и электротранспорта, научные исследования и опытно-конструкторские разработки в этой области продолжают чрезвычайно активно. Основными движущими силами являются потребность в дальнейшем повышении удельной энергии, увеличении срока службы, улучшении безопасности и снижении стоимости. Перспективы развития связаны как с эволюционным совершенствованием существующих материалов и конструкций, так и с созданием принципиально новых электрохимических систем, которые в будущем могут прийти на смену современным ЛИА. Многие проблемы литиевых аккумуляторов обусловлены наличием в их составе жидкого электролита, коррозионная активность которого является причиной падения энергетических характеристик, ресурса и сохраняемости аккумулятора. В настоящее время одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений является разработка твердотельных аккумуляторов, в которых жидкий органический электролит заменяется на твердый неорганический, полимерный или композиционный материал. Такая замена позволяет значительно повысить безопасность, поскольку твердый электролит негорюч и исключает возможность утечек. Кроме того, твердотельная конструкция открывает путь к использованию металлического литиевого анода, что может обеспечить значительный скачок в удельной энергии.

Цель настоящей работы состояла в создании высокоэффективных твердофазных катодов на основе фосфата лития-железа. Катод аккумулятора можно характеризовать как многокомпонентный материал (активное вещество, электропроводящая добавка, связующее), свойства которого зависят от параметров отдельных компонентов. В настоящей работе катод представляет собой смесь фосфата лития-железа с электропроводящей добавкой и связующим в нанодисперсном состоянии. В качестве связующего катода и электролита в его порах используется твердополимерный (ТПЭ), состоящий из перхлората лития и сополимера фторсодержащего полисульфона и полисульфидсульфона. В данном электроде полностью отсутствует жидкая фаза, т.е. он является твердофазным композиционным материалом.

В работе использован оригинальный метод синтеза активного вещества, включающий в себя механическую активацию прекурсора в процессе пластического деформирования на планетарной мельнице. В качестве электропроводящих добавок применяли следующие углеродные материалы: технический углерод, имеющий волокнистую структуру пенографит и одностенные углеродные нанотрубки (УНТ).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания № FSWF 2026-0005 (Соглашение — № 075-03-2026-532 от 16 января 2026 г.) в сфере научной деятельности на 2026–2028 гг.

Замкнутый цикл переработки катодных материалов литий-ионных аккумуляторов: сравнительный анализ методов золь-гель и соосаждения

Александра Косенко¹, Константин Пушница¹, Павел Новиков¹

¹ Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербурга, Россия

alxndra.kosenko@gmail.com

Рост производства литий-ионных аккумуляторов, обусловленный развитием электротранспорта и систем накопления энергии, приводит к увеличению объемов их отходов. К 2030 году ожидается накопление миллионов тонн отработанных ЛИА, содержащих токсичные компоненты и ценные металлы (Ni, Co, Mn, Li) [1]. Традиционные методы переработки, пиро- и гидрометаллургия, отличаются высокой энергоёмкостью, выбросами CO₂ и значительным расходом реагентов [2]. Альтернативой традиционной переработке является замкнутый цикл регенерации катодных материалов [3]. В работе сопоставлены два подхода к восстановлению NCM622 из отработанных ЛИА- золь-гель синтез и соосаждение гидроксидов. После механической переработки батарей металлы извлекали выщелачиванием яблочной кислотой с последующим синтезом катодного материала, что снижает экологическую нагрузку процесса.

Было установлено, что золь-гель метод обеспечивает высокую кристалличность и начальную удельную ёмкость (~170 мА·ч/г), однако вследствие деградации структуры при циклировании наблюдается быстрое снижение ёмкости. Метод соосаждения гидроксидов формирует пористые сферические агломераты, улучшающие диффузию Li⁺ и снижающие поляризацию ($\Delta E_p = 0,16$ В), что обеспечивает высокую циклическую стабильность (~150 мА·ч/г после 40 циклов) несмотря на дефицит Ni [4].

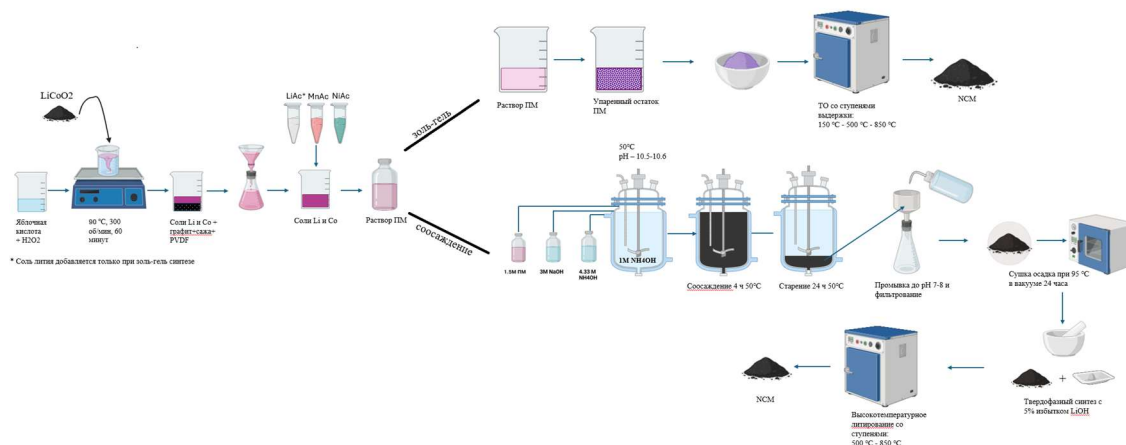


Рисунок 1. Схема замкнутого цикла переработки катодных материалов.

Полученные результаты показывают, что при промышленной реализации ключевым фактором является не максимальная начальная ёмкость, а стабильность и масштабируемость процесса. Метод соосаждения гидроксидов обладает рядом преимуществ: технологическая простота, совместимость с промышленными линиями и высокая воспроизводимость. Таким образом, сочетание экологически безопасного органического выщелачивания и соосаждения представляет собой перспективную стратегию для создания устойчивой циркулярной экономики литий-ионных аккумуляторов.

Список литературы

- [1] Harper G. и др. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles // Nature. 2019. Т. 575, № 7781. С. 75–86.
- [2] Tawonezvi T. и др. Recovery and Recycling of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries: A Comprehensive Review and Analysis // Energies. 2023. Т. 16, № 3. С. 1365.
- [3] Wang J. и др. Toward Direct Regeneration of Spent Lithium-Ion Batteries: A Next-Generation Recycling Method // Chem. Rev. 2024. Т. 124, № 5. С. 2839–2887.
- [4] Mou M. и др. Slug Flow Coprecipitation Synthesis of Uniformly-Sized Oxalate Precursor Microparticles for Improved Reproducibility and Tap Density of Li(Ni_{0.8} Co_{0.1} Mn_{0.1})O₂ Cathode Materials // ACS Appl. Energy Mater. 2023. Т. 6, № 6. С. 3213–3224.



Md3. Теоретические вопросы электрохимии

Md3. Theoretical issues in electrochemistry

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ORAL PRESENTATIONS

Квантово-химическое исследование взаимодействия лития с азот-замещенным MoS₂

Виктор А. Алексеев, Любовь Г. Булушева, Александр В. Окотруб

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

alekseev@niic.nsc.ru

Дисульфид молибдена - полупроводник с гексагональной слоистой структурой сохраняет высокую актуальность благодаря разработке новых подходов к дизайну морфологии, включению гетероатомов [1]. Допирование азотом - потенциальный путь улучшения электрохимических свойств за счет увеличения электропроводности, включения дополнительных центров накопления ионов лития. В работах [2,3] продемонстрировано улучшение стабильности и емкостных характеристик при легировании атомами азота.

Данная работа направлена на исследование механизмов происходящих электрохимических процессов. Методами теории функционала плотности и молекулярной динамики исследовано влияние гетероатомного допирования MoS₂ азотом на взаимодействие монослоев и 3D матриц с литием. Определены термодинамически выгодные положения гетероатомов в слоях MoS₂ при содержании азота от 1.9 до 12.5 ат% и их влияние на электронную структуру монослоя. Показано, что встраивание азота в структуру MoS₂ не способствует дополнительному накоплению ионов Li в межслоевом пространстве, но улучшает электропроводность матрицы. Увеличение концентрации азота стабилизирует 1T-фазу MoS₂ и приводит к более активному протеканию реакции конверсии при взаимодействии с литием. Показано, что встраивание азота не способствует избыточному накоплению ионов Li в MoS₂. Увеличение концентрации азота в N-MoS₂ приводит к более раннему протеканию реакции конверсии.

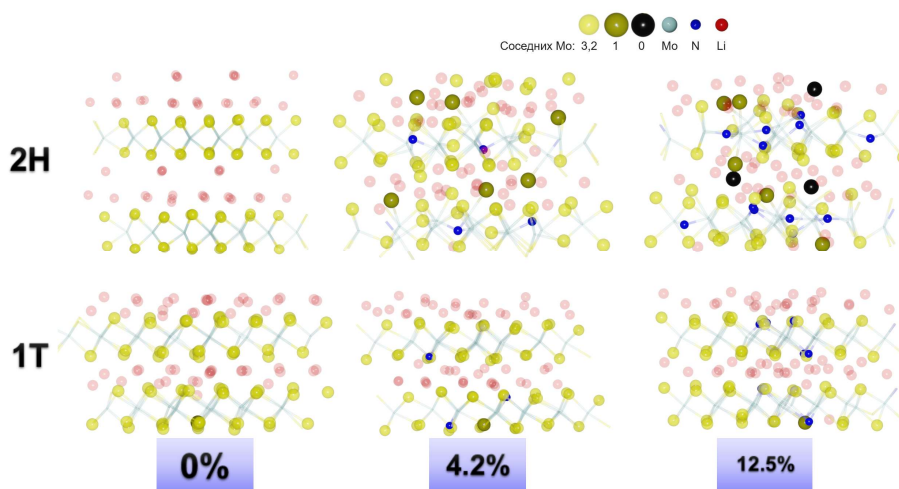


Рисунок 1. Финальные кадры молекулярно-динамических симуляции взаимодействия Li с матрицами MoN_xS_{2-x} (содержание N указано в синих рамках). Большее содержание азота приводит к выделению свободной серы, начало процесса конверсии.

Список литературы

- [1] Alekseev V. A., Okotrub A. V., Bulusheva L. G. Theoretical insight into lithiation of N-doped molybdenum disulfide // Appl. Surf. Sci. 2025. С. 165493. DOI: 10.1016/j.apsusc.2025.165493.
- [2] Kotsun A.A. et al. Effect of molybdenum disulfide doping with substitutional nitrogen and sulfur vacancies on lithium intercalation // J. Alloys Compd. 2023. Vol. 947. P. 169689. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.169689.
- [3] Qin S. et al. Advanced N-doped mesoporous molybdenum disulfide nanosheets and the enhanced lithium-ion storage performance // J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 4, № 4. P. 1440–1445. DOI: 10.1039/c5ta10224c.

Благодарности

Работа поддержана Российским научным фондом, проект № 23-73-00048.

Влияние структурной перестройкой полимерной матрицы на кинетику электрохимического заряда-разряда проводящих полимеров

Дмитрий В. Анищенко

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

dima_anishenko@mail.ru

Проводящие полимеры представляют собой особый класс п-сопряжённых органических соединений, которые, в отличие от традиционных полимеров-изоляторов, способны проводить электрический ток. Они объединяют гибкость и механические свойства полимеров с электропроводностью, характерной для металлов и полупроводников, что открывает возможности для создания новых материалов в области электроники, систем хранения энергии и антикоррозионных покрытий. Несмотря на широкий интерес к этому классу материалов и его интенсивное изучение, некоторые особенности их электрохимического поведения остаются не понятыми. Например, многие проводящие полимеры демонстрируют сильно асимметричные вольтамперные кривые (даже при низких скоростях развёртки потенциала), неустранимый гистерезис проводимости в процессе заряда-разряда, а также эффект памяти. Для выяснения природы этих явлений была исследована серия поли(3-алкилтиофенов) с различной длиной алкильной боковой цепи. Сравнительный анализ проводился с применением комплекса методов: циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии, электрохимической импедансной спектроскопии, измерений проводимости и массы.

Полученные данные свидетельствуют о том, что процесс окисления лимитируется структурной перестройкой полимера, которая, в свою очередь, зависит от размера алкильного заместителя. Образцы с более длинными алкильными группами требуют более высоких окислительных потенциалов для запуска интеркаляции аниона, что указывает на ключевую роль «раскрытия» полимерной структуры за счёт перегруппировки алкильных цепей. Напротив, при восстановлении деинтеркаляция аниона происходит быстро и не обязательно сопровождается обратной перестройкой полимерной матрицы. Асимметрия между процессами интеркаляции и деинтеркаляции приводит к необычным электрохимическим откликам таких полимеров, включая ярко выраженный гистерезис [1,2].

Список литературы

- [1] Anishchenko D. V. et al. Phase Transition-Governed Asymmetry in Poly (3-alkylthiophenes) Redox Kinetics: An Electrochemical Study //the journal of physical chemistry C. – 2025. – Т. 129. – №. 36. – С. 16244-16260. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5c02840.
- [2] Anishchenko D. V. et al. A Coupled Charge Transfer–Structural Distortion Model for Memory Effects in Conducting Polymer Electrochemistry //The Journal of Physical Chemistry C. – 2026. – Т. 130. – №. 20. – С. 7167-7185. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6c01131.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда. (проект № 24-73-10157).

Хроноамперометрия на шероховатых электродах в условиях смешанного диффузионно-кинетического контроля: моделирование и эксперимент

Фрол А. Вдовенков, Олег А. Козадеров, Павел П. Тараканов, Григорий А. Кузьменко

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

f.vdovenkov@gmail.com

Для корректного сопоставления экстенсивных электрохимических параметров различных систем и процессов между собой они должны быть нормированы на площадь границы раздела электрод/раствор. Однако процедура такой нормировки не является тривиальной, особенно в случае нестационарных электрохимических измерений, и далеко не всегда сводится к простому делению на площадь истинной поверхности электрода. Наиболее затруднительно установить роль шероховатости поверхности в кинетике электродного процесса, протекающего в режиме смешанного диффузионно-кинетического контроля, когда сопоставимы скорости кинетической и диффузионной стадий.

Проведено численное моделирование хроноамперометрии электрохимического процесса на электроде с шероховатой поверхностью, включающая стадии диффузии и переноса заряда. Пространственно-временной профиль концентрации электрохимически активного диффузанта рассчитывали решением уравнения второго закона Фика [1]. Шероховатую межфазную границу представляли в виде двумерного поверхностного профиля различных типов (синусоидальная, пилообразная, трапецеидальная, система одиночных выступов, фрактальная, статистически нерегулярная) [2]. Варьирование константы скорости переноса заряда позволило моделировать электрохимический процесс с различным соотношением вкладов кинетической и диффузионной стадий. Решение получали численным методом конечных элементов с использованием программы COMSOL Multiphysics. По результатам моделирования нестационарного электрохимического процесса на шероховатых электродах получили транзиенты функции шероховатости, которые показывают, во сколько раз в данный момент времени сила тока на шероховатом электроде превышает силу тока на плоском электроде.

Апробацию разработанной численной модели проводили на примере электровосстановления нитрат-иона в кислой среде, протекающего в смешанном диффузионно-кинетическом режиме на поверхности электроосажденных медных покрытиях из подкисленного раствора, содержащего ПЭГ-1500 (покрытие №1) и комплекс органических добавок (АБТ+ДБТС+ПЭГ-4000) (покрытие №2) [3]. Для определения константы скорости переноса заряда проведен регрессионный анализ опытных хроноамперограмм сопоставлением с выражением для кривой спада тока шероховатого электрода в рамках численного моделирования. Экспериментальные транзиенты тока и расчетные хроноамперограммы электровосстановления нитрат-иона хорошо согласуются между собой с коэффициентом детерминации не менее 0.99. Получили, что константа скорости переноса заряда исследуемого процесса на покрытии №1 составляет $(2.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$ см/с, а на покрытии №2 – $(2.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$ см/с.

Список литературы

- [1] Вдовенков Ф.А. Моделирование нестационарного электрохимического процесса на шероховатых электродах в условиях смешанного транспортно-кинетического контроля / Ф.А. Вдовенков, А.Н. Колосов, Г.А. Кузьменко, О.А. Козадеров // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2025. – Т. 27, № 4. – С. 592-605. DOI: 10.17308/kcmf.2025.27/13297.
- [2] Kozaderov O.A. Chronoammetry and Chronopotentiometry on Electrodes with a Microrough Surface: Theoretical Consideration / O.A. Kozaderov, A.V. Vvedenskii // Protection of Metals. – 2005. – Vol. 41. – № 3. – P. 211-220. DOI: 10.1007/s11124-005-0032-1.
- [3] Вдовенков Ф.А. Электровосстановление нитрат-иона на медных покрытиях различной шероховатости в условиях смешанного транспортно-кинетического контроля / Ф.А. Вдовенков, О.А. Козадеров, П.П. Тараканов, П.В. Фомин // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2026. – Т. 28, № 1. – С. 28-39. DOI: 10.7308/kcmf.2026.28/13556.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2025-2027 годы, проект № FZGU-2025-0001.

Generation and Application of Human Brain Organoids

Xuan Ding^{1,2}, Xiaojun Han¹, Fangfu Ye²

¹ School of Chemical Engineering and Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin, China

² Wenzhou Institute, University of Chinese Academy of Sciences, Wenzhou, China

1120671049@qq.com

Human brain organoids have emerged as powerful three-dimensional models for investigating human neurodevelopment, neurological disease, and therapeutic responses. By recapitulating key aspects of early brain development through the self-organization of human pluripotent stem cells in vitro, these systems partially overcome the limitations of conventional two-dimensional cultures and animal models, particularly the interspecies differences that often compromise the translation of preclinical findings into clinical success. Over the past decade, substantial progress has been made in the generation of brain organoids, including improvements in pluripotent stem cell quality control, embryoid body formation, neural induction, regional patterning, long-term maturation, vascularization, and assembloid-based integration of distinct brain regions. These advances have increased the reproducibility, cellular diversity, structural organization, and functional relevance of human brain organoid models.

In this review, we summarize recent developments in the construction and application of human brain organoids, with particular emphasis on optimized differentiation strategies, disease modeling, and drug efficacy assessment. We further discuss their expanding use in studies of neural circuit formation, human brain development, brain evolution, neurodevelopmental and neurodegenerative disorders, and host–environment interactions. Emerging interfaces between brain organoids and engineering technologies, including microfluidic platforms, high-throughput screening systems, electrophysiological recording devices, and brain–computer interface-related approaches, are also highlighted. Finally, we discuss current challenges, including cellular immaturity, batch-to-batch variability, incomplete vascular and immune components, limited standardization, and ethical considerations. Together, human brain organoids provide a promising and increasingly sophisticated platform for modeling human-specific brain biology, while continued methodological refinement will be essential for improving their fidelity, scalability, and translational value.

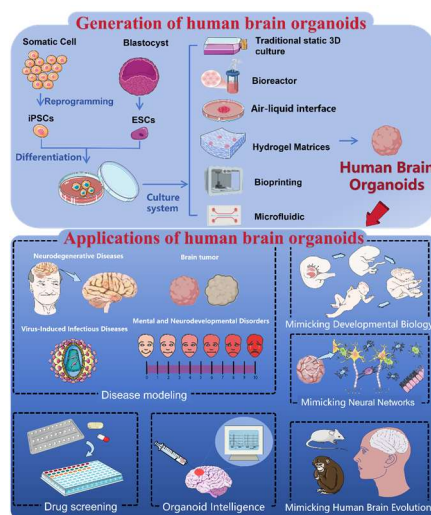


Figure 1. Generation and Application of Human Brain Organoids.

References

- [1] Lancaster, M. A. et al. Cerebral organoids model human brain development and microcephaly. *Nature*. 2013. Vol. 501. P.373. DOI: 10.1038/nature12517.
- [2] Lancaster, M. A. & Knoblich, J. A. Generation of cerebral organoids from human pluripotent stem cells. *Nature Protocols*. 2014. Vol. 9. P. 2329-2340. DOI:10.1038/nprot.2014.158.
- [3] Birtele, M., Lancaster, M. & Quadrato, G. Modelling human brain development and disease with organoids. *Nature Reviews Molecular Cell Biology*. 2025. Vol. 26. P.389-412. DOI:10.1038/s41580-024-00804-1.

First-principles Prediction of Anisotropic Infrared Optical Properties in Orthorhombic LaMnO_3

Haofeng Guo

Harbin Institute of Technology, China

ghf5333@163.com

This work systematically investigates the anisotropic mid-infrared optical properties of orthorhombic LaMnO_3 using a first-principles-parameterized Lorentz oscillator model. LaMnO_3 is an important parent compound for LaMnO_3 -based perovskite infrared functional materials, yet its directional phonon-mediated optical response remains insufficiently clarified. In this study, a static A-type antiferromagnetic reference structure was obtained using PBEsol + U calculations, and the infrared-active transverse and longitudinal optical phonon modes were determined from lattice dynamical calculations. A total of 25 IR-active TO–LO paired phonon modes were identified, and their frequencies and vibrational patterns were analyzed together with the Born effective charges and high-frequency dielectric tensor. Since phonon damping directly determines the linewidths of infrared-active phonons and thus the shape of dielectric and emissivity spectra, both three-phonon and four-phonon scattering processes were explicitly included in the damping description. The inclusion of four-phonon scattering significantly broadens the phonon linewidths, suppresses overly sharp spectral resonances, and improves the agreement between the calculated averaged emissivity spectrum and available experimental data. Based on these parameters, the dielectric function and emissivity spectra along the [010], [001], and [100] crystallographic directions were predicted in the 400–4000 cm^{-1} range. The results reveal pronounced orientation-dependent mid-infrared emissivity features, mainly arising from Jahn–Teller distortion, GdFeO_3 -type octahedral tilting, and the resulting anisotropic IR-active polar phonons. Overall, this study demonstrates the essential role of four-phonon scattering in accurately describing the infrared optical response of LaMnO_3 and provides physical guidance for predicting orientation-dependent emissivity in LaMnO_3 -based thermal-control materials.

References

- [1] Tong, Z.; Peoples, J.; Li, X.; Yang, X.; Bao, H.; Ruan, X. Electronic and phononic origins of BaSO_4 as an ultra-efficient radiative cooling paint pigment. *Mater. Today. Phys.* 2022, 24, P. 100658. DOI: 10.1016/j.mtphys.2022.100658.

Acknowledgements

The authors thank the National Natural Science Foundation of China (grant No. 52371061) for the instilled confidence.

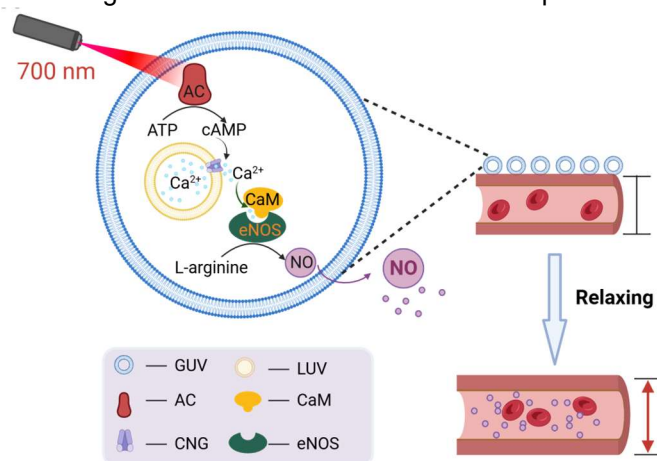
• **NIR-light controlled signaling in artificial cells to produce nitric oxide for vasodilation**

Yan Jia, Xiaojun Han

State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, 92 West Da-Zhi Street, Harbin 150001, China

23b925076@stu.hit.edu.cn

The cAMP-Ca²⁺-NO signal transduction cascade was reconstituted as a critical step toward artificial cells with therapeutic functions. Nitric oxide (NO), a universal signaling molecule regulating physiological functions, holds therapeutic potential for cardiovascular and neurological diseases. Here, we constructed artificial cells capable of NO production by incorporating NIR light-controlled adenylate cyclase (AC), cyclic nucleotide-gated (CNG) channels, calmodulin (CaM), and endothelial nitric oxide synthase (eNOS). Upon AC incorporation, cAMP was produced to regulate Ca²⁺ release from calcium-storing organelles. Dynamic Ca²⁺ changes activated CaM, which subsequently induced eNOS catalyzed arginine metabolism to generate NO. Lipophilic NO molecules freely diffused through phospholipid membranes, effectively circumventing interference between the artificial system and the biological milieu. Under optimized conditions, $2.93 \pm 0.13 \mu\text{M}$ NO was generated from 1×10^7 artificial cells within 18 minutes, and promoted $66.49 \pm 17.42\%$ vasodilation in rats under light irradiation. The successful reconstitution of the NO signaling pathway provided a novel non-invasive solution for vasodilation and laid the foundation for fabricating artificial cells with customized therapeutic functions.



[2] **Scheme1.** Schematic an artificial cell containing calcium storage organelles capable of producing NO for vasodilation under NIR light.

References

- [1] Jiang, W.; Wu, Z.; Gao, Z.; Wan, M.; Zhou, M.; Mao, C.; Shen, J. Artificial Cells: Past, Present and Future. *ACS Nano* 2022, 16 (10), 15705–15733. DOI: 10.1021/acsnano.2c06104.
- [2] Ren, Z.; Wan, Q.; Zhu, Y.; Li, L.; Wang, K.; Zhao, F.; Jiao, K.; Tang, M.; Tay, F.; Wan, M.; Niu, L. Atypical Artificial Cells: Novel Biomimetic Materials for Combating Cancer. *Interdisciplinary Materials* 2024, 3 (5), 658–714. DOI: 10.1002/idm2.12199.
- [3] Shen, X.; Lu, Q.; Peng, T.; Zhang, Y.; Tan, W.; Yang, Y.; Tan, J.; Yuan, Q. Bionic Potassium Ion Channel in Live Cells Repairs Cardiomyocyte Function. *J. Am. Chem. Soc.* 2024, 146 (29), 19896–19908. DOI: 10.1021/jacs.4c03203.

Acknowledgements

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 22174031, 21929401, 22111540252, and 22374033 to X.H.), Natural Science Foundation of Heilongjiang Province grant ZD2022B001 to X.H., Heilongjiang Touyan Team grant HITTY-20190034 to X.H., Fundamental Research Funds for the Central Universities grant HIT.OCEF.2021026 to X.H.

Вольтамперометрическое определение ДОФА и тирозина на электроде, модифицированном тетрааминотетрагидроксикаликс[4]ареном

Максим А. Копылов¹, Марина А. Ильина¹, Ирина А. Челнокова, Лариса Г. Шайдарова

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

maksimkplv@gmail.com

Тирозин и диоксифенилаланин (ДОФА) – аминокислоты со схожей структурой, участники одного метаболического цикла, предшественники ряда гормонов и нейромедиаторов млекопитающих. Нарушение уровня тирозина в организме человека может привести к развитию альбинизма, алкаптонурии и других патологий, нарушение уровня ДОФА – к развитию болезни Паркинсона. Ввиду этого определение этих веществ является важной задачей. Среди других электрохимических методов анализа вольтамперометрия выделяется простотой, экспрессностью и чувствительностью. Селективность и чувствительность вольтамперометрического определения можно повысить за счет модификации поверхности электрода [1]. К числу перспективных модификаторов относят каликсарены – макроциклические соединения, отличающиеся уникальной структурой с полостью, обеспечивающей взаимодействие с различными целевыми молекулами по принципу «гость-хозяин» [2].

Вольтамперометрическое определение тирозина на немодифицированном угольно-пастовом электроде невозможно, а определение ДОФА – возможно только в узком интервале концентраций. Ввиду этого в настоящей работе изучены особенности электроокисления тирозина и ДОФА на угольно-пастовом электроде, модифицированном 5,11,17,23-тетраамино-25,26,27,28-тетрагидроксикаликс[4]ареном (calixNH₂) и суспензией многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ). Оптимизированы условия получения модифицированного электрода и регистрации сигнала, при которых наблюдается наибольший ток электроокисления субстратов.

Модификацию электрода проводили путем внесения calixNH₂ в состав пасты при изготовлении электрода и нанесении суспензии МУНТ на его поверхность. На вольтамперограммах, полученных на модифицированном электроде в растворе тирозина наблюдается пик при E 1.04 В, в растворе ДОФА – при E 0.6 В. Данные масс-спектра высокого разрешения, полученные в смеси calixNH₂ и аналитов, указывают на взаимодействие «гость-хозяин». Рассчитанные значения S_f для регистрируемых сигналов тирозина и ДОФА в серии параллельных измерений не превышали 0.02.

Разработан способ вольтамперометрического определения тирозина и ДОФА на предложенном электроде. Градуировочные зависимости сигнала от концентрации в логарифмических координатах линейны в интервале концентраций 5×10^{-7} – 5×10^{-3} М для тирозина и 5×10^{-10} – 5×10^{-3} М для ДОФА. При регистрации вольтамперограммы в растворе, содержащем смесь тирозина и ДОФА, наблюдаются два пика, разность потенциалов которых позволяет проводить совместное определение данных соединений.

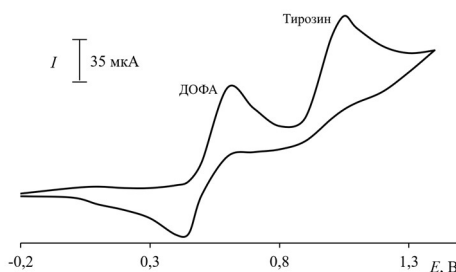


Рисунок 1. Циклическая вольтамперограмма, полученная на предложенном электроде в смеси ДОФА (5 мМ) и тирозина (5 мМ)

Список литературы

- [1] Bard A. Electrochemical methods: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, 2001. 833 с. ISBN 0-471-04372-9.
- [2] Evtugyn G., Stoikova E. Molecular receptors and electrochemical sensors based on functionalized calixarenes // Russian Chemical Reviews. 2011. Т. 79. № 12. С. 1071-1097. DOI 10.1070/RC2010v079n12ABEH004107.

Accelerated Discovery of Ultra-Black Aerospace Coatings via Machine Learning-Assisted Bandgap Prediction

Junlin Li, Xinzhi Wang, Xiaohong Wu

Harbin Institute of Technology, Harbin, China

6680728@163.com

Aerospace optical systems require ultra-black coatings with excellent stray-light suppression and thermal-management capability under extreme space conditions. Although perovskite materials possess tunable bandgaps and strong light-harvesting characteristics, conventional organic–inorganic halide perovskites are generally unsuitable for space applications because of their vulnerability to atomic oxygen erosion, vacuum outgassing, and radiation-induced degradation. Fully oxidized inorganic perovskites, by contrast, provide a more robust platform owing to their rigid crystal lattices, intrinsic oxidation resistance, and superior thermodynamic and radiation stability. For these oxide systems, the realization of ultra-black behavior fundamentally depends on bandgap engineering, since the electronic structure directly determines the threshold and efficiency of broadband photon absorption. However, the enormous compositional complexity of multi-element oxide perovskites makes conventional trial-and-error exploration inefficient, while large-scale first-principles screening remains computationally expensive.

To address this challenge, we developed a machine-learning framework for rapid bandgap prediction and screening of inorganic oxide perovskites. Using an ensemble descriptor-screening strategy, 20 informative features were selected, and Bayesian optimization identified XGBoost as the best-performing model. The final model achieved a mean absolute error of 0.324 eV, a root mean square error of 0.535 eV, and an R^2 of 0.827, with a Spearman correlation coefficient of 0.809. The median absolute error was only 0.154 eV, and the 95% confidence interval for MAE ranged from 0.287 to 0.366 eV, indicating stable predictive performance. Uncertainty evaluation further showed a prediction interval coverage probability of 0.919 with a mean prediction interval width of 1.407 eV, supporting the reliability of the model for accelerated materials discovery. These results demonstrate that data-driven bandgap prediction offers an efficient route for identifying space-stable inorganic oxide perovskites with targeted optical absorption characteristics for ultra-black coatings.

Chemical Signal Communication in Artificial Cells: From Intracellular Protoorganelle Networks to Environment-Driven Multicellular Dynamics

Shubin Li, Xiaojun Han

Harbin Institute of Technology, Harbin, China

lishubin@hit.edu.cn

Cellular signal transduction is central to life activities, and constructing artificial cell models provides a controllable platform for revealing its complex mechanisms. By encapsulating two types of protoorganelles within a lipid based artificial cell, one containing glucose oxidase (GOx) and the other containing horseradish peroxidase (HRP) together with Amplex Red, and introducing external glucose through melittin pores, an enzymatic cascade reaction is triggered. Glucose enters the GOx loaded vesicles to produce hydrogen peroxide, which then diffuses into the HRP loaded vesicles to oxidize Amplex Red into the red fluorescent product resorufin. This achieves chemical signal communication between the two protoorganelles inside a single artificial cell, and the reaction rate increases with the number of GOx containing vesicles. Extending the simulation scale from intracellular communication to dynamic feedback between cells and their environment, a two species system composed of pH responsive artificial cells (loaded with sucrose) and *Saccharomyces cerevisiae* was constructed. Carbon dioxide produced by yeast metabolism drives periodic oscillations of the environmental pH, which in turn modulates the release rate of cargo from the artificial cells. On this basis, a third type of artificial cell containing NAD^+ and glucose-6-phosphate dehydrogenase (G6PDH) was introduced. The pH oscillations control the pulsed release of glucose-6-phosphate (G6P), which drives stepwise generation of NADH inside the third cell type. Using the magneto-Archimedes effect to construct spatially coded three species communities, it was found that the spatial arrangement of species significantly affects signal transmission and metabolic behavior. Together, these works demonstrate from two levels, intracellular compartment communication and dynamic feedback between cells and the environment, the potential of artificial cells to simulate complex signal transduction networks, laying a foundation for deciphering natural intercellular communication mechanisms and constructing synthetic microbial ecosystems.

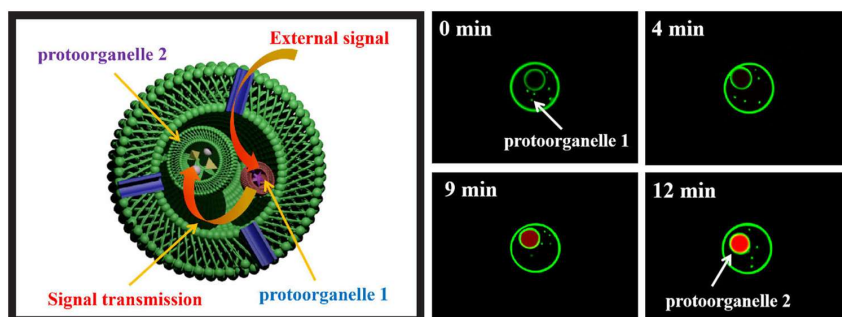


Figure 1. Schematic illustration of the chemical communication between two protoorganelles inside an artificial cell. (left) Fluorescence images of artificial cells containing two protoorganelles after the addition of external Glu molecules as a function of time. (right)

References

- [1] Li, S., Zhao, Y., Wu, S., Zhang, X., Yang, B., Tian, L.*, Han, X*. Regulation of species metabolism in synthetic community systems by environmental pH oscillations // *Nature Communications*. 2023. Vol. 14. P. 7507. DOI: 10.1038/s41467-023-43398-6.
- [2] Li, S., Wang, X., Mu, W., Han, X.*. Chemical signal communication between two protoorganelles in a lipid-based artificial cell // *Analytical Chemistry*. 2019. Vol. 91. No. 10. P. 6859–6864. DOI: 10.1021/acs.analchem.9b01128.

Acknowledgements

Thanks to the National Natural Science Foundation of China (No. 22507031), Natural Science Foundation of Heilongjiang Province (No. YQ2025B003), China National Postdoctoral Program for Innovative Talents (No. BX20250473), and China Postdoctoral Science Foundation (No. 2025M784376) for their support.

Применение металлического бериллия для удаления примесей никеля из топливной соли FLiBe

Владислав И. Маркелов, Илья Б. Половов, Владимир А. Волкович, Даниил А. Золоторев,
Константин В. Максимцев, Максим С. Карабаналов, Олег И. Ребрин

Уральский Федеральный университет, Екатеринбург, Россия

WladisM@mail.ru

Ядерные реакторы четвертого поколения разрабатываются с целью замыкания ядерного топливного цикла. Одним из перспективных проектов является создание жидкосолевого ядерного реактора (ЖСР), который способен трансмутировать высокоактивные минорные актиниды, вырабатывая при этом энергию и снижая радиотоксичность продуктов переработки отработавшего ядерного топлива [1]. Активная зона ЖСР представляет собой "контейнер" с расплавленной топливной солью на основе смеси фторидов лития и бериллия, $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ (FLiBe) [2]. Даже при использовании специально разработанных никелевых сплавов с высокой коррозионной стойкостью во фторидных средах, накопление продуктов коррозии в расплаве остается неизбежным фактором. Для обеспечения возврата матричной соли в контур реактора требуется очистка этой соли от примесей. В данной работе исследуется способ очистки расплава FLiBe металлическим бериллием, который является сильным восстановителем и при этом не вносит в систему посторонних элементов, поскольку катион Be^{2+} уже является компонентом солевой матрицы. Цель настоящей работы — изучение процесса удаления ионов никеля из топливной соли FLiBe восстановлением металлическим бериллием.

Эксперименты и манипуляции с расплавом проводили в перчаточном боксе в атмосфере аргона, чтобы предотвратить загрязнение солей кислородсодержащими примесями. Предварительно готовили расплав FLiBe с заданной концентрацией ионов никеля. Для этого навески FLiBe и безводного фторида никеля гомогенизировали в графитовом тигле и сплавляли при температуре 700 °С в течение 12 часов (для полного растворения NiF_2). Затем в расплав помещали образец металлического бериллия в форме диска с известной площадью поверхности и выдерживали до полной очистки соли от ионов никеля. В процессе выдержки ионы никеля восстанавливались до металлического состояния на поверхности бериллия. Часть восстановленного никеля отделялась от бериллиевой подложки и осаждалась на дне тигля в виде дисперсной металлической фазы. Периодически с помощью пробоотборника отбирали пробы расплава, которые анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. По завершении эксперимента бериллиевый образец извлекали из расплава, соль охлаждали и замораживали в тигле. Из бериллиевого образца изготавливали поперечный шлиф и методом сканирующей электронной микроскопии исследовали поверхность образца и приповерхностный слой на предмет включений металлического никеля.

В результате экспериментов были определены кинетические характеристики процесса цементации никеля. Показано, что изменение концентрации никеля в расплаве в процессе выдержки описывается уравнением реакции первого порядка. Рассчитана константа скорости реакции, а также время, необходимое для очистки расплава и достигаемая степень извлечения никеля.

Список литературы

- [1] Ашраф О., Тихомиров Г. В. Жидкосолевые реакторы с тепловым и быстрым спектром для трансмутации минорных актинидов // Глобальная ядерная безопасность. – 2020. – № 4 (37)
- [2] A study of plutonium fluoride solubility in $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ melt for the substantiation of a molten salt reactor for Np, Am, Cm transmutation // Atomic Energy. — 2023. — Vol. 134. — P. 73–80. DOI: 10.1007/s10512-023-01029-9

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ LiBF_4 В СМЕСИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Егор А. Мустаев^{1,2}, Елизавета Ю. Евщик³, София С. Борисевич³

¹Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск

²ФГБУН ФИЦ «Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН» ЦКП «СКИФ», 630559, р.п. Кольцово, Новосибирская обл., Никольский пр-т, 1

³ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432, Россия, Московская область, г.о. Черноголовка, проспект ак. Семенова, 1

e.mustaev@g.nsu.ru

Предсказание электрохимической стабильности жидких электролитов является ключевой задачей при разработке литий-ионных аккумуляторов, поскольку определяет пределы рабочих потенциалов системы [1,2]. В данной работе предложен многомасштабный вычислительный подход для оценки окислительно-восстановительной стабильности растворов LiBF_4 в смеси растворителей, объединяющий молекулярно-динамическое моделирование, статистический анализ координационных состояний и квантово-химические расчёты.

Молекулярная динамика (NPT, 298 K, 1 атм) воспроизводит экспериментальные плотности и выявляет формирование смешанной координационной сферы Li^+ с участием молекул растворителя и анионов BF_4^- . Показано, что использование эффективного заряда Li^+ (+0.76 e) приводит к физически обоснованному распределению координационных чисел с максимумом около четырёх. На основе статистического отбора наиболее вероятных комплексов выполнены квантово-химические расчёты свободных энергий и окислительно-восстановительных потенциалов. Установлено, что доминирующий комплекс $\text{Li}(\text{BF}_4)(\text{DMC})_3$ определяет верхнюю границу окислительной стабильности (~6.25 В относительно Li/Li^+), а ансамблевое усреднение корректно воспроизводит концентрационную зависимость электрохимического окна.

Разработанный подход позволяет существенно сократить число рассматриваемых структур без потери физической содержательности результата и может быть использован для ускоренного теоретического скрининга электролитов в задачах проектирования литий-ионных аккумуляторов.

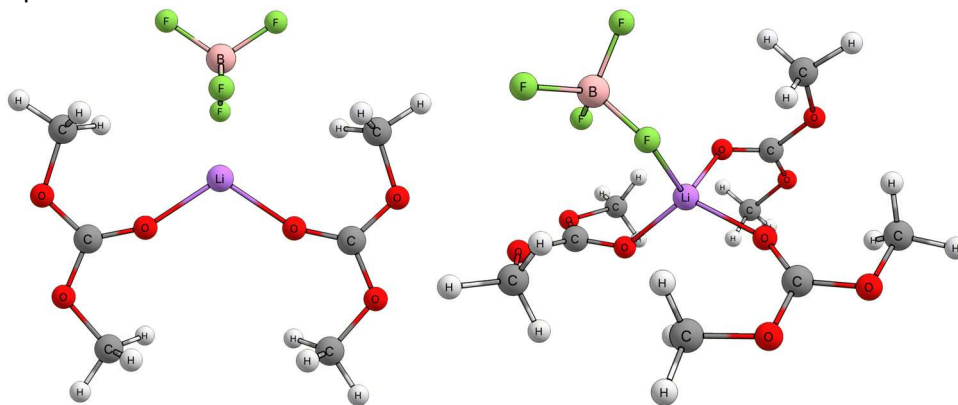


Рисунок 1. Геометрия комплексов $\text{LiBF}_4(\text{DMC})_2$ и $\text{LiBF}_4(\text{DMC})_3$.

Список литературы

- [1] Dobrovolsky Y. A. и др. QC and MD Modelling for Predicting the Electrochemical Stability Window of Electrolytes: New Estimating Algorithm // Batteries. publisher, 2022. Т. 8, № 12. DOI: 10.3390/batteries8120292.
- [2] Evshchik E. Y. и др. Determining the Oxidation Stability of Electrolytes for Lithium-Ion Batteries Using Quantum Chemistry and Molecular Dynamics // Electrochem. publisher, 2024. Т. 5, № 1. С. 107–123. DOI: 10.3390/electrochem5010007.

Благодарности

Работа выполнена в соответствии с государственными заданиями Федерального исследовательского центра проблем химической физики и медицинской химии РАН № 124013000692-4.

Электрохимическое поведение полимерных комплексов poly[Ni(Schiff)] в условиях низких температур и в присутствии воды

Юлия В. Новоселова, Елена В. Алексеева, Даниил А. Лукьянов, Олег В. Левин

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

julivit.n@gmail.com

Литий-ионные аккумуляторы находят широкое применение в портативной электронике, электротранспорте и системах резервного питания, однако их производительность существенно снижается при отрицательных температурах [1]. При охлаждении ниже 0 °С возрастает вязкость электролита, снижается ионная проводимость и замедляется кинетика переноса заряда, что в совокупности приводит к значительной потере ёмкости. Кроме того, плотная упаковка кристаллической решётки неорганических катодных материалов затрудняет внедрение ионов, особенно на стадии десольватации, энергетические затраты на которую возрастают при охлаждении [2].

Одним из направлений решения этой проблемы является применение органических электродных материалов. Благодаря более гибкой структуре такие соединения могут проводить как десольватированные, так и сольватированные ионы при отрицательных температурах. Особый интерес среди подобных соединений представляют полимерные комплексы переходных металлов с лигандами саленового типа, в частности на основе никеля poly[Ni(Schiff)]. Эти полимеры сочетают высокую электропроводность и обратимость редокс-переходов, а возможность варьирования структуры лиганда и координационного окружения металла позволяет направленно изменять их электрохимические свойства. Показана перспективность poly[Ni(Schiff)] в качестве катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов, однако кинетика редокс-процессов и механизмы переноса заряда в этих системах при отрицательных температурах оставались недостаточно изученными [3].

Помимо температурного фактора, важным остаётся вопрос влияния воды на электрохимические процессы. Электролиты на основе органических растворителей содержат следовые количества воды вследствие неполного осушения компонентов, и даже небольшое её количество способно инициировать побочные реакции на электроде и приводить к деградации электроактивных форм материала. Вместе с тем характер взаимодействия poly[Ni(Schiff)] с водой и возможность управления этим процессом через молекулярную структуру лиганда требовали детального изучения [4].

В настоящей работе с применением методов циклической вольтамперометрии, электрохимической кварцевой микрогравиметрии, измерения электропроводности в режиме *oregando* и спектроскопии электрохимии исследовано влияние температуры и содержания воды в электролите на электрохимические свойства poly[Ni(Schiff)] с различными заместителями в лиганде. Показано, что перенос заряда в poly[Ni(Schiff)] может сопровождаться инжекцией как сольватированных, так и десольватированных противоионов, а характер переноса зависит от структуры комплекса и условий формирования полимерного покрытия. Особенности структуры полимерного покрытия существенно влияют на эффективность переноса заряда при отрицательных температурах.

Установлено, что присутствие воды приводит к дестабилизации окисленных форм poly[Ni(Schiff)] с незамещёнными лигандами вследствие координации молекул воды к атому никеля. Введение метильных и метоксигрупп вблизи координационного центра ограничивает этот процесс и сохраняет обратимость редокс-переходов при длительном циклировании в водосодержащей среде. Полученные результаты показывают, что структура лиганда и условия формирования покрытия существенно влияют на механизмы переноса заряда и устойчивость poly[Ni(Schiff)] к воздействию воды.

Список литературы

- [1] Luo H. et al. Lithium-Ion Batteries under Low-Temperature Environment: Challenges and Prospects // Materials (Basel). 2022. Vol. 15, № 22. P. 8166. DOI: 10.3390/ma15228166.
- [2] Xu K. Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond // Chem. Rev. 2014. Vol. 114, № 23. P. 11503–11618. DOI: 10.1021/cr500003w.
- [3] Alekseeva E. et al. Low-temperature energy storage performance of NiSalen type polymer and its composite with SWCNT // Electrochim. Acta. 2021. Vol. 383. P. 138309. DOI: 10.1016/j.electacta.2021.138309.
- [4] Vereschagin A.A. et al. Water-stable [Ni(salen)]-type electrode material based on phenylazosubstituted salicylic aldehyde imine ligand // New J. Chem. 2017. Vol. 41, № 22. P. 13918–13928. DOI: 10.1039/C7NJ03526H.

Deformation of Phospholipid Vesicles Induced by Division Proteins

Peipei Ren, Xiaojun Han

State Key Laboratory of Urban-rural Water Resource and Environment, MIIT Key Laboratory of Critical Materials Technology for New Energy Conversion and Storage, Heilongjiang Provincial Joint Laboratory of Molecular Science (International Cooperation), School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

2903303959@qq.com

Phospholipid vesicles are the most common in vitro model for cell membranes, and their controllable division is key to constructing artificial cells and understanding primitive cell division. In nature, cell division relies on complex protein machineries that actively remodel membranes. Inducing vesicle deformation or division using only a few recombinant proteins in a cell-free liposome system would provide a minimal division module for synthetic biology and shed light on the evolution of primitive division mechanisms. However, known division proteins—bacterial FtsZ, eukaryotic dynamin, and some ESCRT-III members—often suffer from low efficiency, unstable deformation patterns, or strong dependence on auxiliary factors. Driven by GTP hydrolysis, FtsZ assembles into rings but induces asymmetric, fragmented constriction and requires additional membrane anchors. Dynamin severs membrane tubes via helical contraction but demands high pre-existing curvature, making it difficult to achieve complete division in low-curvature giant unilamellar vesicles (GUVs). Thus, finding or engineering efficient and stable protein components for vesicle division remains a bottleneck.

Recently, the Cdv (cell division) protein system identified in archaea has attracted considerable attention. Unlike bacterial FtsZ, Cdv proteins from *Sulfolobus* are considered ESCRT-III homologs and can self-assemble into membrane-bound helical structures. In this study, recombinant fluorescently labeled Cdv proteins from *Sulfolobus acidocaldarius* were added GUVs. Real-time confocal microscopy revealed clear membrane localization after Cdv addition. Initially, proteins uniformly adsorbed onto the vesicle surface. Within 300 min, obvious “dumbbell”-shaped deformation appeared. No such deformation was observed in control experiments without proteins. These results demonstrate that archaeal Cdv protein complexes can autonomously recognize and bind phospholipid bilayers, and then progressively induce vesicle constriction without additional auxiliary factors. This provides a new experimental basis for constructing a minimal division system based on archaeal proteins.

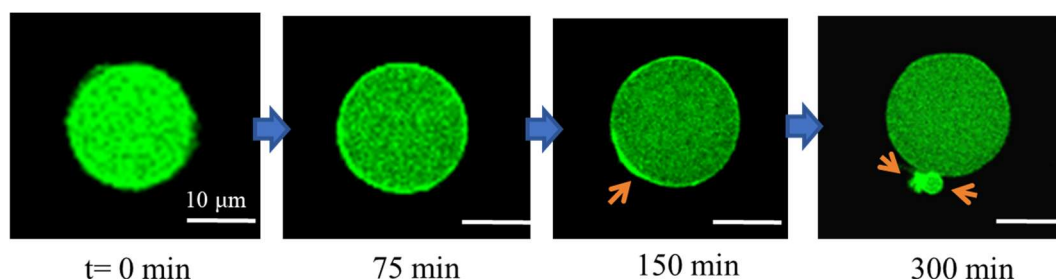


Figure 1. Time-lapse confocal images showing vesicle deformation induced by Cdv proteins.

References

- [1] OLIVI L, BERGER M, CREYGHTON R N P, et al. Towards a synthetic cell cycle [J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 4531. DOI: 10.1038/s41467-021-24772-8.
- [2] CADA A K, PAVLIN M R, CASTILLO J P, et al. Friction-driven membrane scission by the human ESCRT-III proteins CHMP1B and IST1 [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences 2022, 119(29): e2204536119. DOI: 10.1073/pnas.2204536119.
- [3] JOVER A B, DEKKER C. The archaeal Cdv cell division system [J]. Trends in Microbiology, 2023, 31(6): 601-15. DOI: 10.1016/j.tim.2022.12.006.

Acknowledgements

The authors thank the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 22374033, 22174031).

Температурные и структурные факторы, влияющие на электрохимические свойства полимерных комплексов никеля с основаниями Шиффа

Ульяна М. Родионова, Елена В. Алексеева, Олег В. Левин

Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

st113331@student.spbu.ru

Данная работа посвящена исследованию влияния температуры на кинетику переноса заряда в электрополимеризованных редокс-полимерах на основе никелевых комплексов с основаниями Шиффа, модифицированных ТЕМПО-группами (poly-DiTS). Известно, что для представителей класса salen poly-[NiR(SalEn)] характерна стабильная емкость, особенно в области низких температур. При этом, низкие значения емкости удастся повысить с помощью модификации salenового остова с помощью проводящих стабильных редокс-обратимых радикалов ТЕМПО. До сих пор не была изучено влияние температуры и структуры на кинетику переноса заряда в модифицированных ТЕМПО-фрагментами полимерных комплексах poly-DiTS.

В рамках работы была проведена электрохимическая полимеризация мономеров с последующим получением плёнок на поверхности электродов. С помощью циклической вольтамперометрии исследована скорость переноса заряда и её зависимость от температуры. По методу Лавирона и уравнению Аррениуса рассчитаны коэффициенты переноса, константы скорости и значение энергии активации, определяющие механизм редокс-процессов и участие ионов электролита и проведено сравнение с результатами для некоторых представителей класса salen.

Показано, что модификация полимеров ТЕМПО-группами приводит к значительному ускорению переноса заряда по сравнению с немодифицированными poly-[NiR(SalEn)]-плёнками. Полученные результаты указывают на перспективность исследуемых материалов для применения в органических катодах аккумуляторов.

Список литературы

- [1] Vereshchagin, A. A.; Lukyanov, D. A.; Kulikov, I. R.; Panjwani, N. A.; Alekseeva, E. A.; Behrends, J.; Levin, O. V. The Fast and the Capacious: A [Ni(Salen)]-TEMPO RedoxConducting Polymer for Organic Batteries. *Batteries & Supercaps*, 2020, 4, 336–346. DOI: 10.1002/batt.202000220.
- [2] Novoselova, J.; Ershov, V.; Levin, O.; Lukyanov, D.; Ovchinnikova, L.; Li, R.; Yang, P.; Alekseeva, E. Kinetic Analysis of Redox Processes in Salen-Type Polymers at Sub-Zero Temperatures. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, 923, 116823. DOI: 10.1016/j.jelechem.2022.116823.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 25-13-00185.

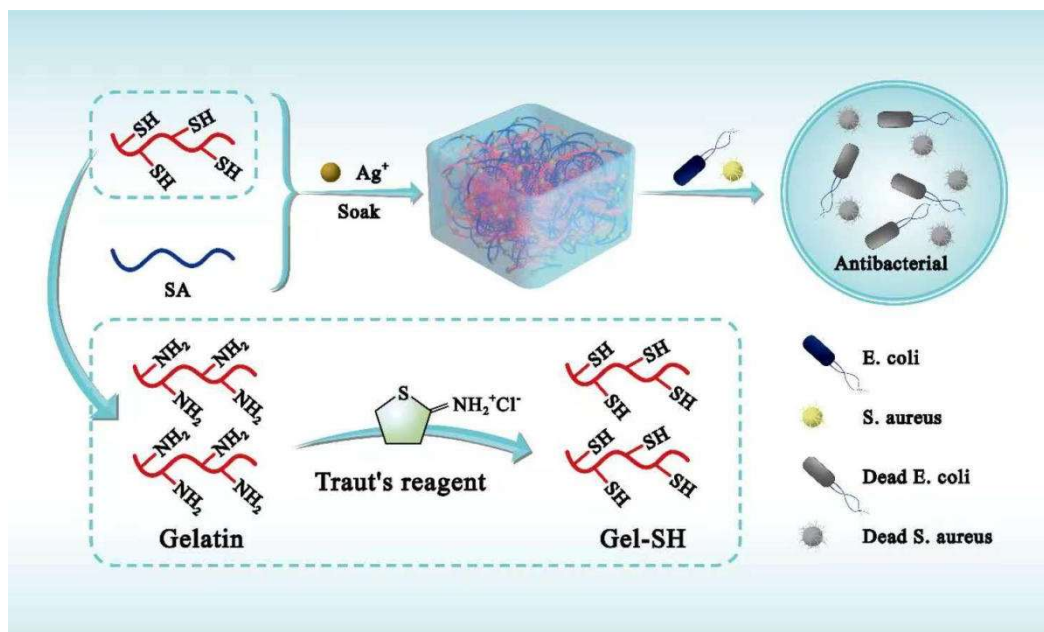
A Novel Dual-network Antibacterial Hydrogel Based on Silver Ion Cross-linked Thiolated Gelatin and Sodium Alginate

Changxin Shi, Xiaojun Han

State Key Laboratory of Urban-rural Water Resource and Environment, MIIT Key Laboratory of Critical Materials Technology for New Energy Conversion and Storage, Heilongjiang Provincial Joint Laboratory of Molecular Science (International Cooperation), School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001

shichangxin1993@163.com

The bacterial infection is a major issue in the field of chronic wound healing. It is important to design a hydrogel material with good biocompatibility, water retention and antibacterial properties for the problem of bacterial infection. In this work, a dual-network antibacterial hydrogel (GSAH) with Ag^+ , thiolized gelatin (Gel-SH) and sodium alginate (SA) was prepared. Gel-SH formed the first network of the hydrogel through metal coordination bonds with Ag^+ . The metal coordination bonds between SA and Ag^+ formed the second network. The compressive stress of GSAH was 660.95 kPa, and the swelling equilibrium was reached at 12 h with a swelling rate of 10.4%. The complete degradation of the hydrogel within 24 h indicated its biodegradability. The antibacterial results showed that the inhibition zones of GSAH against *E. coli* and *S. aureus* were 17.2 ± 1.6 mm and 9.5 ± 0.5 mm, respectively. GSAH holds potential for antibacterial dressing in the biomedical field.



Scheme 1. Schematic diagram of the modification mechanism of Gel-SH and the preparation mechanism of hydrogel.

References

- [1] Xu X., Chen Y., Li Y., et al. Dynamic silicone hydrogel gauze coatings with dual anti-blood adhesion mechanism for rapid hemostasis and minimal secondary damage. *Science Advances*. 2024. Vol. 10, No. 49. P. eado4944. DOI: 10.1126/sciadv.ado4944.
- [2] Yu Z., Huang W., Wang F., et al. An adhesion-switchable hydrogel dressing for painless dressing removal without secondary damage. *Journal of Materials Chemistry B*. 2024. Vol. 12, No. 23. P. 5628-5644. DOI: 10.1039/d4tb00621f.
- [3] Alipournazari P., Pourmadadi M., Abdouss M., et al. Enhanced delivery of doxorubicin for breast cancer treatment using pH-sensitive starch/PVA/g-C₃N₄ hydrogel. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2024. Vol. 265. P. 130901. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2024.130901.

Acknowledgements

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22174031, 22374033), supported by State Key Laboratory of Urban-rural Water Resources and Environment (Harbin Institute of Technology) (No.2025TS33).

ACCELERATING ELECTROLYTE DESIGN: PREDICTING DIELECTRIC PROPERTIES VIA MOLECULAR DYNAMICS AND uMLIPs

Marina D. Titarenko, Dmitry A. Aksyonov

Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia

Marina.Titarenko@skoltech.ru

Energy storage systems remain a critical challenge in modern materials science and electrochemistry. Despite the current dominance of lithium-ion batteries in the market, a growing number of research efforts and industrial initiatives are focused on the development of post-lithium energy storage systems, which have the potential to offer safer and more cost-effective alternatives. While substantial progress has been achieved in the design and optimization of electrode materials (both cathodes and anodes), the development of suitable electrolyte compositions remains a key bottleneck [1,2]. In particular, identifying electrolytes that are stable over a wide electrochemical potential window, while enabling efficient salt dissolution and maintaining sufficient ionic conductivity, is essential for the advancement of battery technologies. [3].

In this context, we present a computational framework for predicting the dielectric permittivity of electrolyte solvents using *in silico* approaches, enabling more rational electrolyte design. The dielectric constant is a key physicochemical parameter that governs ion solvation, charge transport, and salt dissociation. Both pure solvents and their mixtures are considered in this study. Our methodology is based on the dipole moment fluctuation approach, implemented through molecular dynamics simulations carried out with LAMMPS [4], with simulation workflows managed via the Atomic Simulation Environment (ASE) [5]. To improve accuracy and transferability, we employ universal machine-learned interatomic potentials (uMLIPs), trained across diverse chemical environments, including models that explicitly account for polarization effects and enable a more reliable description of dipole moment statistics and dielectric response. The performance of the proposed approach is benchmarked against classical force fields, such as OPLS.

In addition, we have developed a Python-based software package for the automated prediction of dielectric constants. This framework enables high-throughput screening of candidate electrolyte systems and is expected to significantly accelerate the discovery and rational design of advanced electrolyte materials.

References

- [1] Deshmukh K., et al. J. Mater. Sci. 2025, 60, 3609–3633. DOI: 10.1007/s10853-025-10671-6.
- [2] Kulova T. L., et al. Int. J. Electrochem. Sci. 2020, 15, 7242–7259. DOI: 10.20964/2020.08.22.
- [3] Xiao P., et al. Chem. Soc. Rev. 2023, 52, 5255–5316. DOI: 10.1039/d3cs00151b.
- [4] Thompson A. P., et al. Comput. Phys. Commun. 2022, 271, 108171. DOI: 10.1016/j.cpc.2021.108171.
- [5] Larsen A. H., et al. J. Phys.: Condens. Matter 2017, 29, 273002. DOI: 10.1088/1361-648X/aa680e.

Acknowledgements

This work is supported by the Russian Science Foundation, grant No. 25-13-90002.

Application of Alendronate Carbon Dots in Biomedical Field

Wenxia Xu, Xiaojun Han

School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, China

XWX9501@163.com

Carbon dots are a new type of fluorescent nanoparticles with a diameter less than 10 nm. Due to their excellent biocompatibility, rich surface functional groups and high specific surface area, they are widely used in biomedical engineering. We studied a series of new carbon dots derived from alendronate. These carbon dots all have good biocompatibility, photoluminescence properties and bone-targeting ability. We used the microwave method to synthesize ALEN-CDs with polyethylene glycol and alendronate as precursors. ALEN-CDs can inhibit the differentiation and maturation of osteoclasts, and exert immunomodulatory effects by inhibiting the polarization of macrophages to the pro-inflammatory M1 phenotype and promoting their polarization to the anti-inflammatory M2 phenotype. Moreover, compared with alendronate, large doses of ALEN-CDs do not cause bisphosphonate-related osteonecrosis of the jaw, which may be related to the regulation of M2 macrophage polarization. In addition, in vivo studies have shown that ALEN-CDs can significantly reduce bone loss and improve osteoporosis in castrated mice. Proteomic analysis indicates that ALEN-CDs may regulate the bone immune microenvironment by affecting mitochondrial metabolism, especially oxidative phosphorylation. In conclusion, ALEN-CDs can directly inhibit osteoclast differentiation and regulate the bone immune microenvironment, and may be a promising drug for the treatment of osteoporosis.

References

- [1] Xu WX, Zhang YC, Huang XW, Wang JQ. CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL.2024, 494: 152209. DOI: 10.1016/j.cej.2024.152209.
- [2] Zhang SJ, Zhang XH, Huang J, Zhou N. Materials Today Bio, 2025, 33: 102073. DOI: 10.1016/j.mtbio.2025.102073.
- [3] Zhang K, Da JL, Wang JQ, Liu LX. Advanced Therapeutics, 2023, 6 (2):2200149. DOI: 10.1002/adtp.202200149.

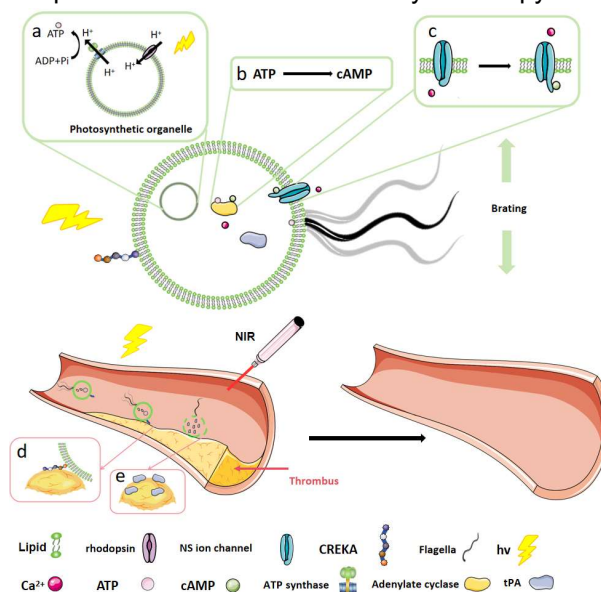
Construction of Light-Driven Chlamydomonas-like Microrobots for Precise Thrombolytic Drug Delivery

Peng Yao, Xiaojun Han

State Key Laboratory of Urban Water Resource, Environment School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

yaopeng0923@qq.com

Thrombotic diseases, including myocardial infarction, ischemic stroke, and deepveinthrombosis, are major causes of morbidity and mortality worldwide. Tissue plasminogen activator (tPA) is an effective thrombolytic agent, but its clinical application is limited by short circulation half-life, insufficient accumulation at thrombotic sites, and systemic bleeding risks. To address these limitations, this study proposes a light-driven Chlamydomonas-like microrobot for precise tPA delivery and localized thrombolysis. The microrobot is constructed using liposomes as artificial cell-like bodies for tPA encapsulation, while flagella derived from Chlamydomonas reinhardtii provide biomimetic motility. Artificial photosynthetic organelles are incorporated to regenerate ATP under illumination, thereby powering dynein-mediated flagellar beating. The system will be evaluated in terms of structural stability, light-responsive motility, ATP regeneration, drug loading and release, thrombus-site accumulation, thrombolytic efficacy, cytocompatibility, and hemocompatibility, aiming to develop a safer and more efficient platform for localized thrombolytic therapy.



Scheme 1. Schematic of Light-Driven Chlamydomonas-like Microrobots for Precise Thrombolytic Drug Delivery.

References

- [1] Gao C., Feng Y., Liu S., Chen B., Ding M., Du D., Zhang W., Wilson D. A., Tu Y., Peng F. Light-Driven Artificial Cell Micromotors for Degenerative Knee Osteoarthritis // *Advanced Materials*. 2025. Vol. 37. Article 2416349. DOI: 10.1002/adma.202416349.
- [2] Zhang N., Li C., Zhou D., Ding C., Jin Y., Tian Q., Meng X., Pu K., Zhu Y. Cyclic RGD Functionalized Liposomes Encapsulating Urokinase for Thrombolysis // *Acta Biomaterialia*. 2018. Vol. 70. P. 227–236. DOI: 10.1016/j.actbio.2018.01.038.
- [3] Craige B., Brown J. M., Witman G. B. Isolation of Chlamydomonas Flagella // *Current Protocols in Cell Biology*. 2013. Vol. 59. P. 3.41.1–3.41.9. DOI: 10.1002/0471143030.cb0341s59.

Acknowledgements

Supported by the PhD Candidate Innovation Fund of the State Key Laboratory of Robotics and Systems, Harbin Institute of Technology, China.(SKLRS-2025-ZM-05).

Investigation of artificial cells containing the Par system for bacterial plasmid segregation and inheritance mimicry

Jingjing Zhao, Xiaojun Han

State Key Laboratory of Urban-rural Water Resource and Environment, Heilongjiang Provincial Joint Laboratory of Molecular Science (International Cooperation), School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

zhaojingjing@hit.edu.cn

A crucial step in life processes is the transfer of accurate and correct genetic material to offspring. During the construction of autonomous artificial cells, a very important step is the inheritance of genetic information in divided artificial cells. The ParMRC system, as one of the most representative systems for DNA segregation in bacteria, can be purified and reconstituted into GUVs to form artificial cells. In this study, we demonstrate that the eGFP gene is segregated into two poles by a ParM filament with ParR as the intermediate linker to bind ParM and *parC*-eGFP DNA in artificial cells. After the ParM filament splits, the cells are externally induced to divide into two daughter cells that contain *parC*-eGFP DNA by osmotic pressure and laser irradiation. Using a PURE system, we translate eGFP DNA into enhanced green fluorescent proteins in daughter cells, and bacterial plasmid segregation and inheritance are successfully mimicked in artificial cells. Our results could lead to the construction of more sophisticated artificial cells that can reproduce with genetic information.

References

- [1] Jingjing Zhao, Xiaojun Han*. Nature Communications, 2024, 15(1): 4956. DOI: 10.1038/s41467-024-49412-9.

Artificial Cells Capable of NO Generation with Light Controllable Membraneless Organelles for Melanoma Therapy

Yingming Zhao, Xiaojun Han

Harbin Institute of Technology, Harbin, China

zhym1994@zju.edu.cn

Membraneless organelles (MLOs) play critical roles in a wide range of cellular processes and physiological activities.^[1, 2] Developing artificial cells with functional, controllable MLOs for biomedical applications remains challenging.^[3] Conventional MLOs formation controlled by temperature or pH is incompatible with physiological environments. Moreover, spatiotemporally regulated nitric oxide (NO) generation for safe and effective melanoma therapy is urgently needed.

We designed a light-responsive fusion protein Cry2olig-IDRs, which undergoes liquid-liquid phase separation to reversibly form MLOs under 488 nm light irradiation. Light stimulation triggered rapid, reversible MLO assembly, concentrating iNOS⁺ by roughly 156-fold and markedly improving catalytic efficiency. These components were encapsulated into giant unilamellar vesicles (GUVs) to create NO-producing artificial cells. The system enabled controlled, high-concentration NO production, which inhibited mice tumor growth with favorable biocompatibility and no noticeable systemic toxicity.

Light-controlled MLOs allow remote and precise regulation of enzyme activity inside artificial cells. This work provides a robust strategy for constructing advanced artificial cells and offers a promising platform for targeted melanoma therapy.

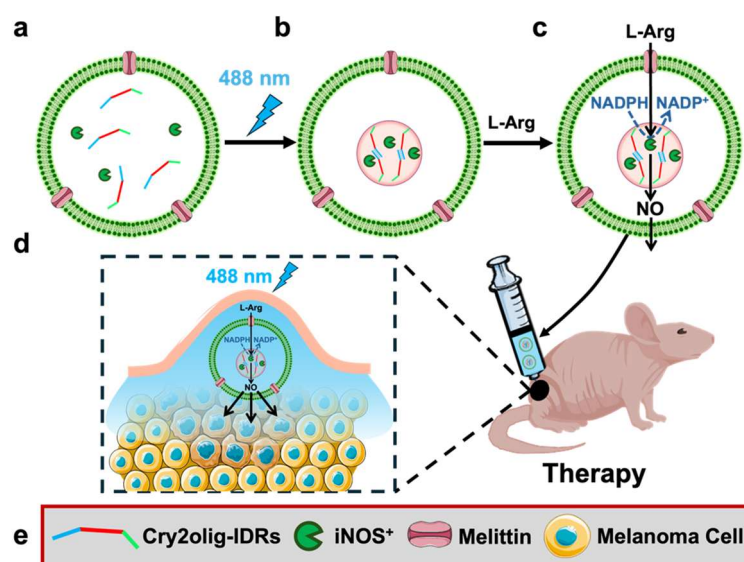


Figure 1. Schematic illustration of artificial cells containing the light-control Membraneless Organelle (MO) produce NO to cure melanoma. a) Giant unilamellar vesicles (GUV) containing the core protein of MO and positively charged Nitric Oxide Synthase (iNOS⁺). b) MO was formed by Liquid-liquid phase separation (LLPS) upon 488 nm irradiation and iNOS⁺ was recruited into MO. c) L-Arginine (L-Arg) was catalyzed into NO by iNOS⁺ and this reaction was accelerated by MO. The reaction process is shown in (1) below. d) GUV containing the MO, iNOS⁺ and L-Arg was subcutaneously injected at the melanoma site. e) NO was produced upon 488 nm irradiation and killed the melanoma cell.

References

- [1] Mitrea D M, Kriwacki R W. Phase separation in biology; functional organization of a higher order [J]. *Cell Commun Signal*, 2016, 14: 1. DOI: 10.1186/s12964-015-0125-7.
- [2] Shin Y, Berry J, Pannucci N, et al. Spatiotemporal control of intracellular phase transitions using light-activated optodroplets [J]. *Cell*, 2017, 168(1-2): 159-71 e14. DOI: 10.1016/j.cell.2016.11.054.
- [3] Alberti S, Gladfelter A, Mittag T. Considerations and challenges in studying liquid-liquid phase separation and biomolecular condensates [J]. *Cell*, 2019, 176(3): 419-34. DOI: 10.1016/j.cell.2018.12.035.

Acknowledgements

The authors thank the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22374033, 22174031), and the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province (No. ZD2022B001).

ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ

POSTER PRESENTATIONS

Электрохимический импеданс пирофосфата натрия-ванадия и фосфат-пирофосфата натрия-железа при интеркаляции ионов натрия

Степан С. Алпатов¹, Анастасия Д. Ябланович^{1, 2}, Максим В. Захаркин¹,
Сергей М. Казаков¹, Олег А. Семенихин¹, Евгений В. Антипов^{1, 2}

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

² Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

stepalpvik@yandex.ru

Пирофосфат натрия-ванадия β -NaVP₂O₇ демонстрирует обратимую интеркаляцию ионов натрия в широком окне потенциалов (1,0-4,4 В), что делает его перспективным материалом как для положительного, так и отрицательного электродов натрий-ионных аккумуляторов. В процессе заряда в катодной области потенциалов в результате деинтеркаляции катионов натрия материал β -NaVP₂O₇ претерпевает ряд фазовых переходов и переходит в VP₂O₇, а в анодной, при интеркаляции, — в Na₂VP₂O₇ [1].

Фосфат-пирофосфат натрия-железа Na₄Fe₃(PO₄)₂(P₂O₇) показывает обратимую интеркаляцию при высоком для полианионных катодных материалов на основе железа потенциале ~3,2 В (относительно Na/Na⁺) с теоретической ёмкостью 129 мАч/г. Процесс заряда-разряда данного материала, согласно представленным в литературе данным порошковой рентгеновской дифракции, полученной в режиме *ex situ*, протекает по твердорастворному механизму и характеризуется обратимым изменением исходной структуры [2].

Однако, механизмы процессов интеркаляции-деинтеркаляции ионов натрия для данных материалов были не до конца изучены. Электрохимическая импедансная спектроскопия позволяет характеризовать транспорт носителей заряда и константу скорости реакции интеркаляции в процессе заряда-разряда. Анализ эволюции годографов импеданса проводился с помощью трансмиссионной линии и релаксации Гавриляка-Негами (1) [3].

$$Z(HN) = \frac{R}{(1 + [i\omega\tau]^\alpha)^\beta} \quad (1)$$

Описание спектров импеданса с помощью трансмиссионной линии позволяет учитывать различные случаи транспорта носителей заряда в системе, в том числе диффузию с последующим переносом заряда и псевдогомогенную реакцию образования новой фазы. Эмпирическая формула Гавриляка-Негами же позволяет описать все годографы импеданса без предварительных допущений об эквивалентной схеме протекающих процессов.

В данной работе проведены измерения спектров импеданса обоих материалов, показано, что пирофосфат натрия-ванадия (β -NaVP₂O₇) претерпевает обратимый переход механизма от двухфазного к квази-твердорастворному в процессе заряда. В тоже время, фосфат-пирофосфат натрия-железа (Na₄Fe₃(PO₄)₂(P₂O₇)) демонстрирует однофазный твердорастворный механизм на протяжении всего процесса заряда-разряда.

Список литературы

- [1] Drozhzhin O.A., Tertov I.V. β -NaVP₂O₇ as a Superior Electrode Material for Na-Ion Batteries // Chem. Mater. 2019. Т. 31, № 18. С. 7463–7469. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b02124.
- [2] Kim H., Park I. Understanding the Electrochemical Mechanism of the New Iron-Based Mixed-Phosphate Na₄Fe₃(PO₄)₂(P₂O₇) in a Na Rechargeable Battery // Chem. Mater. 2013. Т. 25, № 18. С. 36143622. DOI: 10.1021/cm4013816.
- [3] Bisquert J. Relaxation processes in the coloration of amorphous WO₃ thin films studied by combined impedance and electro-optical measurements // Journal of Applied Physics. 2004. Т. 96, № 1. С. 853-859. DOI: 10.1063/1.1759083.

Благодарности

Работа была выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 25-23-01133.

Электрохимические свойства редокс-активной ионной жидкости на основе катехола и её применение в анализе L-цистеина

Юрий И. Кузин

Казанский федеральный университет, Казань, Россия

JKuzin@kpfu.ru

Ионные жидкости (ИЖ) - класс ионных соединений, характеризующихся низкой температурой плавления (меньше 100 °С). Включение в их состав фрагментов, способных участвовать в электронном обмене, делает ИЖ привлекательными с точки зрения электроаналитического применения. Помимо этого, в литературе можно найти примеры их использования в составе суперконденсаторов, химических источников тока и твердых электролитов для защиты электродных материалов от переоисления [1]. Количество научных работ, посвященных редокс-активным ИЖ в области электроанализа, весьма ограничено. В рамках представленной работы проведено электрохимическое исследование ИЖ и органических солей на основе производных катехола и оценена возможность их применения в составе электрохимических сенсоров для определения аминокислоты L-цистеина.

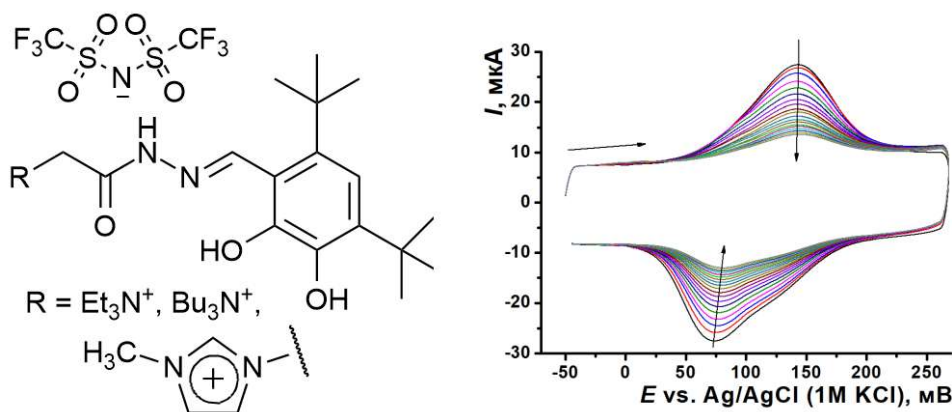


Рисунок 1. Структуры исследованных соединений (слева) и изменение токов ИЖ в составе электрохимического сенсора в присутствии 0.1 мМ L-цистеина (справа).

Природа катионного центра ИЖ не оказывала сильного влияния на вольтамперные характеристики соединений в гомогенных условиях. Максимальное значение коэффициента диффузии получено для трибутилового производного ($3.2 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$), а минимальное — для имидазолиевого ($1.8 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$), что, вероятно, обусловлено различной степенью взаимодействия соединения с растворителем. Для всех трех производных катехола выявлены электрохимически необратимые ($\Delta E > 300 \text{ мВ}$) двухэлектронные процессы окисления, где лимитирующей стадией является перенос первого электрона. Экспериментальные величины токов хорошо сходились с теоретическими данными, рассчитанными с применением уравнения Рэндлса-Шевчика. Гетерогенные константы скорости переноса электрона составили от 2.0×10^{-3} до $3.2 \times 10^{-3} \text{ см/с}$. Присутствие иминового фрагмента в *орто*-положении к одной из гидроксильных групп в структуре соединений критически влияло на механизм окисления, что обусловлено наличием сильной внутримолекулярной водородной связи в салицилальдиминовом фрагменте. Предложена схема электрохимического окисления изученных соединений.

L-цистеин подавлял пик электровосстановления изученных соединений в силу нуклеофильной атаки окисленной формы производных катехола. Сконструированный электрохимический сенсор демонстрировал линейный диапазон концентраций от 0.05 до 80 мкМ и предел обнаружения – 0.05 мкМ. Сенсор апробирован в анализе реальных объектов.

Список литературы

- [1] Doherty A.P. Redox-active ionic liquids for energy harvesting and storage applications // Current Opinion in Electrochemistry. 2018. Т. 7, С. 61–65. DOI: 10.1016/j.coelec.2017.10.009.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-73-10079).

Электрохимический импеданс литий-железо-фосфата и литий-марганец-железо-фосфата при интеркаляции катионов лития

Даниил С. Панасенко¹, Эмилия В. Жарикова¹, Олег А. Семенихин¹, Евгений В. Антипов^{1, 2}

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

² Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

pn.dn@mail.ru

Литий-железо-фосфат, LiFePO_4 (LFP), является популярным катодным материалом для литий-ионных аккумуляторов. Материал имеет высокую стабильность при циклировании и низкую стоимость, что делает аккумуляторы на его основе удобными для современных применений, особенно с точки зрения безопасности. Он также отличается высокой скоростью заряда-разряда, несмотря на двухфазный механизм интеркаляции ионов лития, который может приводить к кинетическим ограничениям [1]. Однако, потенциал данного материала относительно невысок, что снижает энергоемкость элементов на его основе.

Для увеличения энергоемкости было предложено использовать вместо LFP литий-марганец-железо-фосфат, $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ (LFMP), в котором ионы марганца повышают рабочий потенциал материала за счет более высокого потенциала редокс-перехода $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ [2]. При этом соотношение железа и марганца в материале влияет на механизм интеркаляции-деинтеркаляции ионов лития, что активно исследуется в наше время [3, 4].

В данной работе для получения информации о процессах, протекающих в системе в процессе заряда-разряда, исследовали экспериментальные годографы электрохимического импеданса с помощью трансмиссионных линий, а также эмпирического элемента Гавриляка-Негами и методом распределения времен релаксации (DRT).

Результаты обсчета экспериментальных годографов импеданса для LFP показывают, что интеркаляция-деинтеркаляция ионов лития протекает по механизму, близкому к квази-твердорастворному, что соответствует гипотезам, высказанным ранее в литературе [3]. LFMP демонстрирует переход от квази-твердорастворного механизма к двухфазному при потенциалах окисления марганца. Анализ графиков распределения времен релаксации показал возникновение при этом дополнительного процесса, природа которого в настоящее время остается неясной и требует дальнейших исследований.

Список литературы

- [1] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol 144, No. 4, p. 1188-1194. DOI: 10.1149/1.1837571.
- [2] D. B. Ravnsbæk, K. Xiang, W. Xing, O. J. Borkiewicz, K. M. Wiaderek, P. Gionet, K. W. Chapman, P. J. Chupas, Y.-M. Chiang. Extended Solid Solutions and Coherent Transformations in Nanoscale Olivine Cathodes. // Nano Lett. 2014. Vol 14, No. 3, p. 1484–1491. DOI: 10.1021/nl404679t.
- [3] D. B. Ravnsbæk, K. Xiang, W. Xing, O. J. Borkiewicz, K. M. Wiaderek, P. Gionet, K. W. Chapman, P. J. Chupas, M. Tang, Y.-M. Chiang. Engineering the Transformation Strain in $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ Olivines for Ultrahigh Rate Battery Cathodes. // Nano Lett. 2016. Vol. 16, No. 4, p. 2375–2380. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b05146.
- [4] O. A. Drozhzhin, V. D. Sumanov, O. M. Karakulina, A. M. Abakumov, J. Hadermann, A. N. Baranov, K. J. Stevenson, E. V. Antipov. Switching between solid solution and two-phase regimes in the $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ cathode materials during lithium (de)insertion: combined PITT, in situ XRPD and electron diffraction tomography study. // Electrochimica Acta. 2016. Vol. 191, p. 149–157. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.01.018.

Благодарности

Работа была выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 25-23-01133.

Construction of Artificial Cells with Urea Cycle Pathway for Ammonia Detoxification

Tongtong Ren, Dongliang Liu, Jingjing Zhao, Wenxia Xu, Shubin Li, Weichen Wang, Xiangxiang Zhang, Changxin Shi, Xiaojun Han

School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, China
90100915@qq.com

The bottom-up construction of artificial cells helps to understand cell working mechanisms. It is a great challenge to build artificial cells capable of detoxification. The urea cycle pathway is reconstituted inside artificial cells for ammonium detoxification. The urea cycle pathway converts NH_4HCO_3 to urea using a cyclic metabolic pathway. The urea cycle pathway was coupled in aqueous solution to construct the urea cycle pathway, yielding $150.9 \mu\text{M}$ urea from NH_4HCO_3 ($500 \mu\text{M}$) with a conversion rate of about 30.2%. The urea cycle pathway further repeated up to 7 cycles to achieve accumulated urea concentration of $435.9 \mu\text{M}$ with the stepwise addition of NH_4HCO_3 , confirming the robustness of reconstituted urea cycle. The urea is produced in a stepwise manner with the addition of NH_4HCO_3 when the cyclic metabolic reaction reaches equilibrium. The urea cycle pathway and NH_4HCO_3 are encapsulated into giant unilamellar vesicles to construct artificial cells capable of ammonium detoxification. The urea is produced inside artificial cells with the conversion rate of 61.9%. The concentration of extracellular NH_4HCO_3 is decreased from 20.0 to 2.3 mM with the addition of $1.5 \times 10^6 \text{ mL}^{-1}$ artificial cells, due to the inflow of NH_4HCO_3 through melittin pores and subsequently metabolized by urea cycle pathway. It indicates the ammonium detoxification ability of artificial cells containing urea cycle pathway, which is further proved by rescuing Schwann cells in high concentration of NH_4HCO_3 . This work paves a path to build functional artificial cells with more complicated metabolic networks for their biomedical applications.

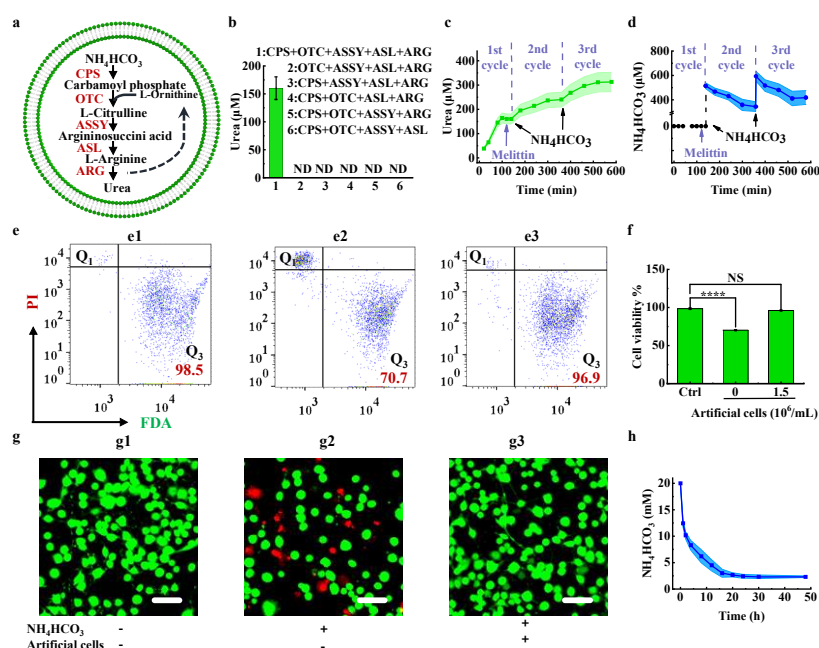


Figure 1. The construction of artificial cells containing urea cycle pathway for the detoxification of NH_4HCO_3 .

References

- [1] S. B. Li, Y. M. Zhao, S. Q. Wu, X. X. Zhang, B. Y. Yang, L. F. Tian, X. J. Han. Nature communications 2023, 14(1), 7507. DOI: 10.1038/s41467-023-43398-6.
- [2] B. Yang, C. Li, Y. Ren, W. Wang, X. Zhang, X. Han, J. Am. Chem. Soc. 2024, 146, 21847–21858, DOI: 10.1021/jacs.4c06227.

Acknowledgements

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22174031, 22374033), the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province (No. ZD2022B001).

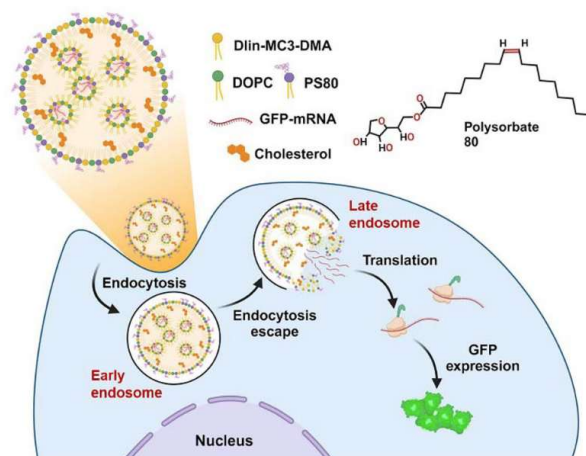
Polysorbate 80-containing ionizable lipid nanoparticles for mRNA delivery

Xuefeng Tang, Shixiao Ding, Shilin Yang, Yuqiao Cheng, Hanyu Liu, Kexin Chen and Xiaojun Han

State Key Laboratory of Urban-Rural Water Resource and Environment, MIIT Key Laboratory of Critical Materials Technology for New Energy Conversion and Storage, Heilongjiang Provincial Joint Laboratory of Molecular Science (International Cooperation), School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

1611575835@qq.com

Ionizable lipid nanoparticles have demonstrated remarkable success as mRNA vaccine carriers and represent one of the most promising gene drug delivery vehicles. However, polyethylene glycol (PEG), one of the major components, can cause immunogenic reactions, anaphylaxis and increased blood clearance, leading to toxic side effects and reduced efficacy. In this study, we utilize polysorbate 80 (PS80) as a PEG alternative in formulating eGFP mRNA-loaded ionizable lipid nanoparticles (PS80-iLNPs), aiming to enhance stealth properties, uptake efficiency, and biosafety. Our findings revealed that PS80-iLNPs enhanced the stealthiness and resistance to serum interference. Compared to PEG-containing ionizable lipid nanoparticles (PEG-iLNPs), PS80-iLNPs showed a 1.14-fold increase in stealthiness. Moreover, at a total lipid concentration of $50 \mu\text{g mL}^{-1}$, PS80-iLNPs exhibited 1.12 times higher cell viability compared to PEG-iLNPs. Notably, under serum interference, PEG-iLNPs showed a 44.97% uptake reduction, whereas PS80-iLNPs exhibited a modest 30.55% decrease, underscoring its superior serum resistance. This work demonstrated that PS80 could serve as a suitable substitute for PEG, thus signifying an excellent basis for the development of PEG-free ionizable lipid nanoparticles.



Scheme 1. Schematic illustration of a GFPmRNA-loaded PS80-iLNPs and its translation inside cells.

References

- [1] F. P. Polack, S. J. Thomas, N. Kitchin, J. Absalon, A. Gurtman, S. Lockhart, J. L. Perez, G. Perez Marc, E. D. Moreira, C. Zerbini, R. Bailey, K. A. Swanson, S. Roychoudhury, K. Koury, P. Li, W. V. Kalina, D. Cooper, R. W. Frenck, Jr., L. L. Hammitt, O. Tureci, H. Nell, A. Schaefer, S. Unal, D. B. Tresnan, S. Mather, P. R. Dormitzer, U. Sahin, K. U. Jansen, W. C. Gruber and C. C. T. Group, *N. Engl. J. Med.*, 2020, 383, 2603–2615. DOI: 10.1056/NEJMoa2034577.
- [2] L. R. Baden, H. M. El Sahly, B. Essink, K. Kotloff, S. Frey, R. Novak, D. Diemert, S. A. Spector, N. Rouphael, C. B. Creech, J. McGettigan, S. Khetan, N. Segall, J. Solis, A. Brosz, C. Fierro, H. Schwartz, K. Neuzil, L. Corey, P. Gilbert, H. Janes, D. Follmann, M. Marovich, J. Masciola, L. Polakowski, J. Ledgerwood, B. S. Graham, H. Bennett, R. Pajon, C. Knightly, B. Leav, W. Deng, H. Zhou, S. Han, M. Ivarsson, J. Miller, T. Zaks and C. S. Group, *N. Engl. J. Med.*, 2021, 384, 403–416. DOI: 10.1056/NEJMoa2035389.
- [3] J. Cao, M. Choi, E. Guadagnin, M. Soty, M. Silva, V. Verzieux, E. Weissner, A. Markel, J. Zhuo, S. Liang, L. Yin, A. Frassetto, A. R. Graham, K. Burke, T. Ketova, C. Mihai, Z. Zalinger, B. Levy, G. Besin, M. Wolfrom, B. Tran, C. Tunkey, E. Owen, J. Sarkis, A. Dousis, V. Presnyak, C. Pepin, W. Zheng, L. Ci, M. Hard, E. Miracco, L. Rice, V. Nguyen, M. Zimmer, U. Rajarajacholan, P. F. Finn, G. Mithieux, F. Rajas, P. G. V. Martini and P. H. Giangrande, *Nat. Commun.*, 2021, 12, 3090. DOI: 10.1038/s41467-021-23318-2.

Acknowledgements

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (no. 22174031, 22374033) and the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province (no. ZD2022B001).

Modeling the influence of iso- and heterovalent substituents on ion transport in lithium chlorindate

Timofei I. Sheremet, Qianlong Ji, Andrey V. Petrov, Igor V. Murin

Institute of Chemistry SPbU, Saint Petersburg, Russia

a.petrov@spbu.ru

Lithium chloroindate Li_3InCl_6 is a promising base crystal matrix for creating a wide range of new materials with lithium-ion conductivity. By substituting iso- and heterovalent substituents for indium and chlorine atoms, it is possible to control the mobility of lithium atoms under specified conditions.

The dynamic and structural characteristics of a number of compounds based on Li_3InCl_6 were studied using the classical molecular dynamics method: $\text{Li}_3\text{InCl}_{5.6}\text{F}_{0.4}$, $\text{Li}_3\text{In}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Cl}_{5.7}\text{F}_{0.2}$, $\text{Li}_3\text{In}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Cl}_{5.4}\text{F}_{0.4}$.

In the first stage, the charge states of atoms were calculated using the DFT method (CASTEP program), which were then used in molecular dynamics to calculate electrostatic interactions.

During the calculations, extended unit cells of $\text{Li}_{30}\text{In}_{10}\text{Cl}_{60}$, $\text{Li}_{30}\text{In}_{10}\text{Cl}_{56}\text{F}_4$, $\text{Li}_{30}\text{In}_9\text{SnCl}_{57}\text{F}_2$, and $\text{Li}_{30}\text{In}_8\text{Sn}_2\text{Cl}_{54}\text{F}_4$ were constructed to correctly match the numbers of substituent atoms with the concentrations taken from experimental ionic conductivity studies of the corresponding compounds. Classical molecular dynamics calculations were performed using the Forcite program in the NVT ensemble, with a duration of 100 ps, a step size of 1 fs, and a temperature of 300 K.

Based on root-mean-square displacement calculations, the self-diffusion coefficients of lithium atoms were determined for all the compounds studied. It was shown that the introduction of fluorine atoms instead of chlorine into the base Li_3InCl_6 crystal matrix reduces the mobility of lithium atoms, while the substitution of tin atoms for indium atoms, conversely, increases the mobility of lithium atoms. The influence of iso- and heterovalent substitutions at the atomic level on changes in the transport properties of the studied solid electrolytes was investigated in details.

Acknowledgements

This work was supported by the Russian Science Foundation (RSF grant no. 25-23-00840), <https://rscf.ru/project/25-23-00840/>, using the computing resources of the Resource Center "Computer Center of St. Petersburg State University".

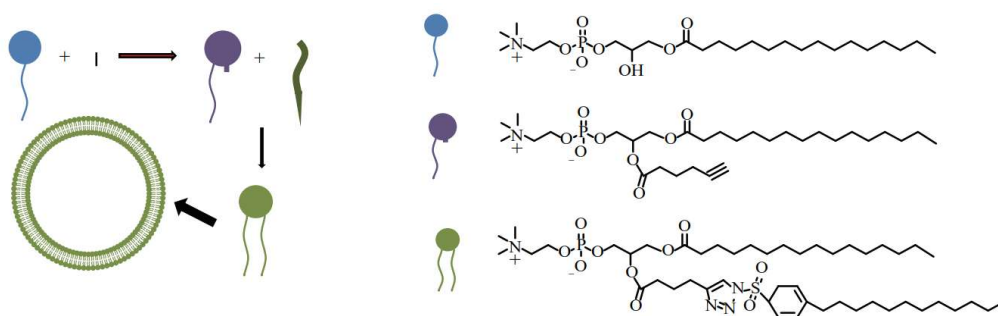
Construction of Phospholipid Analogue Vesicle and Study of Its Artificial Cell Functions

Mingrui Zhang, Xiaojun Han

State Key Laboratory of Urban Water Resource, Environment School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

1335846516@qq.com

Phospholipids, as natural components of cell membrane systems, are widely used to construct artificial cells. However, the synthesis and purification of natural phospholipids are complicated. Chemically synthesized phospholipid analogues are structurally similar to natural phospholipids, so they can be used to mimic phospholipids to construct artificial cells. In this work, a novel phospholipid analogue **2** was synthesized by the azide-alkyne click reaction, which could form vesicles. The membrane was fluid, which indicated the vesicles could mimic cell membranes. The vesicles were capable to encapsulate small molecule of calcein and macromolecule of rhodamine B isothiocyanate-dextran. Melittins were embedded in the membrane to form pores, which allowed the transmembrane transport of calcein. When the concentrations of melittin were 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 and 5.0 $\mu\text{g/mL}$, the transmembrane diffusion coefficients of calcein were 0.33, 0.46, 0.70, 1.37 and 1.91 $\mu\text{m}^2/\text{s}$, respectively. Glucose oxidase and horse radish peroxidase were encapsulated into vesicles to fabricate artificial cells, which mimicked the cell metabolism function. Amplex red was converted into resorufin via enzyme cascade reactions. The synthesized phospholipid analogues could provide new building blocks for artificial cells.



Scheme 1. Schematic illustration of synthesis of phospholipid analogue **2** and its vesicle

References

- [1] BUDIN I, DEVARAJ N K. Membrane Assembly Driven by a Biomimetic Coupling Reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(2):751-753. DOI: 10.1021/ja2076873.
- [2] BHATTACHARYA A, BREA R J, NIEDERHOLTMEYER H, DEVARAJ N K. A minimal biochemical route towards de novo formation of synthetic phospholipid membranes. *Nat. Commun.*, 2019, 10(1):300. DOI: 10.1038/s41467-018-08174-x.

Acknowledgements

Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21929401, 22174031, 22111540252), the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province (No. ZD2022B001) and the Heilongjiang Touyan Team Project.



ЗАОЧНОЕ УЧАСТИЕ

ABSTRACT ONLY

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Алмаз Б. Батыргали, Айгуль Нурахметова

Казахский национальный педагогический университет имени Абая, Алматы, Казахстан
batyrgaliev2019@mail.ru

Изучение электропроводности растворов электролитов является фундаментальной задачей электрохимии, имеющей важное прикладное значение в кондуктометрическом анализе, химической технологии и экомониторинге водных сред. Актуальность работы обусловлена необходимостью уточнения коэффициентов активности и подвижности ионов в многокомпонентных системах при различных концентрациях.

Измерения проводились методом моста Кольрауша с использованием прецизионного цифрового кондуктометра. В качестве объектов исследования были выбраны сильные электролиты (KCl, NaCl, HCl) и слабые электролиты (CH₃COOH, NH₄OH). Растворы готовились методом последовательного объемного разбавления в диапазоне концентраций от 0,001 М до 1 М. Температура в ячейке поддерживалась постоянной на уровне 25°C (298 К) с помощью жидкостного термостата.

Для сильных электролитов установлено, что удельная электропроводность (χ) линейно растет в области малых концентраций, достигая максимума с последующим снижением из-за эффектов торможения (релаксационного и электрофоретического). Зависимость эквивалентной электропроводности (λ) от квадратного корня из концентрации описывается уравнением Кольрауша: $\lambda = \lambda_{\infty} - A \cdot \sqrt{C}$.

Для слабых электролитов наблюдается нелинейное падение эквивалентной электропроводности при увеличении концентрации, обусловленное смещением равновесия диссоциации. На основании закона разбавления Оствальда рассчитана константа диссоциации уксусной кислоты, составившая $K_d = 1,8 \cdot 10^{-5}$, что хорошо согласуется со справочными данными. Проведенные исследования подтвердили применимость теории Дебая-Хюккеля-Онзагера для описания поведения сильных электролитов в разбавленных растворах.

Список литературы

- [1] Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. М.: Химия, КолосС, 2006. 672 с.
- [2] Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1984. 519 с.
- [3] Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. М.: Высшая школа, 2009

Electrochemical and physicochemical properties of choline chloride in glycerol: transition from electrolyte solution to molten salt-like behavior

Liubov Temriukova, Nadezhda Epinetova, Egor Kovshov, Vira Agieienko

Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, Nizhny Novgorod, Russia

lyubovtemryukova@mail.com

Deep eutectic solvents (DESs) have recently attracted significant attention as green solvents due to their low cost and environmentally friendly nature. The wide variety of possible combinations of starting components enables the design of media with tailored physicochemical properties [1]. In particular, the combination of tunable transport properties and potential electrochemical stability [2] makes these systems promising candidates for electrolyte development in sustainable electrochemical technologies [3]. The interplay between fluidity, conductivity, and composition can be exploited to optimize ion transport in next-generation energy storage and conversion systems. However, the high viscosity of DESs remains a major limitation for their practical applications.

The viscosity of DESs can be reduced either by the addition of a molecular solvent or by varying the hydrogen bond donor (HBD) to hydrogen bond acceptor (HBA) ratio. The latter approach is particularly relevant for the well-known DES “glyceline,” composed of choline chloride (ChCl) and glycerol in a molar ratio of 1:2, where glycerol acts as a liquid HBD. Although the viscosity of glyceline is already lower than that of pure glycerol, the composition exhibiting optimal fluidity and electrical conductivity has not yet been systematically established.

In the present contribution, density, refractive index, dynamic viscosity, and electrical conductivity of choline chloride solutions in glycerol were measured over a wide concentration range, from dilute solutions up to a ChCl mole fraction of 0.85, and within a broad temperature interval. Analysis of the obtained data provides insight into interspecies interactions, including the effect of ChCl on the inherent glycerol structure and the competition between different interspecies interactions governing the transition from an electrolyte solution to molten salt-like behavior. A pronounced maximum in conductivity and a minimum in viscosity were observed at intermediate compositions, indicating an optimal balance between ion concentration and mobility.

In addition, classical electrochemical methods were applied to investigate the most promising compositions, with particular emphasis on electrochemical stability, mass transport phenomena, and diffusion of charged species. The results demonstrate that, under the studied conditions, diffusion processes dominate the mass transport of redox-active species from the bulk solution to the electrode.

References

- [1] Hansen B. B., Spittle S., Chen B., Poe D., Zhang Y., Klein J. M., Horton A., Adhikari L., Zelovich T., Doherty B. W., Gurkan B., Maginn E. J., Ragauskas A., Dadmun M., Zawodzinski T. A., Baker G. A., Tuckerman M. E., Savinell R. F., Sangoro J. R. Deep eutectic solvents: a review of fundamentals and applications // *Chemical Reviews*. 2021. Vol. 121. P. 1232–1285. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00385.
- [2] Chen Y., Yu D., Liu Z., Xue Z., Mu T. Thermal, chemical, electrochemical, radiolytic and biological stability of ionic liquids and deep eutectic solvents // *New Journal of Chemistry*. 2022. Vol. 46, № 37. P. 17640–17668. DOI: 10.1039/D2NJ03148E.
- [3] Wang H., Kang X., Han B. Electrocatalysis in deep eutectic solvents: from fundamental properties to applications // *Chemical Science*. 2024. Vol. 15, № 26. P. 9949–9976. DOI: 10.1039/D4SC02318H.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Academic Leadership Program “Priority 2030” UNN, Project H-479-99_2025-2027.

**Md4. Эксплуатационные вопросы химических
источников тока**

**Md4. Operational challenges of chemical power
sources**

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ORAL PRESENTATIONS

Практические критерии выбора литиевых аккумуляторных батарей для автономных систем

Александр С. Воронов

ООО «КРАВТ»

исполнительный директор

avoronov@kravt-studio.com

1. Основные области применения с учетом спроса на производство аккумуляторных батарей и автономных источников питания.
2. Эксплуатационная разница основных типов литиевых аккумуляторов.
3. Актуальные для эксплуатации параметры аккумуляторов.
4. Особенности рынка носителей энергии в Российской Федерации в последние годы.

Оптимизация режимов формирования ЛИА с целью повышения их циклического ресурса

Алексей В. Касаткин¹, Виктор П. Кулыга¹, Елена В. Ланина^{1,2}

¹ АО «Сатурн», Краснодар, Россия

² ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар, Россия

kasatkinav@saturn-kuban.ru

Формирование литий-ионных аккумуляторов является ключевым этапом промышленного производства, определяющим дальнейшие эксплуатационные характеристики элементов. На данном этапе закладываются параметры интерфейсных слоёв электрод–электролит, от которых зависят внутреннее сопротивление, стабильность циклирования, газообразование и воспроизводимость характеристик в серийном производстве [1-3]. В условиях масштабирования технологического процесса выбор режима формирования представляет собой компромисс между длительностью производственного цикла и обеспечением стабильных электрохимических параметров.

Целью работы является сравнительная оценка различных протоколов формирования ЛИА элементов системы LCO/графит с точки зрения их влияния на ресурсные характеристики.

В рамках исследования рассматриваются четыре варианта протоколов формирования, различающиеся структурой первого цикла и общей организацией процесса:

- **Базовый** протокол — двухцикловая схема формирования, применяемая в текущей практике.
- **Расширенный** протокол — модифицированный режим с более мягким начальным этапом и расширенным диапазоном напряжений.
- **Ступенчатый** протокол — схема с поэтапным набором напряжения и промежуточными релаксационными участками [1].
- **Производственно-ориентированный** протокол — режим, адаптированный под требования технологичности и автоматизации процесса, с сокращением числа стадий формирования.

Испытания выполняются на элементах системы LCO/графит промышленного фактора и ячеек с Li электродом сравнения для системы LCO/графит и Li/графит.

Программа исследований включает:

- электрохимическую импедансную спектроскопию (EIS) на этапах формирования и циклирования [3];
- гальваностатическое циклирование при различных нагрузочных режимах;
- ускоренные ресурсные испытания;
- сравнение импедансных характеристик и их изменений в течении циклирования, сравнение полученных ресурсных характеристик [1,3].

Особое внимание уделяется сопоставлению протоколов формирования с точки зрения их влияния на стабильность внутренних характеристик и прогнозируемость деградационных процессов.

Полученные результаты направлены на формирование обоснованных критериев выбора протоколов формирования при промышленном изготовлении элементов системы LCO/графит и представляют практический интерес для оптимизации производственных процессов при сохранении существующей химической системы и конструкции элемента. Результаты сравнительных ресурсных испытаний и анализа импедансных характеристик будут представлены и обсуждены в докладе.

Список литературы

- [1] Peled, E. "The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model." *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 126, no. 12, 1979, pp. 2047–2051. DOI: 10.1149/1.2128859.
- [2] Vetter, J., et al. "Ageing mechanisms in lithium-ion batteries." *Journal of Power Sources*, vol. 147, no. 1-2, 2005, pp. 269–281. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006.
- [3] An, S. J., et al. "The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling." *Carbon*, vol. 105, 2016, pp. 52–76. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.04.008

Исследование электрохимических характеристик графита и влияние его морфологии на архитектуру активного слоя отрицательного электрода ЛИА

Марина Э. Матвееenko^{1,2}, Любовь Е. Мороз^{1,2}, Елена В. Ланина^{1,2}, Андрей В. Пачуев²,

Екатерина А. Яхина², Виктор П. Кулыга², Андрей В. Бакал²

¹ Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

² Акционерное общество «Сатурн», Краснодар, Россия

matveenko@saturn-kuban.ru

В последние десятилетия в России наблюдается устойчивый рост интереса к развитию собственного производства анодных материалов для ЛИА. Исторически отечественная промышленность располагает значительными запасами природного графита. Особое внимание уделяется морфологии частиц графита (размеру, форме, степени кристалличности), поскольку именно эти параметры определяют архитектуру активного слоя и эффективность работы электрода [1,2].

В рамках исследования отечественного графита марки Caribomill SG-NT получены РЭМ-изображения для изучения морфологии поверхности электрода. Для изучения начальных электрохимических характеристик материала при разных технологиях нанесения получены зарядно-разрядные кривые 1-3 циклов током 0,1С в диапазоне напряжений 0,005–1,5В относительно лития. Для оценки влияния расчетной пористости нанесенного слоя отрицательного электрода на эффективность аккумулятора, для которого в качестве анодного материала использовали отечественный графит, были проведены ресурсные испытания аккумуляторов в промышленном форм-факторе.

Результаты электрохимических испытаний относительно лития демонстрируют, что профиль литирования графита Caribomill SG-NT характерен профилю графитов с кристаллической структурой, четко выражены площадки потенциалов, соответствующие интеркаляционным соединениям на втором и третьем полуциклах. Эффективность первого цикла для «прокатной» технологии составила 77%, а для «намазной» технологии - 81%. Для морфологии исследуемого графита структура электродного слоя, обеспечивающая высокие ресурсные характеристики (рис.1), формируется при расчётной пористости не менее 27%, что коррелирует с наблюдаемой структурой поверхностного слоя отрицательного электрода, содержащей повышенное количество пор.

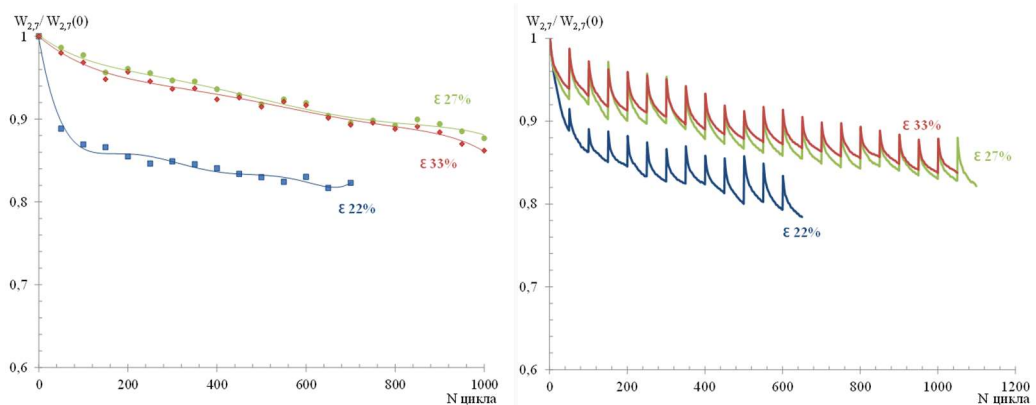


Рисунок 1. Изменение относительной энергии в режимах: 0,1С до 4,15В/0,5С до 2,7В (слева), в режимах: С до 4,2В/0,5С до 2,7В (справа) аккумуляторов с различной расчетной пористостью(ε)

Список литературы

- [1] Скундин, А.М., Современное состояние и перспективы развития исследований литиевых аккумуляторов // Успехи химии. 2002. Т. 4. №71. С.378.
- [2] Zhen C. (ed.). The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composite // Sustainable Energy Fuels.2020. Т. 4. №11. С. 5363–5870

Эволюция электрохимических характеристик CEI в высоковольтных ванадийсодержащих катодных материалах

Мацуев Е.А.^{1,2}, Шраер С.Д.¹, Федотов С.С.¹

¹ Центр энергетических технологий, Сколковский институт науки и технологий, 121205 Москва, Российская Федерация

² Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

matsueve2015@gmail.com

В последнее десятилетие полианионные соединения на основе ванадийсодержащих фторидофосфатов со структурой типа KTiOPO_4 (КТР) получили широкое признание в качестве высокоэнергоемких материалов положительного электрода для натрий-ионных аккумуляторов (НИА). Благодаря высокому среднему рабочему напряжению (> 4.0 В отн. Na^+/Na) и теоретической удельной емкости ~ 130 мАч/г, данные системы являются одними из наиболее перспективных для создания НИА с высокой энергоемкостью. В отличие от большинства известных катодных материалов, чья редокс-активность ограничена потенциалом 4.3 В, исследуемые фторидофосфаты сохраняют активность до 4.5 В отн. Na^+/Na . Данное преимущество в 0.2 В критически важно для повышения характеристик НИА, однако сопряжено с интенсивным окислением компонентов электролита и нестабильностью твердоэлектролитного интерфейса на катоде (англ. CEI), что ведет к снижению циклического ресурса и удельных характеристик НИА при длительном циклировании. Понимание процессов на поверхности катодного материала имеет большое значение для корректной оценки свойств и условий применения высокоэнергоемких материалов.

Целью настоящей работы является исследование эволюции характеристик CEI для высоковольтных ванадийсодержащих катодных материалов в зависимости от состава электролита и номера цикла.

В качестве объектов исследования были выбраны материалы состава NaVPO_4F , $\text{NaV}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{PO}_4\text{F}$ и $\text{NaV}_{0.925}\text{Cr}_{0.075}\text{PO}_4\text{F}$. Синтез однофазных образцов проводился двухстадийным методом, описанным в более ранних работах [1]. Фазовый состав на всех этапах контролировался методом рентгеновской дифракции, а элементный состав методами ЛРСА и ИСП-ОЭС. Гальваностатическое циклирование и спектроскопию электрохимического импеданса в трехэлектродных ячейках применяли для количественной оценки величин сопротивления переноса заряда (R_{ct}) и сопротивления слоя CEI (R_{cei}). Сравнительный анализ проводился для двух составов электролита: «стандартного» на основе карбонатов (EC-DEC + 2% FEC) и локального высококонцентрированного электролита (ЛВКЭ), обозначенного как «электролит X». Методом вольтамперометрии установлено, что сольватная структура электролита оказывает определяющее влияние на его окислительную стабильность. Полученные зависимости R_{ct} и R_{cei} от номера цикла (от 1 до 50) с использованием электролитов различного состава позволили выявить корреляцию между составом электролита и эволюцией катодного твердоэлектролитного слоя, что открывает новый взгляд на повышение стабильности циклирования высоковольтных катодных материалов.

Список литературы

- [1] Shraer S., Luchinin N., Trussov I. et al. Development of vanadium-based polyanion positive electrode active materials for high-voltage sodium-based batteries // Nat Commun. 2022. T. 13. С. 4097. DOI: 10.1038/s41467-022-31743-3

Благодарности

- Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант РНФ № 26-73-10256).

Исследование мощностных и ресурсных характеристик электрохимической системы на основе литий-титанат оксида

Любовь Е. Мороз^{1,2}, Марина Э. Матвеевко^{1,2}, Елена В. Ланина^{1,2}, Андрей В. Пачуев²,

Алексей В. Касаткин², Виктор П. Кулыга², Андрей В. Бакал²

¹ Кубанский Государственный Университет, Краснодар, Россия

² АО «Сатурн», Краснодар, Россия

Morozlubov03@yandex.ru

В настоящее время наиболее распространенными источниками электроэнергии для различных применений являются литий-ионные аккумуляторные батареи. В работе рассмотрена электрохимическая система в качестве активного материала отрицательного электрода в которой используется титанат лития (LTO), а в качестве положительного – кобальтат лития (LCO) [1, 2]. Основная цель работы – изучить мощностные и ресурсные характеристики электрохимической системы на основе литий-титанат оксида, применяемого для отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора.

Для оценки мощностных характеристик и выполнения требования по удельным энергетическим характеристикам были изготовлены прототипированные электроды с титанатом лития и кобальтатом лития с различной толщиной. Исследование зарядных и разрядных характеристик электродов в ячейках относительно лития проводились методом гальваностатического циклирования. Проведена оценка поляризационных явлений положительного и отрицательного электродов.

Методом гальваностатического циклирования получены значения удельной разрядной емкости материала LTO и LCO при различных токах делитирования, возрастающих от 0,1С до 2С в диапазоне напряжений 1-3 В и 2,7-4,2 В, соответственно. При нагрузке токов в 2С емкость материала с электродом максимальной толщины значительно уменьшается, для остальных токов значение емкости остается без существенных изменений (рис. 1). Добавление в состав активной массы анодного материала УНТ позволило повысить значение разрядной емкости и без значительного уменьшения доли активного материала уменьшить поляризационные потери. При увеличении толщины электрода наблюдается резкое снижение емкости на токах 2С. На основе полученных данных по поляризации электродов с материалами LCO и LTO был проведен расчет суммарной поляризации полной ЭХГ при токах разряда 1С и 2С. Минимальные значения поляризации ЭХГ при токах разряда 1С и 2С достигаются при минимальной толщине электрода.

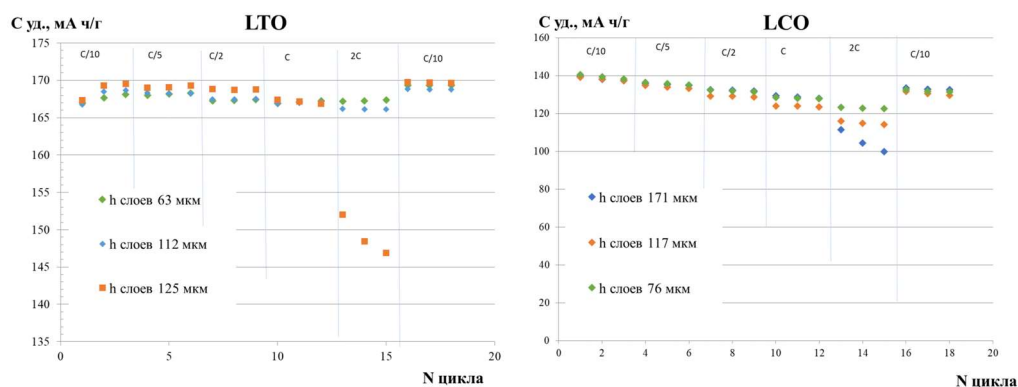


Рисунок 1. Удельная ёмкость при различных токах делитирования.
(слева) Материал LTO с различной толщиной электрода.
(справа) Материал LCO с различной толщиной электрода.

Список литературы

- [1] Nugroho A., Chung K. Y., Kim J. A Facile Supercritical Alcohol Route for Synthesizing Carbon Coated Hierarchically Mesoporous Li₄Ti₅O₁₂ Microspheres // Journal of Physical Chemistry C. - 2014. - V. 1. - P. 183–193.
- [2] Zhu G.-N., Wang C.-X., Xia Y.-Y. A Comprehensive Study of Effects of Carbon Coating on Li₄Ti₅O₁₂ Anode Material for Lithium-Ion Batteries // Journal of The Electrochemical Society. – 2011. – V. 158, №2. – P. A102-A109.

Фотохимический синтез монохлорэтиленкарбоната – сырья для синтеза винилкарбоната.

Игорь А. Томин, Илья Р. Камоликов, Илья С. Мельчаков.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия.

tomin.ia@ips.ac.ru

При эксплуатации литий ионных аккумуляторов (ЛИА) могут протекать нежелательные реакции на поверхности электрода, что сопровождается образованием взрывоопасных газов, таких, как метан, этан, этилен, пропилен, водород и другие продукты разложения электролита. Кроме того, одной из главных проблем ЛИА являются дендриты - крошечные кристаллы лития, которые образуются на отрицательном электроде аккумулятора в процессе зарядки. Из-за них внутри элемента возникает опасность короткого замыкания.

Для предотвращения подобных явлений в состав электролита добавляют различные присадки, способствующие образованию более крепкой и гибкой защитной пленки на поверхности электродов, которую в мире принято называть solid electrolyte interphase (SEI). Наиболее распространенной присадкой является винилкарбонат (ВК) [2].

Для обеспечения существующих в России производств ЛИА такой присадкой необходима организация производства винилкарбоната мощностью около 500 тонн в год. Для этого потребуется производить 900 тонн в год монохлорэтиленкарбоната (МХЭК) – исходного сырья для синтеза присадки.

В настоящее время в России нет производств МХЭК и, соответственно, винилкарбоната. В связи с этим разработка отечественной технологии получения МХЭК является актуальной задачей. Не смотря большое количество научно-технической и патентной информации по технологии получения МХЭК, сделать выводы об оптимальные условия протекания реакции дегидрохлорирования МХЭК, без проведения собственных исследований, не представляется возможным: фирмы рассматривают особенности процесса производства продукта, как коммерческую тайну.

Настоящая работа посвящена первой стадии предложенного процесса – определения оптимальных условий получения МХЭК.

Лабораторные эксперименты по получению МХЭК проводились в кварцевом реакторе, оснащённом механической мешалкой, подачей хлора с помощью барботёра и линией отвода непрореагировавшего газа. Излучение обеспечивалось с помощью светодиодной ленты (400 нм). Абгазы процесса хлорирования подавались на систему двух колонок абсорбции хлористого водорода и хлора. На первой колонке дистиллированной водой абсорбировался преимущественно хлористый водород, а на второй щелочью - избыток хлора. Материальный баланс экспериментов сходиллся не хуже 5% мас.

Полученные результаты свидетельствуют, что оптимальными условиями процесса являются температура реакции 60°C, время контакта 240 мин, скорость вращения мешалки 600 об/мин с интенсивностью излучения 9600 мВт/м², со скоростью подачи хлора в 0,5 г/мин. В этих условиях конверсия ЭК составляла 63% при селективности по МХЭК 95%. Полученные побочные дихлорзамещенные не влияют на ход последующей реакции дегидрохлорирования, а непрореагировавший этиленкарбонат выступает в качестве растворителя на второй стадии. Следовательно, полученную реакционную смесь без дополнительной обработки можно использовать в качестве сырья на второй стадии получения ВК.

Список литературы

- [1] Скундин А. М. Литий-ионные аккумуляторы; учебное пособие. Москва, Издательство МЭИ, 2022. 100 с. ISBN: 978-5-7046-2634-3.
- [2] Agubra V. A., Fergus J. W. The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode //Journal of Power Sources. 2014. Т. 268. С. 153-162. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.06.024.

ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ

POSTER PRESENTATIONS

Влияние структуры лиганда полимерных комплексов Ni саленового типа на электрохимические и защитные свойства полимерных подслоёв на алюминиевом токосъёмнике катода.

Голещихина О.В., Кальнин А.Ю., Левин О.В., Алексеева Е.В.

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

st129869@student.spbu.ru

В современной науке и технологии литий-ионных источников тока, одной из наиболее актуальных задач является обеспечение безопасности при их эксплуатации. Основной причиной данной проблемы является тепловой разгон, возникающий при перезаряде, коротком замыкании или перегреве и сопровождающийся значительным тепловыделением с последующим воспламенением и взрывом, что может нанести вред потребителям. Перспективный подход к повышению безопасности — введение между алюминиевым токосъёмником и активной массой катода потенциозависимого проводящего подслоя, который резко увеличивает сопротивление при превышении рабочего напряжения. Такая модификация катодного материала срабатывает на первой стадии теплового разгона, предотвращая последующие. Никель-содержащие полимерные комплексы с лигандами саленового типа являются наиболее подходящими для этой цели веществами. Для работы были выбраны поли[Ni(CH₃OSalen)], поли[Ni(SalPhen)] и поли[Ni(CH₃OSalPhen)]. Согласно литературным данным, все три полимера проявляют потенциозависимую проводимость с минимумом сопротивления в рабочем диапазоне напряжений (3,0–4,2 В) и резким возрастанием сопротивления (>50 раз) при потенциалах выше 4,2 В, что вызвано переокислением и переходом полимера из частично допированного (проводящего) состояния в полностью окисленное (изолирующее). Однако данные о влиянии структуры лиганда на морфологию, проводимость и защитные свойства подслоя остаются несистематизированными.

В данной работе электрохимической полимеризацией на графитизированной алюминиевой фольге получены покрытия из трёх полимеров: поли[Ni(CH₃OSalen)], поли[Ni(SalPhen)] и поли[Ni(CH₃OSalPhen)]. Формирование подслоёв проводили потенциостатически при 1000 мВ из 1 мМ растворов мономеров в 10 мМ LiClO₄/CH₃CN. Для оценки защитных свойств собирали прототипы и батареи с графитовым катодом. Стабильность работы батареек проверяли путём циклирования, а тестирование на защиту от внештатных ситуаций включало перезаряд до 6 В и режим внешнего короткого замыкания. Морфологию и элементный состав характеризовали методами СЭМ и EDX.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке СПбГУ проект № 126022017737-2

Growth of Artificial Cells through Intracellular Lipid Synthesis

Wenjing Huang¹, Xiaojun Han¹

¹ State Key Laboratory of Urban-rural Water Resource and Environment, MIT Key Laboratory of Critical Materials Technology for New Energy Conversion and Storage, Heilongjiang Provincial Joint Laboratory of Molecular Science (International Cooperation), School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, China

23b925075@stu.hit.edu.cn

Controlled growth of artificial cell membranes remains a central challenge in bottom-up synthetic biology. Living cells continuously expand their membranes through intracellular lipid synthesis from stored precursors. Existing models of artificial membrane growth either rely on externally supplied amphiphiles or on in situ lipid synthesis from small-molecule building blocks dissolved in the aqueous phase. Here we establish a reaction-driven protocell model in which fatty acid release and stable double-chain lipid biosynthesis are sequentially coupled within a single POPC vesicle system to achieve lipid synthesis. The primary objective is to determine the extent to which fatty acid and endogenous lipid production can drive membrane expansion, compositional remodeling, and morphological transitions.

A reaction-vesicle coupled system was constructed by integrating a lipid-generating chemical network with preformed bilayer membranes in aqueous solution. Lipase-driven hydrolysis of triglyceride-rich lipid droplets releases fatty acids into POPC giant unilamellar vesicles (GUVs), with continuous monitoring of vesicle response. A downstream chemical reaction network synthesizes a double-chain lipid, and the in-vesicle lipid composition is determined by LC-MS to validate double-chain lipid synthesis and membrane integration.

Compositional analysis confirms that lipase-released oleic acid (OA) drives pronounced POPC vesicle deformation and area expansion, after which it is converted into a double-chain lipid that inserts into the preexisting POPC vesicles. These findings demonstrate that interfacially coupled cascade reactions can transform transient, unstable intermediates into persistent stabilizing lipids, providing a general design principle for protocell systems with programmable growth and self-stabilization.

References

- [1] Walde P. Building artificial cells and protocell models from liposomes // *BioEssays*. 2010. Vol. 32, No. 4. P. 296–303. DOI: 10.1002/bies.200900132.
- [2] Zhu T. F., Szostak J. W. Coupled growth and division of model protocell membranes // *Journal of the American Chemical Society*. 2009. Vol. 131, No. 15. P. 5705–5713. DOI: 10.1021/ja900919c.
- [3] Blain J. C., Szostak J. W. Progress toward synthetic cells // *Annual Review of Biochemistry*. 2014. Vol. 83. P. 615–640. DOI: 10.1146/annurev-biochem-060713-035743.
- [4] Budin I., Debnath A., Szostak J. W. Concentration-driven growth of model protocell membranes // *Journal of the American Chemical Society*. 2012. Vol. 134, No. 51. P. 20812–20819. DOI: 10.1021/ja309841u.
- [5] Hardy M. D., Yang J., Selimkhanov J., Cole C. M., Tsimring L. S., Devaraj N. K. Self-reproducing catalyst drives repeated phospholipid synthesis and membrane growth // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2015. Vol. 112, No. 27. P. 8187–8192. DOI: 10.1073/pnas.1506705112.

Acknowledgements

The authors thank the National Natural Science Foundation of China (grant Nos. 22374033 and 22174031) for financial support.

Efficient Non-Destructive Recovery of LiFePO₄ from Spent Lithium-Ion Batteries for High-Purity Regeneration

Tao Jiang¹, Yongyan Hu¹, Hongda Li¹, Xue Yuan¹, Zhixiang Tan², Kai Yue², Guangwen Zhang¹

¹ School of Environment Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, No. 1 Daxue Road, Xuzhou, Jiangsu 221116, China;

² Vernon Environmental Protection Technology (Suzhou) Co., Ltd, No. 99 Jinji Lake Road, Jiangsu Province, 215123, China

Taojiang0929@163.com

Following mechanical shredding of spent lithium-ion batteries (LIBs), the complex composition of electrode materials hinders subsequent recycling. Thus, the separation of cathode and anode materials is a crucial step in the recycling process. The separation efficiency of cathode and anode materials under the two pretreatment methods of oxygen-free roasting and water soaking was analyzed by testing and calculation. Based on the different pyrolysis characteristics, the pretreatment process through oxygen-free roasting achieved high-purity separation, yielding anode and cathode materials with purities of 98.5% and 93.3%, respectively. By exploiting the water solubility differences of the binders, soaking the electrode sheets in water for 75 minutes followed by 40 KHz frequency ultrasonication for 1 minute before sieving results in a purity of up to 98.7% for the anode material and 98.1% for the cathode material. Additionally, the anode material's lithium leaching rate during water soaking separation is 82.9%, supplying raw material for cathode repair and regeneration. Furthermore, the initial charge-discharge specific capacity of cathode material separated by water soaking is around 150 mAh/g after lithium replenishment, which is significantly higher than that of cathode material separated by oxygen-free calcination. A novel process for separating cathode and anode materials through water soaking and ultrasonic vibration was ultimately developed. This process not only enables the efficient separation of LiFePO₄ cathode materials but also facilitates their high-value regeneration. This method offers a scalable and environmentally sustainable approach to LIB recycling, with potential applications in industrial-scale battery material recovery.



• Figure 1. Flowchart for the efficient separation of anode and cathode materials using the water soaking method.

References

- [1] Cheng, Q., Wang, Z., Wang, Y., Li, J., Fu, H., 2024. Recent advances in preferentially selective Li recovery from spent lithium-ion batteries: A review. JOURNAL OF ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING. Vol. 12. DOI: 10.1016/j.jece.2024.112903
- [2] Kong, Y., Takaya, Y., Córdova-Udaeta, M., Tokoro, C., 2024. A comprehensive approach for the recycling of anode materials from spent lithium-ion batteries: Separation, lithium recovery, and graphite reutilization as environmental catalyst. WASTE MANAGE. 188, 60-71. DOI: 10.1016/j.wasman.2024.07.033.

Acknowledgements

This Project Funded by the National Natural Science Foundation of China (52104273), the Science and Technology Plan Project of Jiangsu Province (BZ2024005), the support of the International Postdoctoral Exchange Fellowship Program (PC2021085), the Postgraduate Research & Practice Innovation Program of Jiangsu Province (SJCX24_1430), the Graduate Innovation Program of China University of Mining and Technology (2024WLJCRCZL239).

Sacrificial additives for reduced sodium losses in high-voltage sodium-ion battery

Polina V.Khokhlova¹, Semyon D.Shraer¹, Stanislav S.Fedotov¹

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

@Polina.Khokhlova@skoltech.ru

Sodium-ion batteries are considered today as one of the most promising alternatives to lithium-ion systems, primarily for stationary energy storage, due to resources availability, especially considering almost unlimited prevalence of sodium. Among the various cathode materials, special attention should be paid to KTP- NaVPO_4F , which combines both high operating potential and specific capacity, resulting in record-high specific energy [1]. In particular, in recent literature, $\text{NaV}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{PO}_4\text{F}$ material has been synthesized and characterized, in which partial substitution of vanadium with aluminum contributes to stable long-term cycling and increased structural stability [2]. However, when switching to full cells with a hard carbon (HC) anode, a common problem manifests itself: irreversible loss of sodium due to its irrevocable capture in closed HC pores and expenditure on the formation of electrode-electrolyte surface passivation layers. As a result, up to 10% of the "active" sodium ions extracted from the cathode material is spent on side processes. One of the effective ways to compensate these losses is to introduce a sacrificial sodium salt into the cathode electrode, which will be oxidized first, providing additional sodium to the system [3].

The purpose of this work is to establish the optimal amount of sacrificial additive and stage of its introduction into the cathode paste, as well as to systematically study the influence of these factors on the electrochemical properties of $\text{NaV}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{PO}_4\text{F} \parallel \text{HC}$ system.

In the course of the work, the functional relation "amount of additive – electrochemical parameters" was identified and systematized in detail for two types of sacrificial salts: Na_2CO_3 and $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. The comparative analysis was carried out using linear sweep voltammetry (LSV), galvanostatic charge-discharge and cyclic voltammetry (CV) methods with varying additive mass loading in the range from 2 to 10 w%. The optimal technological stage of introducing the additive into the cathode paste has been determined, ensuring the most uniform distribution of the agent in the electrode structure and, as a result, the greatest stability of cycling. The state of the electrode after the formation cycles was studied in the form of its cross section by scanning electron microscopy. *Ex situ* X-ray diffraction of the cathode materials made it possible to analyze the unit cell parameters after the first cycles, thus quantifying the degree of compensation for sodium losses in host material. In conclusion, reduced irreversible sodium losses with minimal negative impact on $\text{NaV}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{PO}_4\text{F}$ high-voltage cathode characteristics has been achieved.

References

- [1] S. Shraer et al. Development of vanadium-based polyanion positive electrode active materials for high-voltage sodium-based batteries // Nat. Commun. 2022. 13. 4097. DOI: 10.1038/s41467-022-31768-5.
- [2] S. Shraer, et al. Engineering chemical composition of KTiOPO_4 -type NaVPO_4F towards ultra-high energy and long-life sodium-ion batteries // Chem. Eng. J. 2026. 537. 176562. DOI: 10.1016/j.cej.2026.176562.
- [3] Z. Zhang et al. A high-capacity self-sacrificial additive based on electroactive sodiated carbonyl groups for sodium-ion batteries // Chem. Commun., vol. 58, no. 62, pp. 8702–8705, 2022, DOI: 10.1039/D2CC01812H

Acknowledgements

This work is supported by Russian Science Foundation (grant № 26-73-10256).

Изучение дегидрохлорирования монохлорэтиленкарбоната с получением винилкарбоната – электролитной присадки.

Лелюх В.В., Томин И.А., Мельчаков И.С.

Институт нефтехимического синтеза им. Топчиева, РАН.

lelyukh@ips.ac.ru

Одной из проблем литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) является протекание побочных реакций на поверхности электродов. Это приводит к образованию горючих газов (метан, этан, этилен, пропилен, водород и др.) и продуктов разложения в виде диоксида и оксида углерода. Образующиеся газообразные вещества приводят к вздутию аккумуляторов, что снижает срок службы аппаратуры и безопасность эксплуатации. Кроме того, одной из главных проблем ЛИА являются дендриты - крошечные кристаллы лития, которые образуются на отрицательном электроде аккумулятора в процессе зарядки. Если такой кристалл достигнет противоположного электрода, внутри элемента возникает короткое замыкание.

Для предотвращения реакций разложения электролита, газообразования и образования дендритов в ЛИА добавляют различные вещества, способствующие образованию прочной и упругой пленки SEI (solid electrolyte interface), которая обволакивает электрод и предотвращает прямой контакт электролита с электродом [1]. Одной из самых распространенных добавок к электролиту является винилкарбонат (ВК). Карбонат восстанавливается на электроде первым среди других компонентов растворителя, и в результате образуется олигомер, который формирует более тонкую, однородную и прочную SEI. ВК является первой коммерчески успешной добавкой, которая пользуется спросом и по сегодняшний день [2].

В настоящее время в России производство ВК отсутствует. Не смотря на наличие множества патентов, определить оптимальные условия протекания реакции дегидрохлорирования МХЭК, без проведения собственных исследований, не представляется возможным. Производители рассматривают особенности процесса производства ВК, как коммерческую тайну. В связи с этим проведение научно-исследовательской работы с целью создания отечественной технологии получения ВК является актуальной задачей.

В промышленности самым распространенным способом получения ВК является хлорирование этиленкарбоната (ЭК) с последующим его дегидрохлорированием. Полученный в результате двухстадийного синтеза сырец представляет собой смесь продуктов с высоким содержанием ВК [3]. Настоящая работа посвящена определению оптимальных условий дегидрохлорирования МХЭК с селективным получением винилкарбоната.

Лабораторные эксперименты по получению ВК проводили в периодическом режиме в стеклянном реакторе, оснащенном рубашкой, каналом подачи азота, системой ввода дегидрохлорирующего реагента (триэтиламина) в растворителе ЭК и обратным холодильником. Триэтиламин подавали в реактор непрерывно в первые 30 минут синтеза, после чего реакционную смесь выдерживали в течение часа для увеличения конверсии МХЭК. В результатах представлены синтезы, материальный баланс которых сходиллся с погрешностью не хуже 5 % мас.

В результате проведенных исследований были изучены зависимости конверсии МХЭК и селективность ВК от температуры реакции, концентрации растворителя, времени реакции и способа подачи инициатора. Полученные результаты показали, что оптимальная температура процесса составляет 50 °С при концентрации МХЭК 60 % масс. При указанных условиях удается достичь конверсии МХЭК 99,9 % и селективности по ВК до 70 %.

Список литературы

- [1] Скундин А. М. Литий-ионные аккумуляторы; учебное пособие. Москва, Издательство МЭИ, 2022. 100 с. ISBN 978-5-7046-2634-3.
- [2] Xu K. Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond //Chemical reviews. 2014. Т. 114. № 23. С. 11503-11618. DOI: 10.1021/cr500003w.
- [3] Патент США 6395908 B1. Int. Cl. C07D 317/10. Process for the preparation of vinylene carbonate, and the use thereof. Seifert B., Becker S., Neushütz M. Заявка: 20.11.2000. Опубликовано: 28.05.2002. Приоритет: 04.04.2002.

Микроструктурная эволюция плёнок висмута и свинца в процессе электрохимического циклирования как анодных материалов для НИА

Никита М. Поливара^{1,2}, Никита Д. Лучинин¹, Станислав С. Федотов¹

¹ Сколковский институт науки и технологии, Москва, Россия

² Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Москва, Россия

N.Polivara@skoltech.ru

Опасения по поводу ограниченной ёмкости традиционных анодных материалов, экологических рисков, связанных с глобальным накоплением отработанных свинцово-кислотных аккумуляторов, а также высокой стоимости и геополитической уязвимости цепочек поставок лития стимулируют поиск новых эффективных решений для систем хранения энергии. Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) представляют собой перспективную альтернативу литий-ионным благодаря высокой доступности и низкой стоимости натрия, а также способности сохранять работоспособность в экстремальных климатических условиях, в том числе при низких температурах, где литиевые системы теряют свои характеристики [1].

Свинец, один из наиболее токсичных тяжёлых металлов при неконтролируемом попадании в окружающую среду после утилизации, одновременно является одним из наиболее эффективно перерабатываемых материалов в мире. Перенаправление вторичного свинца в состав анодов натрий-ионных аккумуляторов позволяет реализовать превращение потенциально опасного отхода в функциональный компонент пост-литиевых накопителей, одновременно снижая экологическую нагрузку, повышая ресурсную эффективность и создавая экономически привлекательную технологию [2].

Свинец (Pb) и висмут (Bi) рассматриваются как перспективные высокоёмкие анодные материалы для НИА благодаря способности к обратимому сплавлению с натрием и существенно более высокой теоретической удельной ёмкости по сравнению с другими анодными материалами [3]. Однако многократное циклирование таких металлов сопровождается значительными объёмными изменениями, что традиционно рассматривается как фактор деградации.

В настоящей работе методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изучена микроструктурная эволюция тонких плёнок Pb и Bi в процессе электрохимического циклирования.

После визуального анализа 2D- и 3D-реконструкций топологических карт АСМ и микрофотографий СЭМ было установлено, что исходная относительно гладкая планарная поверхность трансформируется в развитую коралловидную перколяционную структуру с системой взаимосвязанных пор и каналов. Данная микроструктура обеспечивает непрерывные пути быстрого транспорта ионов натрия и открывает перспективы для высокоскоростной зарядки-разрядки при повышенных плотностях тока.

Количественный анализ АСМ-данных после 10 циклов показал резкое увеличение параметров шероховатости:

- для Pb S_a вырос с 161 нм до 737 нм, S_q — с 228 нм до 886 нм;
- для Bi S_a увеличился с 105 нм до 396 нм, S_q — с 134 нм до 496 нм.

Параметры шероховатости S_a и S_q рассчитаны анализом карт высот 25×25 мкм, а дополнительная количественная оценка морфологических изменений и истинной площади поверхности выполнена с использованием методов быстрого преобразования Фурье (БПФ), оператора Собела и центральных разностей [4,5]. Эти подходы позволили подтвердить значительный рост коэффициента покрытия площади (по БПФ): для Pb с 1,13 до 1,98, для Bi — с 1,11 до 1,82. Полученные величины свидетельствуют о многократном увеличении эффективной площади интерфейса, что способствует улучшению кинетики ионного транспорта и повышению общих электрохимических характеристик анодов.

Полученные результаты свидетельствуют, что формирующаяся в процессе циклирования развитая коралловидная структура, вопреки первоначальным представлениям об ускоренной деградации, может выполнять позитивную функциональную роль, обеспечивая улучшенный ионный транспорт и потенциально более высокую стабильность электродов [2,6].

Таким образом, тонкие плёнки Pb и Bi являются перспективными для создания высокопроизводительных анодов натрий-ионных аккумуляторов, применимых в стационарных системах накопления энергии, электромобилях и регионах с суровым климатом.

Список литературы

- [1] Farhan M., Naeem R., Shoaib H. M. и др. Comprehensive review of emerging lithium and sodium-ion electrochemical systems for advanced energy storage applications // Scholars Journal of Physics, Mathematics and Statistics. 2025. Т. 12. № 5. С. 188–198. DOI: 10.36347/sjpms.2025.v12i05.005.
- [2] Eaves-Rathert J., Moyer K. и др. Leveraging impurities in recycled lead anodes for sodium-ion batteries // Energy Storage Materials. 2022. Т. 55. С. 287–296. DOI: 10.1016/j.ensm.2022.12.001.
- [3] Gu Y., Pei Ya. R., Zhao M., Yang Ch. Ch., Jiang Q. Sn-, Sb- and Bi-based anodes for potassium ion battery // The Chemical Record. 2022. Т. 22. № 8. e202200098. DOI: 10.1002/tcr.202200098.
- [4] Gonzalez R. C., Woods R. E. Digital image processing. 3rd ed. Upper Saddle River: Pearson, 2008. 976 с.
- [5] Sobel I. An isotropic 3×3 image gradient operator // Machine vision for three-dimensional scenes / ed. by H. Freeman. San Diego: Academic Press, 1990. С. 376–379.
- [6] McCue I., Benn E., Gaskey B., Erlebacher J. Dealloying and dealloyed materials // Annual Review of Materials Research. 2016. Т. 46. С. 263–286. DOI: 10.1146/annurev-matsci-070115-031739.

Благодарности

Работа поддержана грантом РНФ №25-43-02281. Авторы выражают благодарность Лучкину С.Ю. за помощь в проведении АСМ исследований.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Шалагина А.Ю., Алексеева Е.В., Седов А.В.
Россия, г. Санкт-Петербург, НПО «Промтехнолит»

ООО «НПО «Промтехнолит» занимается разработкой технологии производства литий-ионных аккумуляторных ячеек (ЛИА). С этой целью было приобретено специализированное оборудование для научно-технологической лаборатории и пилотная линия производства ЛИА различной конструкции: паучей, цилиндрических размером 18650 и 21700 и монетных 2032. Оборудование запущено и эксплуатируется, оно позволяет отрабатывать технологические режимы производства на монетных ЛИА, далее на прототипах различной конструкции и переносить их в серийное производство. В процессе работы периодически выявляются различные сложности, которые требуют решения.

Оборудование прошло полный цикл пуско-наладочных работ, однако иногда возникает необходимость дополнительной наладки. В качестве примера можно привести настройку ультразвукового сварочного аппарата для приварки токовыводов к крышкам аккумуляторов 18650. Настройки аппарата при работе приводили к потере контакта в крышке. Анализ установил, что это происходит из-за неправильной настройки времени воздействия. Путем перенастройки проблема была устранена.

Компания работает с натуральным графитом импортного и отечественного производства, а также импортным промышленным графитом с содержанием кремния 10% [1]. Относительно силицированного графита возникла следующая проблема. При намазке анодного электрода активная масса отслаивалась ввиду низкой адгезии на медной фольге. Увеличение времени перемешивания не улучшало ситуацию. Вероятнее всего, это происходило из-за использования относительно высокого содержания в активной массе полиакриловой кислоты в качестве связующего. В настоящее время ведутся работы по определению оптимального состава связующего и режимов замешивания активной массы. При использовании натурального графита проблемы возникали в случае отечественного материала. При намазке наблюдались твердые включения, что приводило к низкому качеству намазки. Изготовленные с использованием отечественного графита ЛИА имели емкость в два раза меньшую, чем при использовании импортного промышленного графита. Были проведены сравнительные анализы обоих материалов.

В качестве катодного используем материалы NMC811 и NMC622 [2]. При приготовлении активной массы в ряде случаев происходило резкое загустение массы. Она приобретала вид густого геля, что не позволяло произвести намазку катодного материала. Добавление значительных количеств растворителя NMP не устраняло проблему. Наиболее вероятными причинами такого поведения активной массы стали либо использование диспергированных в NMP углеродных нанотрубок сниженных свойств в результате длительного хранения, либо увеличившаяся влажность растворителя. Возможна комбинация этих факторов. Исследования данной проблемы продолжаются.

References

- [1] Yuping Wu. LITHIUM-ION BATTERIES Fundamentals and Applications //Taylor & Francis Group. – 2015.- С. 179.
- [2] Yuping Wu. LITHIUM-ION BATTERIES Fundamentals and Applications // Taylor & Francis Group. – 2015.- С. 51.

Unveiling true values of initial coulombic efficiency for high-voltage vanadium-based cathode materials for sodium-ion batteries

Nikolai A. Zabolotnyi^{1,2}, Semyon D. Shraer¹, Stanislav S. Fedotov¹

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

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

zabolotnyinik@gmail.com

In a modern world where sodium-ion batteries (SIBs) are actively racing in specific energy value with LiFePO₄-based lithium-ion batteries, it is worth focusing on developing novel high-voltage cathode materials. However, there are still several problems unsolved on the way towards stable-operating high-voltage SIB prototypes, which lie in the level of interaction between cathode, anode materials, and electrolyte. Up to date, NaV_{0.9}Al_{0.1}PO₄F crystallized in KTiOPO₄ structure type is known as the best version of vanadium-based fluoride phosphates in term of cycling stability and energy density, thus being the most prospective cathode material for high-energy SIBs when paired with hard carbon (HC) [1,2]. One of the usually overlooked negative factors is the presence of metallic sodium in half-cells, linked to the incorrect determination of the initial coulombic efficiencies (ICE), which results in lower specific capacity and long-term stability of full cell operation of SIB. Therefore, this work aims to provide a solution to accurate determination of the ICE values for high-voltage cathode materials by putting forward NaSICON-type Na₃V₂(PO₄)₃ as a reference electrode instead of sodium metal.

The purpose of this work is to precisely determine ICE values for high-voltage vanadium-based cathode materials in full cells with reference electrode material to reduce negative impact of metallic sodium.

Pristine single-phased NaSICON-type Na₃V₂(PO₄)₃ (NVP) was synthesized by sol-gel method. Its individual electrochemical performance was primarily evaluated in half-cells vs. Na metal. Afterwards NVP was employed as a reference anode and cathode material for primary characterization of NaV_{0.9}Al_{0.1}PO₄F and HC in coin-type full cells correspondingly. For this, specific N/P ratio values were selected for NVP to act as a sodium reservoir (NVP||HC) or host material (NaV_{0.9}Al_{0.1}PO₄F||HC). Galvanostatic cycling shows reproduceable higher ICE values compared to the same system with metallic sodium as anode when cycling vs. NaV_{0.9}Al_{0.1}PO₄F and comparable values of ICE when tested vs. HC, which is expectable. During the talk the proposed strategy will be discussed in details with statistically relevant data.

References

- [1] S. Shraer et al., Development of vanadium-based polyanion positive electrode active materials for high-voltage sodium-based batteries // Nat. Commun. 2022. Vol. 13, No. 1. P. 4097. DOI: 10.1038/s41467-022-31768-5.
- [2] S. Shraer et al., Engineering chemical composition of KTiOPO₄-type NaVPO₄F towards ultra-high energy and long-life sodium-ion batteries // Chem. Eng. J. 2026. 537. 176562. DOI: 10.1016/j.cej.2026.176562.

Acknowledgements

This work is supported by Russian Science Foundation (RSF grant # 26-73-10256).

Construction of an Escherichia coli cell factory for the production of taxadiene

Tang M. Zhao¹, Xiaojun Han¹

¹ Harbin Institute of Technology, Harbin, China

445307235@qq.com

Paclitaxel has demonstrated significant efficacy against breast cancer, ovarian cancer and other malignant tumours. However, natural sources of the compound are scarce and chemical synthesis is relatively inefficient, which has a significant impact on its cost of use [1]. In this study, a biosynthesis platform for sustainable production of paclitaxel precursor taxadiene was constructed in *Escherichia coli* by protein engineering and metabolic pathway reconstruction.

We have rationally designed several key enzymes in the taxane biosynthetic pathway (taxane synthase and cytochrome P450 oxidase), significantly enhancing their catalytic efficiency. Concurrently, utilising the CRISPR-Cas9 genome editing system, we integrated the taxane biosynthetic gene cluster into *Escherichia coli*, knocked out competing metabolic pathways, and achieved precise redirection of metabolic flux towards paclitaxel synthesis.

After optimization of fermentation conditions, the yield of taxol precursor taxadiene reached 50 mg / L under shake flask culture conditions. In this study, a sustainable taxadiene biosynthesis platform was established by green chemistry method, which provided a precursor production platform for biosynthesis of taxol.

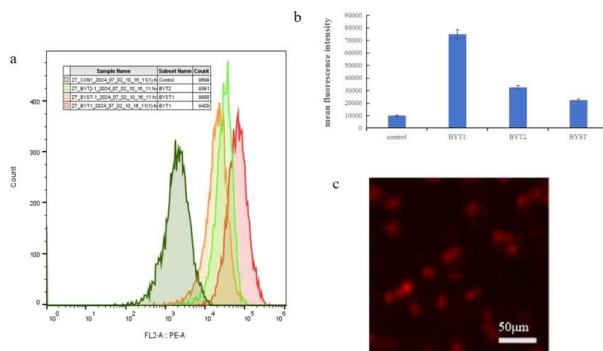


Figure 1. Comparison of fluorescence expression of different engineering bacteria. a, Comparison of cell counts by flow cytometry; b, Fluorescent intensity of different engineered bacteria; c, Engineered bacteria viewed under a confocal microscope.

References

- [1] Ajikumar P. K., Xiao W.-H., Tyo K. E. J., et al. Isoprenoid Pathway Optimization for Taxol Precursor Overproduction in *Escherichia coli* // *Science*. 2010. Vol. 330, No. 6000. P. 70-74. DOI: 10.1126/science.1191652.
- [2] Zhou K., Zou R., Stephanopoulos G., Too H.-P. Metabolite profiling identified methylerythritol cyclodiphosphate efflux as a limiting step in microbial isoprenoid production // *PLoS ONE*. 2012. Vol. 7, No. 11. Article e47513. DOI: 10.1371/journal.pone.0047513.

