

**АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ  
ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ  
В ЛИТИЕВЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ  
СИСТЕМАХ**

**Материалы XVI МЕЖДУНАРОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ**

20 – 24 сентября, 2021 г.



Уфа, Россия



**УФИМСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ  
УФИМСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

**ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ И ЭЛЕКТРОХИМИИ  
ИМЕНИ А.Н. ФРУМКИНА РАН**

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА**

**АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ  
ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ  
В ЛИТИЕВЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ  
СИСТЕМАХ**

**Материалы XVI Международной конференции  
20 – 24 сентября 2021 года**

**Ответственный редактор  
профессор Колосницын В.С.**

**УФА, Россия**

**2021**

УДК 544.6

ББК 24.57

*Редакционная коллегия:*

*Антипов Е.В., Карасева Е.В., Кузьмина Е.В., Колосницын В.С., Скундин А.М.*

**Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах:** Материалы XVI Международной конференции. / Под ред. В.С. Колосницына – Уфа, 2021. – 150 с.:ил.

В сборнике представлены тезисы докладов, отражающие результаты научных исследований последних лет по актуальным проблемам преобразования энергии в литиевых электрохимических системах. Большое внимание уделено синтезу и свойствам новых материалов для положительных и отрицательных электродов литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов; физической химии жидких, гелевых полимерных и твердых электролитов для литиевых источников тока, работоспособных в широком диапазоне температур; проблеме безопасности литиевых и литий-ионных аккумуляторов; исследованиям электродных и электролитных материалов методами квантовой химии и молекулярной динамики; оценке характеристик литий-ионных аккумуляторов и аккумуляторных батарей, произведенных различными российскими производственными компаниями. Обсуждаются проблемы и перспективные направления развития научных исследований в области литиевых, литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов.

Для научных и инженерно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов, специализирующихся в области электрохимии и электрохимической энергетики.

***Конференция приурочена к 70-летию со дня основания Уфимского федерального исследовательского центра РАН (Башкирского филиала Академии наук СССР) и Уфимского института химии УФИЦ РАН***

*Конференция проведена и сборник издан при финансовой поддержке компаний ООО «ПУСТОП», АО «Спектроскопические системы», BioLogic Science Instruments и OhmLiberScience*

УДК 544.6

ББК 24.57

*Тексты тезисов докладов помещены в сборник в авторской редакции*

ISBN 978-5-87308-266-7

© Уфимский Институт химии  
Уфимского федерального исследовательского центра РАН, 2021

## Программный комитет конференции

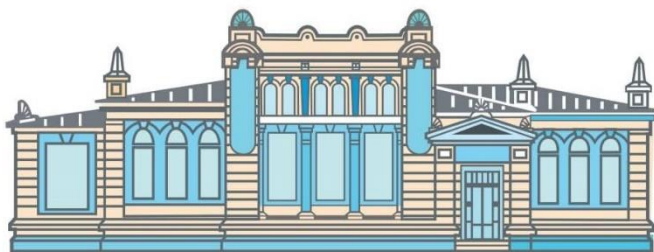
Антипов Е.В.	чл.-корр. РАН, Москва – сопредседатель
Скундин А.М.	д.х.н., проф., Москва – сопредседатель
Stevenson К.	Ph.D., Moscow, Russia
Абакумов А.М.	к.х.н., Москва
Агафонов Д.В.	к.х.н., Санкт-Петербург
Бушкова О.В.	д.х.н., Екатеринбург
Добровольский Ю.А.	д.х.н., Черногловка
Жданов В.В.	к.х.н., Санкт-Петербург
Иткис Д.М.	к.х.н., Москва
Колосницын В.С.	д.х.н., проф., Уфа
Кондратьев В.В.	д.х.н., проф., Санкт-Петербург
Кулова Т.Л.	д.х.н., Москва
Курбатов А.П.	д.х.н., Алматы (Республика Казахстан)
Орлов С.Б.	к.х.н., Москва
Федотов Д.Б.	к.т.н. Новочеркасск
Ярославцев А.Б.	чл.-корр. РАН, Москва

## Организационный комитет конференции

Колосницын В.С.	д.х.н., проф., Уфа – председатель
Карасева Е.В.	к.х.н., Уфа – зам. председателя
Кузьмина Е.В.	к.х.н., Уфа – учёный секретарь
Юнусов М.С.	академик РАН, Уфа
Захаров В.П.	д.х.н., проф., Уфа
Сафиуллин Р.Л.	д.х.н., Уфа
Хурсан С.Л.	д.х.н., проф., Уфа
Хуснутдинов Р.А.	к.х.н., Уфа
Колосницын Д.В.	Уфа
Шейна Л.В.	к.х.н., Уфа
Шакирова Н.В.	к.х.н., Уфа



# Конференция была проведена при финансовой поддержке



УФИМСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

RUSTOR







**СЕКЦИЯ 1.**  
**МАТЕРИАЛЫ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ**  
**ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ И**  
**ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**





## Слоистые оксидные катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов

А.М. Абакумов<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Сколковский институт науки и технологий, Большой бульвар 30, стр. 1, 121205, г. Москва, Россия



Сложные слоистые оксиды лития, никеля, марганца и кобальта с высоким содержанием никеля ( $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ,  $x + y + z = 1$ ,  $x \geq 0.6$ ) или лития ( $\text{Li}_{4/3-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_{2/3-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ,  $0 \leq x < 1/3$ ) являются основой создания литий-ионных аккумуляторов нового поколения, обеспечивающих высокую плотность энергии для применения в электротранспорте и портативной электронике. Функциональные свойства этих материалов зависят не только от химического состава и кристаллической структуры, но и в значительной степени определяются микроструктурой материала (характер и степень агломерации первичных частиц, строение межзеренных границ), дефектами кристаллической структуры (точечные дефекты в катионной подрешетке, дефекты упаковки) и их эволюцией в процессе электрохимического циклирования.

В докладе будет рассмотрена визуализация структуры сферических агломератов слоистых оксидов при помощи современных методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и трехмерная реконструкция системы пор в таких агломератах с использованием возможностей методики сфокусированного ионного пучка. Строение межзеренных границ, обогащенных серой или натрием, визуализировано при помощи ПЭМ с коррекцией сферической абберации (Рис. 1) и спектроскопических методов с атомной локальностью, показано влияние межзеренных границ на механическую стабильность агломератов и транспорт ионов лития. Будут обсуждаться возможности порошковой рентгенографии, электронной томографии обратного пространства и ПЭМ для количественного определения степени катионного разупорядочения в слоистых оксидах на разных пространственных шкалах и мониторинг катионного разупорядочения в зависимости от степени заряда материала, а также будет показана возможность определения степени окисления никеля и марганца с помощью спектроскопии энергетических потерь электронов с высоким энергетическим разрешением. Фазовые переходы в слоистых оксидах при делиитировании, связанные с изменением типа плотнейшей упаковки будут продемонстрированы как результат эволюции протяженных дефектов в зависимости от степени заряда.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант 20-13-00233).

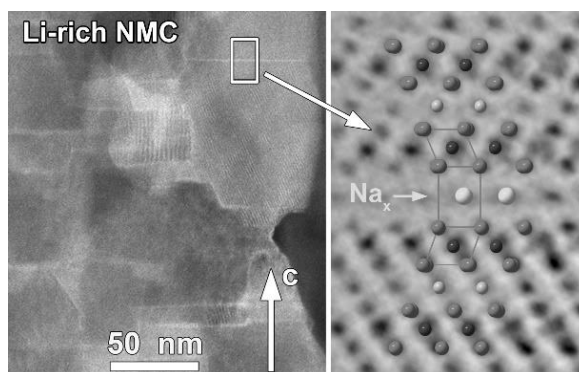


Рис.1: Атомная структура межзеренных границ в обогащенных литием слоистых оксидах.



## Катодные материалы с разупорядоченной структурой каменной соли для литий-ионных аккумуляторов

Н.В. Косова<sup>1,\*</sup>, Д.О. Семькина<sup>1</sup>, А.А. Шиндров<sup>1</sup>, О.А. Подгорнова<sup>1</sup>,  
К.В. Мищенко<sup>1</sup>, А.Б. Слободюк<sup>1,2</sup>, М.А. Кирсанова<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ИХТТМ СО РАН, 630128, г. Новосибирск, Кутателадзе, 18

<sup>2</sup> Институт химии ДвО, 690022, г. Владивосток, Столетия Владивостока, 159

<sup>3</sup> Сколковский институт науки и технологий, 121205, г. Москва, Нобеля, 3



В последние годы в качестве нового перспективного класса катодных материалов для ЛИА стали рассматривать открытые недавно оксиды переходного металла с избытком лития с разупорядоченной структурой каменной соли (DRX), благодаря их высокой обратимой емкости с участием катионной и анионной редокс пар и перколяционной миграции ионов  $\text{Li}^+$ , хорошей структурной стабильности и незначительного изменения объема решетки при внедрении/экстракции ионов  $\text{Li}^+$  по сравнению с классическими катодными материалами [1]. Используя теорию перколяции, было показано [2], что превышение содержания  $\text{Li}$  над  $\text{M}$  не менее чем на 10% является необходимым условием транспорта  $\text{Li}$  в DRX оксидах и достижения более высоких плотностей энергии. Их удельная емкость достигает 300 мАч/г, что почти в два раза больше, чем у традиционных катодных материалов, а рабочее напряжение составляет 3 В и выше. Ионы переходных металлов, которые не имеют d-электронов, такие как  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  и  $\text{Mo}^{6+}$ , способствуют образованию разупорядоченной структуры каменной соли, а присутствие переходных металлов, отличных от  $d^0$ , увеличивает электропроводность и запускает электрохимическую активность этих материалов. Уменьшение размера частиц до наноуровня способствует активизации не только катионной, но и анионной редокс пары.

В настоящей работе были исследованы DRX оксиды, образующиеся в системах  $\text{Li-Ti-Mn-O}$  и  $\text{Li-Nb-Mn-O}$  с различным соотношением металлов. Данные соединения получали с помощью механохимически стимулированного твердофазного синтеза при различных температурах отжига, а также прямым механохимическим методом. Проведены исследования их кристаллической и локальной структуры, морфологии, химического состава, проводимости и электрохимических свойств с применением методов РФА,  $^7\text{Li}$  ЯМР, методов электронной микроскопии, спектроскопии электрохимического импеданса, гальваностатического циклирования и ГИТТ; а также компьютерное моделирование электронной структуры и путей миграции ионов лития с использованием ТФП и метода валентных усилий связей (BVSE). Показано, что полученные образцы являются однофазными. ОКР в образцах, полученных с отжигом, составляют ~25 нм, а в случае прямого синтеза – ниже 10 нм. Повышение температуры способствует получению составов с большим содержанием лития и более статистическому распределению катионов. Обнаружена кластеризация ионов  $\text{Mn}^{3+}$  ( $d^4$ ), влияющая на энергию активации диффузии ионов  $\text{Li}^+$  и электрохимические свойства.

Работа поддержана грантом РФФ №21-73-20064.

Литература:

[1] Lee J., Urban A., Li. X., Su D., Hautier G., Ceder C. // Science. – 2014. – V. 343. – P. 519.

[2] Ji H., Urban A., Kitchaev D.A. et al. // Nature Commun. – 2019. – V. 10. – P. 592.



## Кинетика зародышеобразования и распространения фазовой границы в процессах интеркаляции, сопровождающихся фазовыми переходами

В.А. Никитина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Центр энергетических технологий, Сколковский институт науки и технологий, ул. Нобеля, д.3, г. Москва, 121205, Россия*



Многие электродные материалы для литий- ( $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) и натрий-ионных ( $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ) аккумуляторов претерпевают обратимые фазовые превращения при де/интеркаляции катионов щелочных металлов. Подавляющее большинство работ в области электрохимически индуцированных фазовых переходов сосредоточены на исследованиях структурных изменений при протекании фазовых переходов в интеркаляционных системах, в то время как крайне мало известно о кинетике фазовых переходов (кинетике стадии зародышеобразования и диффузионного движения фазовой границы). В ходе недавних исследований было выделено два типа контроля скорости распространения фазовой границы в материалах, претерпевающих электрохимически индуцированные фазовые переходы [1]. В первом предельном случае скорость де/интеркаляции лимитируется скоростью движения фазовой границы внутри частицы материала. Во втором предельном случае скорость де/интеркаляции контролируется скоростью межфазного переноса иона щелочного металла. Однако, экспериментальное подтверждение преобладающего типа контроля затруднено, поскольку оно требует прямого наблюдения распространения фазового фронта в частице материала, что не всегда возможно для практически важных наноразмерных материалов. Кроме того, в литературе практически отсутствует информация о закономерностях стадии нуклеации (образования зародыша новой фазы в объеме частицы исходного материала).

В настоящей работе рассматриваются способы диагностики лимитирующих факторов фазового превращения на основании электрохимических данных [2,3]. Предложенные подходы позволяют получать оценки величин констант скорости нуклеации, величин подвижности фазовых границ, а также предсказывать морфологию распространения фазового фронта. Новые экспериментальные подходы позволяют анализировать зависимость скорости нуклеации от различных параметров электродного материала (размера частиц, концентрации структурных дефектов, природы растворителя) на основании данных циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии [4,5], что открывает пути направленной оптимизации интеркаляционных материалов для достижения улучшенных практических характеристик.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-12097.

Литература:

[1] L. Hong, L. Li, Y.K. Chen-Wiegart, J. Wang, K. Xiang, L. Gan, W. Li, F. Meng, F. Wang, J. Wang, Y. M. Chiang, S. Jin, M. Tang // *Nat. Commun.* – 2017. – 8. – 1194.

[2] S.Y. Vassiliev, E.E. Levin, D.E. Presnov, V.A. Nikitina // *J. Electrochem. Soc.* – 2019. – 166, 6. – A829.

[3] V.A. Nikitina, S.Y. Vassiliev, K.J. Stevenson // *Adv. Energy Mater.* – 2020. – 10, 22. – 1903933.

[4] E.E. Levin, A.A. Kokin, D.E. Presnov, A.G. Borzenko, S.Y. Vassiliev, V.A. Nikitina, K.J. Stevenson // *ChemElectroChem.* – 2020. – 7, 3. – 761.

[5] V.D. Sumanov, O.A. Tyablikov, A.V. Morozov, S.S. Fedotov, S.Y. Vassiliev, V.A. Nikitina // *Electrochim. Acta.* – 2021. – 368. – 137627.

\*автор для переписки: [v.nikitina@skoltech.ru](mailto:v.nikitina@skoltech.ru) (В.А. Никитина) Сколтех



## Получение пористых катодных материалов с использованием механической активации и различных прекурсоров углерода

О.А. Подгорнова<sup>1,\*</sup>, Д.О. Семькина<sup>1</sup>, Ю.М. Вольфкович<sup>2</sup>,  
В.Е. Сосенкин<sup>2</sup>, Н.В. Косова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128,  
г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН,  
119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4



В связи с потребностями новых технологий, требования, предъявляемые к литий-ионным аккумуляторам, возрастают, что в первую очередь относится к их энергоемкости и мощности. Среди подходов к улучшению электронно-ионных свойств катодных материалов основными являются: уменьшение размера частиц до наноуровня, создание электропроводящего углеродного покрытия, допирование, создание пористой структуры и др.

В данной работе наноструктурированные пористые композиционные катодные материалы с углеродом на основе  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$  (LFMP/C) [1] и  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3/\text{C}$  (NVPF/C) [2] получали путем механохимически стимулированного твердофазного синтеза с использованием различных углеродсодержащих прекурсоров, включая сажу и ряд органических соединений (поливинилпирролидон (PVP), поливиниловый спирт (PVA) и лимонная кислота). Пиролиз и графитизация данных соединений приводит к получению однородного углеродного покрытия на поверхности частиц катодных материалов непосредственно в ходе термической обработки активированных смесей.

Проведенные исследования показали, что использование органических соединений в качестве источника углерода в ходе механической активации позволяет повысить пористость и удельную площадь поверхности композиционных катодных материалов на основе LFMP и NVPF по сравнению с сажей. При этом наблюдается частичное заполнение образующихся мезопор углеродом, что приводит к улучшению электронной проводимости и лучшему доступу электролита к поверхности катодного материала. Более того, степень графитизации ( $I_G/I_D$ ) углеродного покрытия возрастает, что положительно сказывается на проводящих и электрохимических свойствах получаемых катодных материалов. Например, в случае LFMP с углеродным покрытием, полученным из PVP, степень графитизации и пористость возрастают в 10 и 1,4 раза соответственно по сравнению с LFMP с углеродным покрытием из сажи. Это приводит к росту удельной разрядной емкости LFMP/C и NVPF/C на 15 и 10 % соответственно, в том числе при высоких скоростях циклирования.

Таким образом, метод механической активации может быть успешно использован для создания пористых катодных материалов, что наряду с выбором соответствующего углеродного прекурсора улучшает электрохимические свойства катодных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00746).

Литература:

[1] Kosova, N.V., Podgornova, O.A., Volkovich, Y.M., Sosenkin, V.E. // J. Solid State Electrochem. – 2021. – V. 25, № 3. – P. 1029.

[2] Semykina, D.O., Kirsanova, M.A., Volkovich, Y.M., Sosenkin, V.E., Kosova, N.V. // J. Solid State Chem. – V. 297. – P.122041.

\* автор для переписки: [Podgornova.nsk@gmail.com](mailto:Podgornova.nsk@gmail.com) (О.А. Подгорнова) ИХТТМ СО РАН



## Синтез $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ в реакциях горения

К.В. Нефедова<sup>1,\*</sup>, В.Д. Журавлев<sup>1</sup>, О.В. Бушкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91



В настоящее время, несмотря на очевидную необходимость локализации производства составляющих литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), сборка последних ведется из импортируемых материалов и деталей. В качестве материала положительного электрода широко используется твердый раствор  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC-111). Для решения технологических задач при постановке на производство и повышения качества NMC-111 может быть использован синтез в реакциях горения, SCS [1], отличающийся производительностью, простотой аппаратного оформления процесса, низкими экологическими рисками. В данной работе представлена линейка различных схем получения активного материала положительного электрода NMC-111, а также прочих сложных оксидов лития, марганца, никеля и кобальта, для оптимизации его электрохимических характеристик и производства. Выполнен сравнительный анализ расходных норм и оценка выбросов в атмосферу в расчете на 1 кг NMC-111 по разработанным технологическим вариантам производства и по известным методам золь-гель процессов.

В результате проведенных исследований созданы 6 вариантов технологий получения NMC-111, 4 из них защищены патентами РФ. Методы основаны на двухстадийном синтезе, в котором изначально получают сложные оксиды типа  $\text{Co}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_z$ , а потом проводят взаимодействие с соединениями лития [2], и одностадийном синтезе, когда в исходном растворе (реакционной смеси) присутствуют все компоненты катодного материала [3]. На основании полученных данных составлены проекты производственных методик (ППМ) и зарегистрированы первые в РФ ТУ 2123-005-04683390-2010 «Литий кобальт марганец никель оксид (3:1:1:6) для катодов». Также получены сопутствующие документы «Паспорт безопасности химической продукции» № 04683390-21-25292 от 05.05.2011 и др., позволяющие вести производство данного материала в соответствии с требованиями Роспотребнадзора. В интересах ПАО «Сатурн» разработан проект участка по производству материалов для положительного электрода ЛИА.

Литература:

- [1] Deganello F., Tyagi A.K. // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. – 2018. – V.64. – P.23.  
[2] Журавлев В.Д., Бушкова О.В., Пачуев А.В., Нефедова К.В. // Электрохимическая энергетика. – 2015. – Т.15, №4. – С.165.  
[3] Патент 2638316, Россия / Журавлев В.Д., Ермакова Л.В. // Бюллетень. – 2017. – 35.

\* автор для переписки: [nefedova@ihim.uran.ru](mailto:nefedova@ihim.uran.ru) (К.В. Нефедова) ИХТТ УрО РАН



## High Resolution In Situ Studies of Beyond Lithium-ion Based Energy Storage Chemistries

Keith J. Stevenson<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Skolkovo Institute of Science and Technology, Bolshoi Boulevard 30 bld 1, Moscow, Russia 121205



The development of advanced materials and technologies to efficiently convert and store energy directly into electricity is of urgent importance due to increasing energy demands of an ever growing world population and the growing need to diversify to renewable energy alternatives. However, tremendous scientific challenges remain before successful implementation of any number of competing energy technologies such as beyond lithium-ion and redox flow batteries can be adopted. The materials, interfaces and device architectures currently being explored are very challenging to interrogate by ensemble-averaging, bulk experimental methods since they do not exhibit long-range order or homogeneity, contain unique nano-morphological features and possess non-uniform chemical compositions and defect chemistry. Additionally, these materials and interfaces are dynamically “reactive” and their performance degrades significantly during use which limits their cycle life and their ultimate commercialization prospects. This presentation will highlight our efforts to develop high-resolution, spatially resolved electro-analytical methods for studying the performance of redox-active materials used in electrochemical energy storage applications. Information obtained from these new tools enables the elucidation of complex electron and ion transfer mechanisms and degradation processes in existing and emerging materials considered for beyond lithium ion energy storage applications.

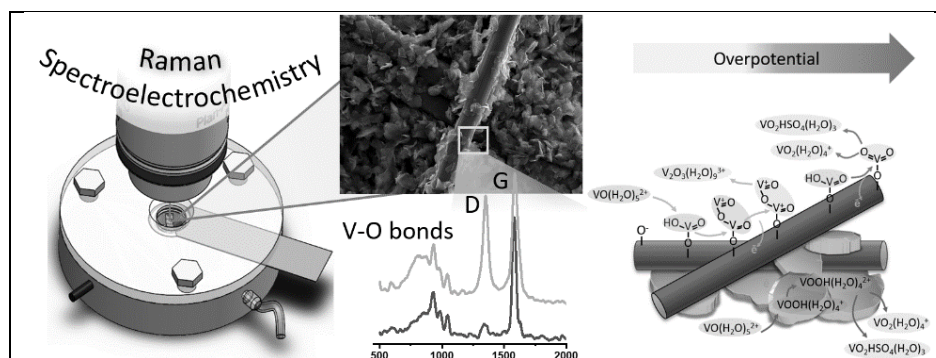


Fig.: Spatially Resolved Charge Transfer Kinetics of Vanadyl Oxidation

### References:

- [1] Gvozdik, N.; Stevenson, K. J. “In Situ Spectroelectrochemical Raman Studies of Vanadyl-Ion Oxidation Mechanisms on Carbon Paper Electrodes for Vanadium Redox Flow Batteries,” *Electrochim. Acta* **2021**, 383, 138300.
- [2] Luchkin, S. Yu.; Lipovskikh, S. A.; Katorova, N. S.; Savina, A. A.; Abakumov, A. M.; Stevenson, K. J. “Solid-electrolyte Interphase Nucleation and Growth on Negative Electrodes for Li-ion Batteries Visualized with In Situ Atomic Force Microscopy,” *Sci. Rep.* **2020**, 10(1), 1.
- [3] Katorova, N. S.; Luchkin, S. Yu.; Rupasov, D. P.; Abakumov, A. M.; Stevenson, K. J. “Origins of Irreversible Capacity Loss in Hard Carbon Negative Electrodes for Potassium-ion Batteries,” *J. Chem. Phys.* **2020**, 152 (19), 194704.

\*corresponding author: [k.stevenson@skoltech.ru](mailto:k.stevenson@skoltech.ru)





## Перспективные катодные материалы на основе полимерных ароматических аминов для двухионных аккумуляторов

Ф.А. Обрезков<sup>1,\*</sup>, К.Дж. Стивенсон<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Сколковский Институт Науки и Технологий, Большой бульвар д.30, стр.1, г. Москва 121205, Россия.



Двухионные аккумуляторы с органическим катодным материалом – одна из наиболее перспективных развивающихся технологий электрохимического хранения энергии [1].

В настоящей работе были выполнены синтез и комплексное исследование группы полимерных ароматических аминов в качестве активных катодных материалов для двухионных аккумуляторов с высокими теоретическими удельными емкостями ( $> 160$  мАч г<sup>-1</sup>). В результате были получены катодные материалы для сверхбыстрых литиевых двухионных аккумуляторов, а также калиевых, обладающих высокой энергоемкостью. В частности, был разработан органический катод полиаминного типа PDPPD, обеспечивающий удельную емкость до 84 мАч г<sup>-1</sup> при скорости по току 100С в литиевых батареях [2]. Калиевые двухионные аккумуляторы, собранные в рамках данной работы, продемонстрировали плотность хранения энергии до 593 Втч кг<sup>-1</sup>, при использовании материала р-DPPZ в качестве катодного материала [3]. Еще один значительный шаг на пути создания двухионных аккумуляторов с улучшенными характеристиками был сделан за счет увеличения содержания активного материала до впечатляющих для органических катодов 80%, в то время как поли(дифениламин) (PDPA) и многостенные углеродные нанотрубки были применены в качестве активного материала и углеродный наполнитель, соответственно (рис. 1) [4].

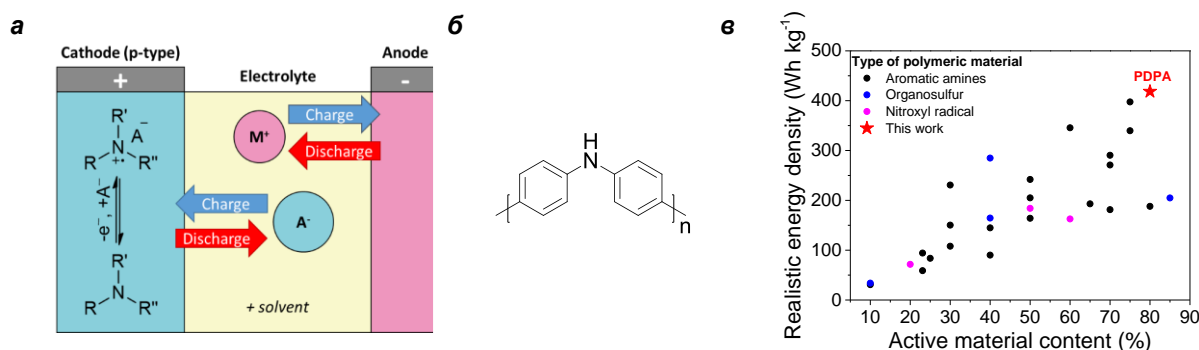


Рис. 1: Принцип работы двухионных аккумуляторов с катодом аминного типа (а), структурная формула (б) и сравнение энергоемкости с литературными данными (в) катодного материала PDPA.

Литература:

- [1] B. Esser, F. Dolhem, M. Becuwe, P. Poizot, A. Vlad, D. Brandell // *J. Power Sources* – 2021 – 482 – 228814.  
 [2] F. Obrezkov, A. Shestakov, V. Traven, K. Stevenson, P. Troshin // *J. Mater. Chem. A* – 2019 – 7, 18 – 11430.  
 [3] F. Obrezkov, V. Ramezankhani, I. Zhidkov, V. Traven, E. Kurmaev, K. Stevenson, P. Troshin // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2019 – 10, 18 – 5440.  
 [4] F. A. Obrezkov, A. F. Shestakov, S. G. Vasil'ev, K. Stevenson, P. Troshin // *J. Mater. Chem. A* – 2021 – 9, 5 – 2864.

\*автор для переписки: [filipp.obrezkov@skoltech.ru](mailto:filipp.obrezkov@skoltech.ru) (Ф. А. Обрезков), Сколтех



## Влияние полимерных связующих и углеродных нанотрубок на электрохимические и физико-химические свойства катодов на основе $\text{LiFePO}_4$

А.В. Кубарьков<sup>1,\*</sup>, Е.И. Тимошина<sup>1</sup>, В.Г. Сергеев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3



Важной характеристикой электродов литий-ионных аккумуляторов является удельная емкость, приходящаяся на единицу массы или объема электрода. Эта величина значительно зависит от количеств электрохимически инертных компонентов в составе электрода – полимерного связующего и электропроводящего компонента. Разработка высокоемких аккумуляторов для электромобилей и систем хранения возобновляемой энергии требует создания новых связующих и электропроводящих материалов и снижения их содержания в составе электрода. При этом важной задачей является обеспечение возможности переработки этих компонентов из доступных и экологически безопасных растворителей, что позволит отказаться от использования токсичного и дорогостоящего N-метилпирролидона при производстве электродов.

В данной работе в качестве электропроводящих компонентов для катодов на основе  $\text{LiFePO}_4$  использовали одностенные или многостенные углеродные нанотрубки (УНТ); в качестве связующих использовали один из следующих полимеров: полиакрилонитрил (ПАН), поливинилпирролидон (ПВП), поли(3,4-этилендиокситиофен):поли(4-стиролсульфонат) (ПЭДОТ:ПСС), сульфированный полифениленоксид, которые перерабатывали из нетоксичных растворителей (воды, водно-спиртовых смесей или диметилсульфоксида).

Рассмотренные связующие обеспечивали дисперсионную устойчивость УНТ в катодных суспензиях и равномерное распределение УНТ в составе получаемых композитных электродов. Меньший порог перколяции УНТ по сравнению с традиционно используемой сажей позволил повысить содержание активного компонента ( $\text{LiFePO}_4$ ) в составе катодов до 95 мас. %.

Установлено, что введение частиц  $\text{LiFePO}_4$  различной морфологии в состав композита ПВП-УНТ приводит к увеличению электропроводности последнего на 1-6 порядков за счет выделения УНТ в отдельную микрофазу.

Удельные емкости катодов, полученных с различными полимерными связующими, были близки при низких скоростях разряда  $C/10$  (~150 мАч/г), однако при высокой плотности тока  $20C$  значительно различались, коррелируя с электропроводностью катодов и их набуханием в электролите. В то же время циклическая устойчивость катодов коррелировала с силой их адгезии к алюминиевому токосъемнику. Среди рассмотренных связующих композит ПАН-УНТ продемонстрировал наилучший баланс между электропроводностью и адгезионной прочностью катода, что обеспечило сочетание высокой удельной емкости и циклической устойчивости.

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

\*автор для переписки: [aleksei.kubarkov@gmail.com](mailto:aleksei.kubarkov@gmail.com) (А.В. Кубарьков) МГУ имени М.В. Ломоносова



## Теоретическое и экспериментальное исследование диффузионных свойств DRX оксидов: $\text{Li}_{1+0.5x}\text{Ti}_x\text{Mn}_{1-1.5x}\text{O}_2$ и $\text{Li}_{1+y}\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-2y}\text{O}_2$

Д.О. Семькина<sup>1,\*</sup>, А.А. Шиндров<sup>1</sup>, О.А. Подгорнова<sup>1</sup>, К.В. Мищенко<sup>1</sup>,  
Е.А. Морхова<sup>1,2,3</sup>, А.А. Кабанов<sup>1,2</sup>, Н.В. Косова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ИХТТМ СО РАН, 630128, г. Новосибирск, Кутателадзе, 18

<sup>2</sup> Самарский государственный технический университет, 443100, г. Самара  
ул. Молодогвардейская, 244

<sup>3</sup> Самарский национальный исследовательский университет им. С.П. Королёва,  
443086, г. Самара, Московское шоссе, 34



Большинство высокоэнергетических оксидных катодных материалов обладают упорядоченной структурой, в которой ионы переходных металлов (ТМ) и лития занимают различные кристаллографические позиции и образуют каналы для миграции  $\text{Li}^+$ . Наличие антиструктурных дефектов при смешении Li и ТМ в одной подрешётке приводит к блокированию каналов и ухудшению электрохимических свойств. Однако в 2014 году J. Lee с соавторами впервые показали [1], что литий-избыточные катион-разупорядоченные оксиды со структурой каменной соли (DRX) обладают электрохимической активностью с удельной емкостью  $\sim 260\text{-}300$  мАч/г, что значительно выше чем у традиционных катодных материалов. Диффузия лития в DRX осуществляется за счет прыжкового механизма через тетрапустоту, граничащую не более чем с одним ТМ (окружения 0ТМ и 1ТМ), а их расположение должно образовывать перколяционную сеть для обеспечения макро-диффузии. В связи с этим, особое внимание при изучении проводящих свойств DRX необходимо уделять их локальному строению.

В настоящей работе были исследованы литий-избыточные оксиды с разупорядоченной структурой каменной соли составов  $\text{Li}_{1+0.5x}\text{Ti}_x\text{Mn}_{1-1.5x}\text{O}_2$  и  $\text{Li}_{1+y}\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-2y}\text{O}_2$  ( $0.40 \leq x \leq 0.53$ ,  $0.20 \leq y \leq 0.30$ ). Материалы получали с использованием метода механической активации. Структуры с различными конфигурациями катионов генерировали программой Supercell в ячейке  $2 \times 2 \times 2$ , а затем проводили оптимизацию десяти наиболее энергетически выгодных из них с применением DFT. Стабильность структур и энергии миграции ионов оценивали методом валентных усилий связи (BVSE), с последующим уточнением с помощью расчёта NEB. Карты миграции анализировали с использованием подхода разбиения Вороного в программе ToposPro. Показано, что ионы металлов  $d^0$ , в отличие от ионов  $\text{Mn}^{3+}$  ( $d^4$ ), не подвержены кластеризации и образуют преимущественно 1ТМ окружения. Стабильность Ti-содержащих DRX выше, чем содержащих Nb, а кластеризация  $\text{Mn}^{3+}$  снижает энергию активации диффузии. Установлено, что каналы для миграции  $\text{Li}^+$  в DRX значительно уже ( $R \geq 1.6 \text{ \AA}$ ), чем для известных Li-ионных проводников ( $R > 1.8 \text{ \AA}$ ), что характеризует затруднённую миграцию  $\text{Li}^+$ , причём радиус каналов в  $\text{Li}_{1+0.5x}\text{Ti}_x\text{Mn}_{1-1.5x}\text{O}_2$  меньше, чем в  $\text{Li}_{1+y}\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-2y}\text{O}_2$ . С другой стороны, энергия активации миграции  $\text{Li}^+$  в  $\text{Li}_{1+y}\text{Nb}_y\text{Mn}_{1-2y}\text{O}_2$  значительно выше, что согласуется с наблюдаемым уменьшением коэффициента диффузии, оцененного методом ГИТ и спектроскопии электрохимического импеданса.

Работа была поддержана грантом РФФ №21-73-20064.

Литература:

[1] Lee J., Urban A., Li X., Su D., Hautier G., Ceder C. // Science. – 2014. – V.343. – P.519.



## Анализ импеданса литий-ионных аккумуляторов методом распределения времен релаксации (DRT)

О.А. Семенихин<sup>1,\*</sup>, А.В. Кубарьков<sup>1</sup>, О.В. Лончакова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр.3

Метод распределения времен релаксации – относительно новый метод анализа спектров электрохимического импеданса [1-3]. Он основан на преобразовании частотного спектра электрохимического импеданса в распределение импеданса по временам релаксации, где целевой функцией является значения амплитуды составляющих импеданса  $\gamma(\tau)$ , имеющих время релаксации  $\tau$ . Метод является комплементарным к традиционному методу анализа с использованием эквивалентных схем и имеет то достоинство, что он не требует предварительного знания о системе и задания зачастую произвольных эквивалентных схем. Более того, он позволяет быстро анализировать импедансные отклики сложных систем путем выделения составляющих, имеющих времена релаксации в определенном диапазоне, причем такие составляющие можно далее анализировать традиционными методами. Сказанное проиллюстрировано на рисунке, где показаны спектры электрохимического импеданса двух прототипов литий-ионных аккумуляторов и соответствующие им функции распределения DRT. Видно, что импедансные спектры представляют собой отклики, характерные для систем с распределенными параметрами, анализ которых методом эквивалентных схем повлечет необходимость использовать элементы постоянной фазы с неочевидными с физической точки зрения параметрами. В то же время, анализ методом DRT позволяет однозначно разложить импедансные отклики на 5 компонент, каждая из которых находится в определенном диапазоне времен релаксации и имеет ясный физический смысл.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 17-73-30006-П.

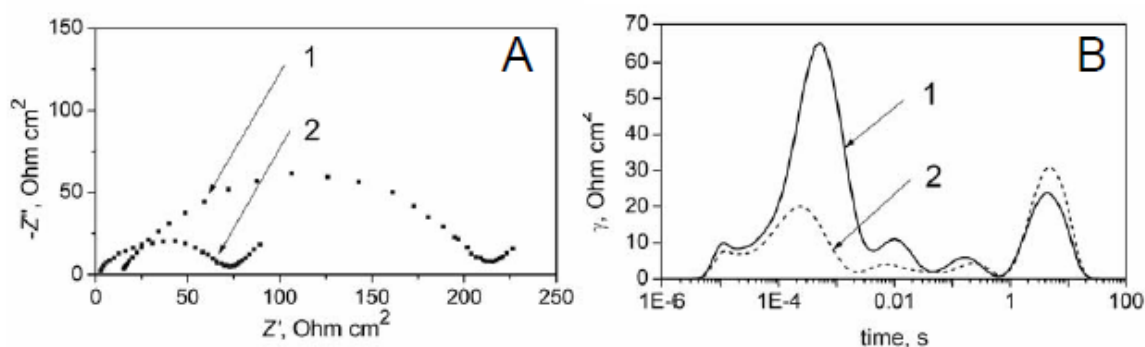


Рис.: (А) Спектры электрохимического импеданса двух прототипов литий-ионных аккумуляторов и (В) соответствующие им функции распределения DRT.

Литература:

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

\* автор для переписки: [o.semenikhin@gmail.com](mailto:o.semenikhin@gmail.com) (О.А. Семенихин), МГУ



## Дизайн новых органических редокс-активных соединений для неводных проточных аккумуляторов

Е.И. Ромадина<sup>1,\*</sup>, К.Дж. Стивенсон<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Сколковский институт науки и технологий, Территория Инновационного Центра “Сколково”, Большой бульвар д.30, стр.1, и/ Москва, 121205, Россия



Массовое внедрение альтернативных источников электроэнергии, таких как солнечные и ветряные электростанции, приводит к дисбалансу выработки и потребления электроэнергии. Применение электрохимических накопителей может быть оптимальным решением данной проблемы [1]. Наиболее перспективной технологией для запасаения больших количеств электроэнергии считаются проточные аккумуляторы. В отличие от других типов аккумуляторов (например, литий-ионных), конструкция проточных аккумуляторов позволяет легко масштабировать их ёмкость путем увеличения объема электролитов, в то время как выходная мощность независимым образом контролируются размером и количеством электрохимических ячеек [2].

На сегодняшний день широко известны ванадиевые проточные аккумуляторы, однако их повсеместное внедрение затруднено из-за низкой доступности и нестабильной цены активных материалов [3], низкой удельной емкости, а также других проблем, связанных с их эксплуатацией.

Принимая во внимание недостатки неорганических проточных аккумуляторов, ведется разработка новых активных соединений на основе органических молекул. Применение органических редокс-активных материалов позволяет перейти от использования водных электролитов к электролитам на основе органических растворителей (ацетонитрил, диметилформамид), которые обладают широким окном стабильности потенциалов до 6 Вольт [4], что позволят создавать аккумуляторы высокого напряжения.

В ходе данной работы авторами был получен, исследован электрохимическими методами и протестирован в проточных аккумуляторах ряд соединений на основе трифениламина и  $N^1, N^1, N^4, N^4$ -тетрафенилбензил-1,4-диамина с различным количеством олигоэтиленгликолевых заместителей. Была показана высокая электрохимическая стабильность разработанных соединений в ходе вольтамперометрических измерений и заряд-разрядного циклирования в проточных аккумуляторах. Результаты работы подробно представлены в публикациях ([5-7]).

### Литература:

- [1] B. Dunn, H. Kamath, J. M. Tarascon // *Science*. – 2011. – V.334, I. 6058. – P.928.
- [2] N. L. Panwar, S. C. Kaushik, S. Kothari // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2011. – V.15, I.3. – P.1513.
- [3] Vanadium price, news and articles. [www.vanadiumprice.com](http://www.vanadiumprice.com)
- [4] O. R. Luca, J. L. Gustafson, S. M. Maddox, A. Q. Fenwick, D. C. Smith // *Organic Chemistry Frontiers*. – 2015. – V.2, I.7. – P.823.
- [5] E. I. Romadina, I. A. Volodin, K. J. Stevenson, P. A. Troshin // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2021. – V.9, I.13. – P.8303.
- [6] E. I. Romadina, D. S. Komarov, K. J. Stevenson, P. A. Troshin // *Chemical Communications*. – 2021. – V.57, I.24. – P.2986.
- [7] Принято решение о выдаче патента на основании заявки номер RU 2020 135 045 А, Россия / Е. И. Ромадина, П. А. Трошин, К. Дж. Стивенсон // [fips.ru](http://fips.ru) Открытые реестры. – 2021.

\* автор для переписки: [Elena.Romadina@skoltech.ru](mailto:Elena.Romadina@skoltech.ru) (Е.И. Ромадина), Сколтех



## Разработка новой методики синтеза катодных материалов со структурой оливина из натрийсодержащих прекурсоров и исследование их электрохимических свойств

А.А. Курашкина<sup>1,\*</sup>, О.А. Дрожжин<sup>1,2</sup>, А.М. Алексеева<sup>1</sup>, Е.В. Антипов<sup>1,2</sup>

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

<sup>2</sup> Сколковский институт науки и технологии, ул. Нобеля, 3, г. Москва, Россия



Фосфат лития-железа со структурой оливина уже сумел зарекомендовать себя как эффективный катодный материал для литий-ионных аккумуляторов. Он обладает стабильной структурой, что обеспечивает безопасность использования данного материала в нестандартных условиях и незначительную деградацию при длительном циклировании. Еще одним несомненным преимуществом является низкая токсичность материала по отношению к окружающей среде в сравнении с кобальтатом лития  $\text{LiCoO}_2$ . Низкая стоимость материала обеспечивает возможность его широкого использования во многих сферах жизни. Однако для дальнейшего расширения сфер его применения необходима разработка экономически выгодных и эффективных способов его получения. Одним из таких способов может быть сольвотермальный синтез.

Наиболее распространенная методика сольвотермального синтеза катодных материалов со структурой оливина включает в себя стадии осаждения фосфата лития и его последующее взаимодействие с сульфатом d-катиона (Fe, Mn, Co):



Такая реакция требует мольного соотношения  $\text{Li}:\text{Fe} = 3:1$ . Сульфат лития при этом является отходом производства и требует дальнейшее переработки, что удорожает методику. В ходе исследований, проведенных нашей группой, было установлено [2], было выдвинуто предположение о том, что «лишние» катионы лития могут быть заменены на катионы натрия – так, чтобы в качестве побочного продукта образовывался  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Для доказательства данной гипотезы была проведена серия гидротермальных синтезов фосфата лития-железа через взаимодействие прекурсоров состава  $\text{Li}_{3-x}\text{Na}_x\text{PO}_4$  ( $x = 0-2$ ) с сульфатом железа (II) в течение 3 и 16 часов при температуре 200–205°C. В результате были получены однофазные образцы состава  $\text{LiFePO}_4$  со структурой оливина.

Полученные образцы были охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии и электрохимического гальваностатического циклирования. Показано, что полученные таким образом материалы демонстрируют привлекательные электрохимические характеристики, и предложенная методика может быть применена на практике.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-73-10078.

Литература:

[1] Qin, Xue; Wang, Jiemin; Xie, Jie; Li, Fangzhi; Wen, Lei; Wang, Xiaohui. // Phys. Chem. – 2012 – V.14 – P.2669.

[2] Патент №2727620, Россия / Дрожжин О.А., Алексеева А.М., Способ получения высокоомощного катодного материала на основе литий-обогащенного фосфата  $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$  со структурой оливина для литий-ионных аккумуляторов.

\*автор для переписки: [annak180299@yandex.ru](mailto:annak180299@yandex.ru) (А.А. Курашкина), МГУ им. М.В. Ломоносова



## Влияние механического помола различной интенсивности на структурные и электрохимические свойства катодных материалов на основе литий-никель-марганец-кобальтового оксида

И.А. Бобриков<sup>1,\*</sup>, М.Е. Донец<sup>2</sup>, Н.Ю. Самойлова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований, 141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, д.6*

<sup>2</sup> *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, 119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1*



Одним из перспективных методов улучшения характеристик аккумулятора (например, емкости, мощности и показателей циклируемости) является модификация микроструктуры используемых в нем электродных материалов. Так, в катодных материалах на основе литий-никель-марганец-кобальтового оксида (NMC), максимальные токи заряда/разряда ограничены низкими величинами диффузии ионов лития внутри зерен материала и его низкой электронной проводимостью [1, 2]. Теоретически величины токов заряда/разряда можно увеличить с помощью использования электродного материала с уменьшенным размером частиц [3]. Уменьшенный размер частиц укорачивает пути диффузии лития и увеличивает площадь поверхности активного материала, контактирующего с проводящими добавками и электролитом [4, 5]. Уменьшение размера частиц хорошо коррелирует с улучшением электрохимических характеристик для литий-железо-фосфатных ( $\text{LiFePO}_4$ ) [6, 7], литий-марганец-фосфатных ( $\text{LiMnPO}_4$ ) [8] и шпинельных ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) [9] катодных материалов. Эффект влияния размера частиц на электрохимические характеристики слоистых катодов NMC, в частности  $\text{LiNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.50}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  и  $\text{LiNi}_{0.40}\text{Mn}_{0.40}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.18}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_2$  исследовался в работах [10, 11]. Авторы пришли к выводам, что большая площадь поверхности активного материала, обусловленная сверхмалым размером частиц, ведет к потерям в энергоемкости катодов за счет ускоренной деградации рабочей поверхности и различным побочным электрохимическим реакциям. В работе [12] обнаружили, что при механическом перемолке  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.18}\text{Ti}_{0.02}\text{O}_2$  вместе с уменьшением частиц до нано-размеров происходит разупорядочение слоистой структуры, восстановление переходных металлов и формирование примесных фаз. Было предложено [10, 11], что для получения наиболее сбалансированных емкостных и зарядо/разрядных характеристик для слоистых катодных материалов оптимальным является субмикронный (более 100 нм) размер частиц. При этом механический помол продолжает представлять интерес как метод получения частиц заданного размера.

Как известно, структурные и электрохимические свойства NMC материалов зависят в значительной степени от особенностей их приготовления и условий синтеза. Кроме этого, условия подготовки образцов к измерениям могут значительным образом влиять на конечный результат, что затрудняет систематизацию полученных эффектов в разных работах. В настоящий момент отсутствуют исследования, где системно, при одних и тех же параметрах подготовки образцов, было бы изучено влияние механического помола на свойства серии актуальных материалов NMC, синтезированных при схожих условиях. Также, в подобных работах важен аккуратный подход в характеризации микроструктуры, а именно – в разделении размерных эффектов от эффектов, связанных с микродеформацией кристаллической структуры и



соответственно разделении взаимосвязей различных микроструктурных дефектов и электрохимических свойств в исследуемых материалах.

В настоящем докладе представлены предварительные результаты исследования влияния механического помола разной степени интенсивности (в течение 0, 4, 12, 24 и 72 часа) на кристаллическую структуру и микроструктуру коммерческого электродного материала NMC с содержанием никеля, марганца и кобальта в пропорциях 8:1:1, 5:2:3 и 1:1:1. Анализ структуры материалов, подвергшихся механическому размолу, проводился с помощью метода сканирующей электронной микроскопии, а также двух дифракционных комплементарных методов: дифракции нейтронов высокого разрешения и рентгеновской дифракции. Анализ данных выполнен с помощью методов Ритвельда, Вильямсона-Холла и Уоррена-Авербаха. Обнаружено анизотропное изменение морфологии частиц NMC в процессе перемола, нелинейная зависимость уменьшения размера частиц от времени механического воздействия в планетарной мельнице. В пределах полученных ошибок изменения в кристаллической структуре не зафиксированы для всех изученных образцов NMC. Для электрохимических измерений методами хронопотенциометрии в ячейках типоразмера 2016 подготовлены электроды на основе модифицированных порошков NMC в пропорциях 85% активного вещества 5% сажи и 10% PVDF. Данные планируемых измерений электрохимических экспериментов будут содержать информацию о первых трех циклах в гальваностатическом режиме при скоростях 0.1C, последующих 1C, а также общее количество успешно выполненных циклов при скорости 0.5-1C с отслеживанием уровня деградации емкости модифицированного NMC.

Работа выполняется при поддержке РФФИ пр. № 21-12-00261.

#### Литература:

- [1] M. Yonemura, A. Yamada, Y. Takei, N. Sonoyama, and R. J. Kanno // J. Electrochem. Soc. – 2004. – V.151. – P.A1352.
- [2] C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, J. B. Leriche C.Wurm, M. Morcrette, J. M. Tarascon, and C. Masquelier // J. Electrochem. Soc. – 2005. – V.152. – P.A913.
- [3] A. Yamada, S. C. Chung, and K. Hinokuma // J. Electrochem. Soc. – 2001. – V.148. – P.A224.
- [4] S. T. Myung, S. Komaba, N. Hirotsuki, H. Yashiro, and N. Kumagai // Electrochim. Acta. – 2004. – V.49. – P.4213.
- [5] C. H. Mi, X. B. Zhao, G. S. Cao, and J. P. Tu // J. Electrochem. Soc. – 2005. – V.152. – P.A483.
- [6] Bobrikov I.A., Balagurov A.M., Hu C.-W., Lee C.-H., Chen T.-Y., Sangaa Deleg, Balagurov D.A. // J. Power Sources. – 2004. – V.258. – P.356.
- [7] T.V.S.L. Satyavani, B. Ramya Kiran, V. Rajesh Kumar, A. Srinivas Kumar, S.V. Naidu // Engineering Science and Technology, an International Journal. – 2016. – V.19, I.1. – P.40.
- [8] J. Ni, Y. Kawabe, M. Morishita, M. Watada, and T. Sakai // J. Power. Sources. – 2011. – V.196. – P.8104.
- [8] H. Zhang, Y. Xu, and D. Liu // RSC. Adv. – 2015. – V.5. – P.11091.
- [10] S. K. Martha, H. Sclar, Z. Szmuk Framowitz, D. N. Kovacheva, N. Saliyski, Y. Gofer, P. Sharon, E. Golik, B. Markovsky, and D. Aurbach // J. Power. Sources. – 2009. – V.189. – P.248.
- [11] H. Sclar, D. Kovacheva, E. Zhecheva, R. Stoyanova, R. Lavi, G. Kimmel, J. Grinblat, O. Girshevit, F. Amalraj, O. Haik, E. Zinigrad, B. Markovsky, and D. Aurbach // J. Electrochem. Soc. – 2009. – V.156. – P.A938.
- [12] Taijun Pan, Judith Alvarado, Jian Zhu, Yuan Yue, Huolin L. Xin, Dennis Nordlund, Feng Lin, and Marca M. Doeff // J. Electrochem. Soc. – 2019. – V.166, I.10. – P.A1964.

\* автор для переписки: [bobrikov@nf.jinr.ru](mailto:bobrikov@nf.jinr.ru) (И.А. Бобриков) ЛНФ ОИЯИ





## Исследование электрохимических характеристик положительных электродов литий-ионного аккумулятора при пониженных температурах

А.А. Кузьмина<sup>1</sup>, И.М. Гаврилин<sup>1,2</sup>, Е.В. Чиркова<sup>1</sup>, Т.Л. Кулова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

<sup>2</sup> Национальный исследовательский университет «МИЭТ», 124498, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, дом, 1



Положительные электроды (катоды) изготавливали из литированного оксида никеля кобальта алюминия ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ , NCA) производства Gelon LIBCo., Ltd., КНР по стандартной намазной технологии. Электрохимические измерения проводили в трехэлектродных герметичных ячейках с литиевым вспомогательным электродом и литиевым электродом сравнения. В качестве электролита использовали 1 М  $\text{LiClO}_4$  в смеси пропиленкарбонат–диметоксиэтан (7:3). При проведении низкотемпературных измерений ячейки размещали в камере тепла–холода КТХ-74-65/165 (ОАО “Смоленское СКТБ СПУ”, Россия), обеспечивающей поддержание рабочей температуры с погрешностью не более  $0.5^\circ\text{C}$ .

Рисунок 1а демонстрирует гальваностатические зарядные и разрядные кривые электрода из NCA, полученные в режиме C/2 (т. е. при плотности тока 100 мА/г) при температурах от  $+20$  до  $-45^\circ\text{C}$ . Снижение температуры приводит качественно к такому же эффекту, как и повышение плотности тока: возрастает поляризация, снижается разрядная ёмкость. Температурная зависимость разрядной емкости (рис. 1б) не описывается простым уравнением Аррениуса. Установлено, что электроды из литированного оксида кобальта, никеля, алюминия работоспособны в диапазоне температур от  $20$  до  $-45^\circ\text{C}$ . Такая возможность обеспечена низкой температурой заморзания электролита на основе пропиленкарбоната, а также относительно низкой энергией активации диффузии лития в NCA ( $22.7$  кДж/моль).

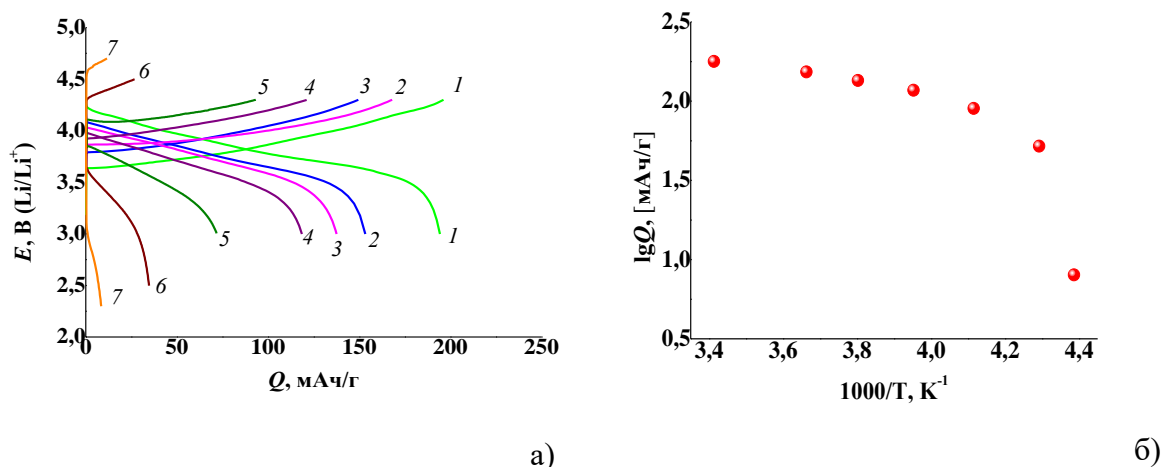


Рис. 1.: Гальваностатические зарядные и разрядные кривые (а) и температурная зависимость разрядной емкости электрода из NCA, полученные при плотности тока 100 мА/г и температурах, ( $^\circ\text{C}$ ): 20 (1), 0 (2),  $-10$  (3),  $-20$  (4),  $-30$  (5),  $-40$  (6) и  $-45$  (7)

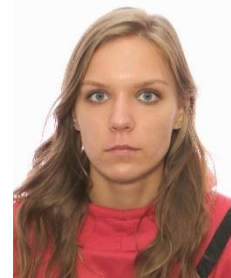
Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 20-79-10312.



## Исследование деградации электрода на основе литий-марганцевой шпинели

А.А. Кошкина\*, Т.В. Ярославцева, О.Г. Резницких, В.В. Ягодин,  
М.В. Кузнецов, О.В. Бушкова

*Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91*



В современном мире использование литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) покрывает нужды огромной доли автономных устройств, поэтому требования к характеристикам такого рода батарей с каждым годом повышаются. Основные ограничения электрохимических параметров ЛИА связаны с характеристиками материала положительного электрода, используемого в аккумуляторе. Одним из немногих коммерциализованных материалов положительного электрода является литий-марганцевая шпинель  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO), которая имеет относительно небольшую стоимость, не токсична, обеспечивает высокие скорости разряда/заряда благодаря сочетанию высокой литий-ионной и электронной проводимости, а также обладает хорошими показателями безопасности [1]. Однако широкому применению этого материала, помимо ограниченной удельной ёмкости (около 160 мА ч/г), препятствует его быстрая деградация уже при температурах 40 °С и выше. Как было установлено, её причиной являются побочные взаимодействия между электродом и жидким неводным электролитом, в результате чего необратимо снижается удельная емкость LMO [2]. Установление природы протекающих процессов позволило бы найти эффективные способы их подавления. При этом нужно различать первичные процессы, протекающие в ячейках при простом контакте между электролитом и LMO (химическое взаимодействие) и процессы, происходящие при поляризации электрода в ходе гальваностатического циклирования (электроокисление).

Целью данной работы было исследование первичных химических взаимодействий между LMO и стандартным электролитным раствором типа LP30 (1M  $\text{LiPF}_6$  в смеси EC/DMC (1:1)), протекающих в интервале температур 25-60 °С. Изучение химических процессов проводили комплексом физико-химических методов, включающих в себя импедансную спектроскопию, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, рентгеновскую дифракцию, электронную микроскопию и др. При интерпретации полученных данных опирались на результаты термодинамического моделирования химических взаимодействий между  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и  $\text{LiPF}_6$ . Было показано, что уже простой физический контакт между LMO и электролитным раствором приводит к образованию растворимых и нерастворимых в электролите продуктов взаимодействия, часть из которых формирует первичный поверхностный слой. Дальнейшее образование пассивирующего слоя, растущего на электроде в ходе циклирования (cathode electrolyte interface – CEI), происходит с участием первичного слоя продуктов. Проанализированы возможные способы устранения нежелательных процессов и стабилизации электрода.

Работа выполнена в соответствии с госзаданием ИХТТ УрО РАН (тема № АААА-А19-119102990044-6).

Литература:

[1] Julien C. M., Mauger A., Zaghbi K., Groult H. // *Inorganics*. – 2014. – V.2. – P.132.

[2] Li S., Han Y., Geng T., Wang P., Li W., Yang L., Li Z // *New Journal of Chemistry*. – 2020. – V.44. – P.9540.

\* автор для переписки: [4\\_anastasiakoshkina@mail.ru](mailto:4_anastasiakoshkina@mail.ru) (А.А. Кошкина) ИХТТ УрО РАН



## A conjugated ladder-type polymer with hexaazatriphenylene units as a cathode material for lithium, sodium and potassium batteries

Roman R. Kapaev<sup>1,\*</sup>, Keith J. Stevenson<sup>1</sup>

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



Organic polymers have attracted attention as attractive materials for the next generation of sustainable batteries. They contain no expensive or harmful elements, are more environmentally friendly and easier to dispose. Compounds with hexaazatriphenylene (HAT) units are an interesting class of organic battery materials that is yet underrepresented in the literature. Despite the promising electrochemical performance, these materials remain poorly studied.

In the presented work, a novel conjugated ladder-type polymer with HAT units (**CLP-HAT**, Fig. 1) was synthesized and characterized. This polymer showed attractive electrochemical properties as a universal cathode material for lithium-, sodium- and potassium-based batteries. **CLP-HAT** delivered high specific capacities (up to 180 mA h g<sup>-1</sup>), high-rate capabilities (the capacity reached up to ~115 mA h g<sup>-1</sup> at 5 A g<sup>-1</sup>) and excellent stability. Particularly, no capacity fade is observed for the K-based batteries after 4000 cycles at 5 A g<sup>-1</sup>, which is one of the best results reported for all types of non-aqueous potassium battery cathode materials. To study the charge storage mechanism of the material, *operando* Raman spectroscopy measurements were performed.

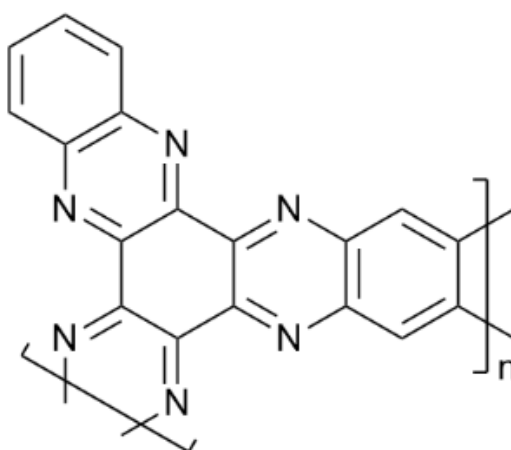


Fig. 1: Structure of **CLP-HAT**.

\*corresponding author: [roman.kapaev@skoltech.ru](mailto:roman.kapaev@skoltech.ru) (R. Kapaev) Skoltech



## Взаимосвязь структурных и электрохимических свойств полианионных соединений лития и переходных металлов

А.В. Иванищев<sup>1,\*</sup>, А.В. Ушаков<sup>1</sup>, И.А. Иванищева<sup>1</sup>, Н.А. Гридина<sup>1</sup>,  
И.М. Гамаюнова<sup>1</sup>, С.В. Махов<sup>1</sup>, А.А. Коржаков<sup>1</sup>, К.С. Рыбаков<sup>1</sup>, Д.В.  
Махов<sup>1</sup>, А. Диксит<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии, Саратовский национальный исследовательский  
государственный университет имени Н.Г.Чернышевского, 410012, Саратов,  
ул. Астраханская, 83, Россия

<sup>2</sup> Департамент физики и центр солнечной энергетики, Индийский институт  
технологий Джодхпур 342011, Раджастан, Индия



Значимость автономной энергетики в настоящее время возрастает в связи с быстрым развитием портативных электронных устройств, электромобилей и источников питания для распределенных энергетических систем. Для расширения диапазона режимов работы источников энергии с точки зрения мощности и энергоемкости могут использоваться комбинации различных устройств накопления энергии, таких как аккумуляторная батарея, топливный элемент и суперконденсатор. Среди электрохимических систем, используемых в аккумуляторах, выделяется литий-ионная система (литий-ионный аккумулятор, ЛИА), которая значительно опережает другие системы как по характеристикам, так и по степени развития. В то же время эта система обладает значительным потенциалом для дальнейшего развития. Наиболее многочисленными и разнообразными электродными материалами являются катодные материалы ЛИА. Добившись заметных успехов с оксидными соединениями лития и переходных металлов, исследователи обратили свое внимание на гораздо более обширный класс полианионных соединений, обещающих сопоставимую энергоемкость и значительно более высокую химическую стабильность и безопасность при эксплуатации. Электродный потенциал интеркаляционных соединений возрастает в ряду полианионов:  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{VO}_3^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . В то же время, интеркаляционные соединения с различными полианионами имеют существенный разброс значений теоретической емкости и практических характеристик в зависимости от состава и структурно-морфологических свойств. Для направленного совершенствования электрохимических характеристик электродных материалов необходимы накопление и анализ сведений о взаимосвязи особенностей получения, структурно-морфологических и электрохимических свойств (рис. 1) [1].

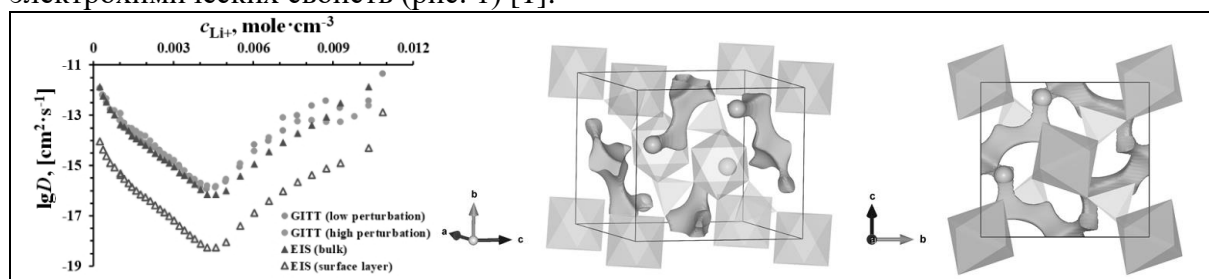


Рис. 1: Концентрационные зависимости коэффициента и рассчитанная карта диффузии ионов лития в соединении  $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 18-53-45004, 20-03-00381).  
Литература:

[1] A.V. Ivanishchev, N.A. Gridina, K.S. Rybakov, I.A. Ivanishcheva, A. Dixit // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2020. – V. 860 – P. 113894.

\*автор для переписки: [ivanishevav@inbox.ru](mailto:ivanishevav@inbox.ru) (А.В. Иванищев) ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского»



## Электродные материалы на основе координационных полимеров Ni(II) и Cu(II), совместимость с электролитами

Г.Р. Баймуратова\*, Е.А. Комиссарова, П.А. Трошин, А.Ф. Шестаков, О.В. Ярмоленко

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка



Металл-органические координационные полимеры имеют высокую пористость, большую площадь поверхности и способны обратимо претерпевать электрохимические реакции, что делает их перспективными для химических источников тока. Данная работа направлена на разработку электродных материалов на основе координационных полимеров Ni(II) и Cu(II) (рис.1) для литиевых аккумуляторов.

На первом этапе работы были получены металл-полимеры Ni-Pol и Cu-Pol (рис.1) и проведено квантово-химическое моделирование их взаимодействия с литием. В отличие от никелевого комплекса – медные металл-полимеры образуют неплоские структуры.

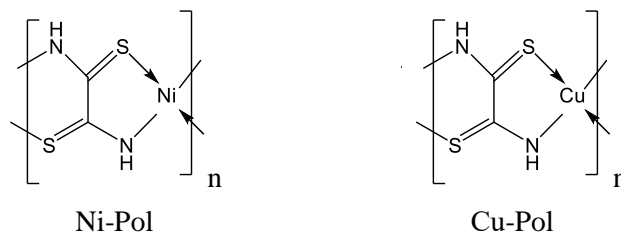


Рис.1: Структуры металл-полимеров.

На следующем этапе работы методом электрохимического импеданса была исследована совместимость электродов на основе Ni-Pol и Cu-Pol с тремя различными составами электролитов. Были исследованы: 1 - 1М LiTFSI в смеси диоксолан / диметоксиэтан (ДОЛ/ДМЭ) (2:1), 2 - 1М LiTFSI в тетраглиме, 3 – бинарный электролит 1М LiTFSI в ДОЛ/ДМЭ (2:1) и 1М LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбонат / диметилкарбонат (1:1). Эксперименты показали, что минимальное сопротивление на границе электрод/электролит у ячеек с бинарным электролитом №3. Это связано с тем, что LiPF<sub>6</sub> вызывает полимеризацию диоксолана, и получается полимерный электролит *in situ* [1].

Были собраны литиевые ячейки с катодными материалами Ni-Pol и Cu-Pol и проведены их ресурсные испытания на заряд-разряд в диапазоне 0.5-3.0 В при плотности тока 0.15 А/г. Показано, что у ячеек с бинарным электролитом №3 разрядная емкость более стабильна, чем для электролитов №1 и №2. Электрохимическое поведение литиевых ячеек с катодами на основе Ni-Pol и Cu-Pol на начальном этапе различаются, но после 50 цикла заряда-разряда их емкости при циклировании совпадают и равны ~ 102 мАч/г.

Работа выполнена по теме гос.задания, № гос.регистрации АААА-А19-119071190044-3 (эксперимент) и АААА-А19-111390022-2 (квантово-химическое моделирование).

Литература:

[1] Liu F.-Q., Wang W.-P., Yin Y.-X., Zhang S.-F., Shi J.-L., Wang L., Zhang X.-D., Zheng Y., Zhou J.-J., Li L., Guo Y.-G. Upgrading traditional liquid electrolyte via in situ gelation for future lithium metal batteries // Sci. Adv. - 2018. - V.4, I.10. - eaat5383.

\*автор для переписки: [guzalia.rb@yandex.ru](mailto:guzalia.rb@yandex.ru) (Г.Р. Баймуратова) ИПХФ РАН



**СЕКЦИЯ 2.**  
**НАТРИЙ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ**







## Высокоёмкие анодные материалы на основе германия для литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов

Т.Л. Кулова

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



Разработка новых функциональных материалов с более высокой удельной емкостью позволит повысить удельную энергоёмкость литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов. Германий способен образовывать соединения с литием и натрием, при этом обратимая удельная емкость может достигать 1380 и 600 мАч/г при внедрении лития и натрия, соответственно. Германий также способен образовывать соединения с фосфором состава  $\text{GeP}$ ,  $\text{GeP}_3$  и  $\text{GeP}_5$ , и теоретически такие соединения могут обратимо интеркалировать литий и натрий. Использование материалов на основе германия в качестве отрицательных электродов (анодов) литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов затруднено из-за их деградации при циклировании, вследствие измельчения частиц и разрушения межфазных пленок твердого электролита (SEI). Улучшение стабильности при циклировании материалов на основе германия может быть достигнуто путем их синтеза в наноструктурированной форме и оптимизацией состава электролита. В докладе будет представлен обзор недавно разработанных стратегий улучшения электрохимических характеристик анодов на основе германия для литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов.

Благодарность. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-13-00160.



## Натрий-ионные аккумуляторы: от материалов к прототипам батарей

О.А. Дрожжин<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, г. Москва, 119991, Россия

<sup>2</sup> Сколковский институт науки и технологии, Большой бульвар д.30, стр.1, г. Москва, 121205, Россия



Гигантский рынок литий-ионных накопителей электроэнергии (оценивается в 20-50 млрд. долл./год) постоянно трансформируется: если еще несколько лет назад на нем доминировали аккумуляторы для портативной электроники, то сейчас все больший вес набирают батареи для электротранспорта, сетевой энергетики и промышленных роботов и установок. Постоянное увеличение потребности в литий-ионных аккумуляторах (ЛИА) и среднего размера накопителей сталкивается с проблемой дороговизны лития, ограниченности его мировых запасов и неоднородного распределения литий-содержащих полезных ископаемых по странам. Для преодоления этих трудностей ученые всего мира, в том числе и в России, создают альтернативную технологию – натрий-ионные аккумуляторы (НИА), которая сможет потеснить не только ЛИА, но и повсеместно используемые свинец-кислотные аккумуляторы.

По своим электрохимическим и удельным массогабаритным характеристикам НИА достаточно близки к ЛИА. НИА характеризуются сопоставимым с ЛИА количеством зарядно-разрядных циклов, достигающих нескольких сотен или тысяч (в зависимости от используемых материалов) без дополнительного технического обслуживания. Имеющиеся на сегодняшний день прототипы демонстрируют энергоемкость порядка 120-160 Вт·ч/кг, что выше, чем у ЛИА в момент зарождения технологии (~110 Вт·ч/кг), но ниже, чем у современных ЛИА (150-250 Вт·ч/кг). Наиболее вероятно, что при дальнейшем развитии технологии НИА их энергоемкость будет уступать ЛИА на 10-20%, но превышать объемную и удельную энергоемкость СКА в 2-3 раза. Оценить точное снижение стоимости производства затруднительно, т.к. цена продукта будет сильно зависеть от масштабов производства. Тем не менее, поскольку стоимость источников лития примерно на два порядка выше, чем аналогичных соединений натрия, очевидно, что технология НИА изначально имеет значительное ценовое преимущество перед ЛИА. Крайне положительным фактором для дальнейшего развития НИА является возможность использования всех разработанных за последние годы технологических подходов к созданию активных слоев, ячеек, батарей, схем управления и т.д. Это означает, что любое имеющееся производство батарей ЛИА можно использовать для НИА без существенных вложений в трансформацию оборудования. Основным барьером, который ограничивает промышленное производство НИА на сегодняшний день, являются активные компоненты – катод, анод и электролит. В докладе будут рассмотрены основные проблемы, с которыми сталкиваются исследователи и разработчики активных материалов, электролита и ячеек НИА.

Работы выполнены при поддержке гранта РФФИ 17-73-30006.

\*автор для переписки: [drozhzhin@hotmail.com](mailto:drozhzhin@hotmail.com) (О.А. Дрожжин) Химический факультет МГУ



## Высокоэнергоемкие электродные материалы для натрий-ионных аккумуляторов

С.С. Федотов<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Сколковский институт науки и технологий (Сколтех), Большой бульвар, 30, с.1, г. Москва, 121205, Россия



Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) являются экономически эффективной альтернативой традиционным литий-ионным системам (ЛИА) в крупногабаритных применениях. По аналогии с ЛИА материалы положительного электрода (катода) НИА представляют собой смешанные оксиды или оксоанионные соединения. В отличие от оксидов, оксоанионные материалы демонстрируют лучшую циклируемость и термическую стабильность, а также более высокие мощностные характеристики. В то же время для оксоанионных соединений характерно широкое разнообразие кристаллических структур, что позволяет разрабатывать новые материалы с уникальными электрохимическими свойствами. Дальнейший прогресс в области оксоанионных соединений связывают с введением в структуру дополнительных анионов, например, фторид-аниона, F<sup>-</sup>, который обеспечивает более высокие окислительно-восстановительные потенциалы и расширяет возможности для кристаллохимического дизайна.

Недавно мы предложили новый ряд катодных материалов A<sub>x</sub>MP<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Y (x = 0-2; A – щелочной, M – 3d металл, Y – O, F), кристаллизующихся в уникальном структурном типе KTi<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (КТР) [1-3]. Целевые материалы были синтезированы с помощью различных методов мягкой химии, включая гидротермальный и криохимический метод. Эти материалы обладают выдающейся удельной энергией и мощностью, устойчивостью при длительном циклировании, превосходя большинство известных аналогов.

В докладе будет представлен обзор недавних исследований и деятельности нашей группы по новым фосфатам и фторидо-фосфатам переходных металлов, кристаллизующимся в структурном типе КТР, в качестве электродных материалов для НИА. Особое внимание будет уделено взаимосвязи между химическим составом и условиями синтеза, а также особенностям кристаллической структуры и электрохимическим свойствам материалов, ориентированных на практическое применение. Отдельно будут рассмотрены нетривиальные методы и стратегии неорганического синтеза, позволяющие получать новые полиморфные модификации.

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

Литература:

- [1] Antipov E. V. *et al.* // IUCrJ. – 2015. – 2. – 85.
- [2] Masquelier C. *et al.* // Chem. Rev. – 2013. – 113. – 6552.
- [3] Fedotov S. S. *et al.* // Nat. Comm. – 2020. – 11. – 1484.



## Electrochemical properties and structural transformations in O3-NaFe<sub>1-x-y</sub>Ni<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>2</sub> as cathode materials for Na-ion batteries

V.A. Shevchenko<sup>1,2,\*</sup>, O.A. Drozhzhin<sup>1,2</sup>, I. S. Glazkova<sup>1</sup>, A.V. Sobolev<sup>1</sup>,  
I.A. Presniakov<sup>1</sup>, E.V. Antipov<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Moscow State University, 119991 Moscow, Russia

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



Li-ion batteries are the most efficient technology for electrochemical energy storage. However, there are many research devoted to development of sodium-ion batteries due to large abundance and low cost of sodium compared with lithium.

O3-type NaNi<sub>1/3</sub>Fe<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> (111NFM) and related compositions are promising cathode materials for Na-ion batteries due to the high potential of Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>4+</sup>-couple and suppression of iron cations migration at desodiated state. NaFe<sub>1-x-y</sub>Ni<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>2</sub> solid solution materials can deliver 130 mAh g<sup>-1</sup> of reversible capacity in a voltage range of 2–4 V versus Na<sup>+</sup>/Na, yet it shows very smooth charge/discharge curves with no significant voltage hysteresis, which may be attributed to stable electrochemical behavior [1].

O3-NaNi<sub>1/3</sub>Fe<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> (111NFM) was synthesized by co-precipitation method followed by annealing of (Ni<sub>1/3</sub>Fe<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>)(OH)<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> precursors. Electrodes demonstrate 120–130 mAh g<sup>-1</sup> of reversible capacity (fig.1). Structural transformations during charge-discharge were studied by means of X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy in *operando* mode.

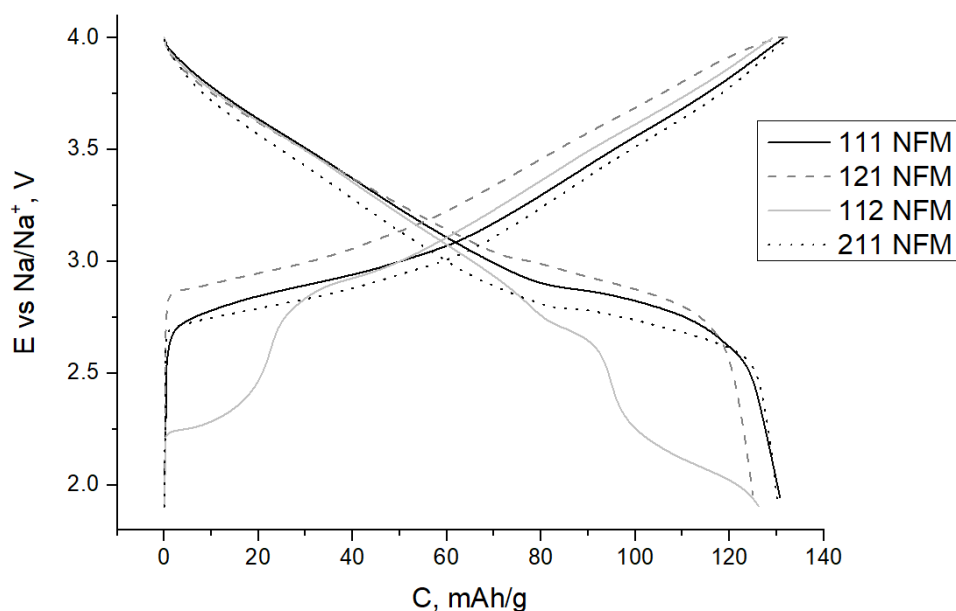


Fig.1: Charge-discharge curves of NaNi<sub>0.33</sub>Fe<sub>0.33</sub>Mn<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> (NFM111), NaNi<sub>0.25</sub>Fe<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>(NFM121), NaNi<sub>0.25</sub>Fe<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>(NFM112), NaNi<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>(NFM211) cathode materials

Литература:

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

\*автор для переписки: [Shev110195@rambler.ru](mailto:Shev110195@rambler.ru) (V.A. Shevchenko) МГУ им. Ломоносова, химический факультет



## Смешанно-анионные железо-натрийсодержащие соединения как матрицы для обратимой интеркаляции ионов щелочных металлов

А.А. Шиндров\*, Н.В. Косова

ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, г. Новосибирск, 630128, Россия



До недавнего времени одним из способов увеличения энергетических характеристик катодных материалов являлась «катионная инженерия», т.е. подбор комбинации катионов переходных металлов в структуре катодного материала, которая позволяет настраивать рабочее напряжение. Интенсивный поиск новых катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов (МИА) привел к рассмотрению соединений, в структуре которых содержится более одного аниона. Настройка рабочего напряжения в данных соединениях осуществляется за счет комбинации различных анионов в структуре, т.е. с использованием нового подхода – «анионной инженерии». Перспективными кандидатами на роль таких катодных материалов для МИА выступают смешанно-анионные натрийсодержащие соединения *d*-металлов [1], отличающиеся своей структурной устойчивостью, обеспечивающей стабильность материала при циклировании, высоким рабочим напряжением за счет индуктивного эффекта и высокой теоретической ёмкостью за счет возможной реализации многоэлектронного процесса.

В настоящей работе изучены закономерности синтез-состав-структура-свойства смешанно-анионных железо-натрийсодержащих соединений  $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$  (*P2<sub>1</sub>/m*) [2],  $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  (*R-3m*) [3] и  $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$  (*R-3c*) [4]. Соединения были получены с использованием гидротермального и реологического методов синтеза. Согласно данным гальваностатического циклирования в Na ячейке, значения их разрядных ёмкостей находятся в интервале от 70 до 100  $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ . Изучены структурные изменения в процессе циклирования. Интеркаляция  $\text{Na}^+$  в структуру  $\text{Na}_3\text{FePO}_4\text{CO}_3$  сопровождается незначительным изменением объема элементарной ячейки (1,7%), что указывает на высокую стабильность структуры при циклировании. В ходе циклирования  $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  происходит обратимое кристаллическое/аморфное превращение, а интеркаляция ионов  $\text{Na}^+$  в структуру  $\text{NaFe}_2\text{PO}_4(\text{SO}_4)_2$  в области напряжения 0,1-2,0 В приводит к его разложению. Рассматриваемые соединения являются электрохимически активными не только в Na, но и в Li ячейках. Установлено, что в процессе циклирования в Li ячейке наблюдается высокая степень  $\text{Na}^+/\text{Li}^+$  обмена (60-90%). Исследовано влияние координации Fe, соединения полиэдров и индуктивного эффекта на потенциал пары  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  в изучаемых соединениях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-33-90203).

Литература:

- [1] Senthilkumar B., Murugesan C., Sharma L., Lochab S., Barpanda P. // *Small Methods*. – 2019. – V. 3, No. 4. – P. 1800253.
- [2] Kosova N.V., Shindrov A.A. // *Ionics*. – 2019. – V. 25. – P. 5829.
- [3] Kosova N.V., Shindrov A.A., Kabanov A.A. // *Electrochim. Acta*. – 2020. – V. 359. P. 136950.
- [4] Shiva K., Singh P., Zhou W., Goodenough J.B. // *Energy Environ. Sci.* – 2016. – V. 9, Тщю 10. – P. 3103.

\* автор для переписки: [A.Shindrov@yandex.ru](mailto:A.Shindrov@yandex.ru) (А.А. Шиндров) ИХТТМ СО РАН



## Связь электрохимических свойств и фазовых превращений в катодных материалах со структурой NASICON

М.В. Захаркин<sup>1,\*</sup>, Т.И. Перфильева<sup>1</sup>, Н.С. Буряк<sup>1</sup>, О.А. Дрожжин<sup>1,2</sup>,  
Е.В. Антипов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> МГУ им. Ломоносова, Ленинские горы 1/3, г. Москва, 119991, Россия

<sup>2</sup> Сколковский институт науки и технологий, Нобеля 3, г. Москва, 143025, Россия



Одним из перспективных катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов является  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  со структурой NASICON, демонстрирующий обратимую ёмкость более 110 мАч/г на высоких токах заряда и разряда в течение десятков тысяч циклов с малой потерей ёмкости [1]. При замещении ванадия на более дешёвый марганец возрастает рабочее напряжение и удельная ёмкость. В данной работе с помощью *operando* дифракции рентгеновского излучения изучены фазовые превращения в  $\text{Na}_{3+x}\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  во время заряда-разряда при разных отсечках по напряжению.

В случае гальваностатического циклирования  $\text{Na}_{3+x}\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  в пределах потенциалов 2.5 – 3.8 В отн.  $\text{Na}/\text{Na}^+$  при заряде и разряде наблюдаются несколько областей однофазного и двухфазного механизма деинтеркаляции натрия. Согласно (Рис.) извлечение натрия из исходных  $\text{Na}_{3+x}\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  приводит к “ $\text{Na}_3\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ” по однофазному механизму. Затем натрий извлекается по двухфазной “ $\text{Na}_3\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ”– “ $\text{Na}_2\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ” реакции. Следует отметить, что около состава “ $\text{Na}_2\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ” наблюдается узкая область твёрдорастворного механизма. Дальнейшее извлечение натрия происходит через двухфазную реакцию с образованием состава “ $\text{Na}_{1+x}\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ” при заряде до 3.8 В. Обратная реакция внедрения натрия на разряде в этом случае проходит через те же области (де)интеркаляции натрия. Извлечение натрия из  $\text{Na}_{1+x}\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $0.2 \leq x \leq 1$ ) осуществляется по однофазному механизму. В случае заряда соединений  $\text{Na}_{3+x}\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $x \geq 0.4$ ) выше 3.8 В особенности двухфазных реакций сглаживаются при последующих циклах разряда-заряда [2,3]. Таким образом, частичное замещение  $\text{V}^{3+}$  на  $\text{Mn}^{2+}$  приводит к повышению энергоёмкости соединений  $\text{Na}_{3+x}\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  на 10%. Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 17-73-30006-П).

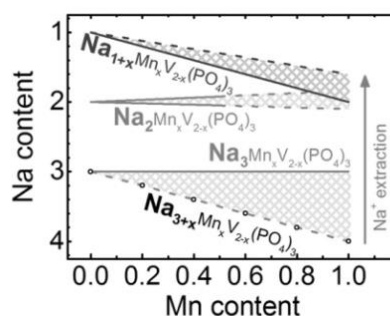


Рис.: Схематическое изображение режимов деинтеркаляции  $\text{Na}^+$  из  $\text{Na}_{3+x}\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  [3]

### Литература:

- [1] Saravanan K., Mason C. W., Rudola A., Wong K. H., Balaya P. // Adv. Energy Mater. – 2013. – 3. – 444.  
 [2] Chen F., Kovrugin V. M., David R., Mentré O., Fauth F., Chotard J.-N., Masquelier C. // Small Methods. – 2018. – 2. – 1800218.  
 [3] Zakharkin M. V., Drozhzhin O. A., Ryazantsev S. V., Chernyshov D., Kirsanova M. A., Mikheev I. V., Puzhetnov E. M., Antipov E. V., Stevenson K. J. // J. Power Sources. – 2020. – 470. – 1.

\* автор для переписки: [maksim.zakharkin@skolkovotech.ru](mailto:maksim.zakharkin@skolkovotech.ru) (М.В. Захаркин) МГУ им. Ломоносова



## Определение механизма запасаения энергии в неграфитизируемом углероде как анодном материале для металл-ионных аккумуляторов

З.В. Бобылёва<sup>1,\*</sup>, О.А. Дрожжин<sup>2,3</sup>, С.В. Рязанцев<sup>3</sup>, А.М. Алексева<sup>2</sup>,  
Г.С. Петерс<sup>4</sup>, А.М. Абакумов<sup>3</sup>, Е.В. Антипов<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Россия

<sup>2</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Россия

<sup>3</sup> Центр энергетических наук и технологий, Сколковский институт науки и технологий, 143026, г. Москва, Московская обл., Россия

<sup>4</sup> Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", 123182, г. Москва, Россия



Неграфитизируемый углерод (в англоязычной литературе “hard carbon”) является одним из самых перспективных анодных материалов для металл-ионных аккумуляторов. Данные материалы отличаются высокой емкостью (выше 250 мАч/г) и стабильным циклированием, простотой синтеза и недорогой стоимостью прекурсоров [1].

Для неграфитизируемых углеродных материалов характерна турбостратно-разупорядоченная структура, где на стыке графеноподобных слоев присутствуют закрытые микропоры со средним диаметром до 2 нм [2]. Предполагается, что такие материалы включают в себя несколько позиций для взаимодействия с ионами щелочных металлов [3]. Существует несколько моделей, которые по-разному интерпретируют процессы, происходящие в ходе зарядно-разрядного циклирования неграфитизируемого углерода [1]. Выявление особенностей взаимодействия неграфитизируемого углерода и катионов различных щелочных металлов остается актуальной научной задачей.

Механизм внедрения ионов щелочных металлов в структуру неграфитизируемого углерода был исследован с помощью *in operando* КР-спектроскопии, *in operando* порошковой дифракции, *ex situ* ЭПР-спектроскопии, *ex situ* просвечивающей электронной микроскопии и *ex situ* малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Комбинация данных методов позволила установить взаимосвязь между электрохимическими характеристиками и физическими параметрами неграфитизируемого углерода. Также было продемонстрировано, что оптимизация синтеза неграфитизируемых углеродов способствует увеличению кулоновской эффективности до 89% с удельной емкостью до 330 мАч/г в натрий-ионной полуячейке и с удельной емкостью до 480 мАч/г в литий-ионной полуячейке.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90112.

### Литература:

- [1] Saurel D. Orayech, B., Xiao, B., Carriazo, D., Li, X., & Rojo, T. From charge storage mechanism to performance: a roadmap toward high specific energy sodium - ion batteries through carbon anode optimization //Advanced Energy Materials. – 2018. – Т. 8. – №. 17. – С. 1703268.
- [2] Kubota K. Shimadzu, S., Yabuuchi, N., Tominaka, S., Shiraishi, S., Abreu-Sepulveda, M., ... & Komaba, S. Structural analysis of sucrose-derived hard carbon and correlation with the electrochemical properties for lithium, sodium, and potassium insertion //Chemistry of Materials. – 2020. – Т. 32. – №. 7. – С. 2961-2977.
- [3] Bobyleva Z. V. Drozhzhin, O. A., Dosaev, K. A., Kamiyama, A., Ryazantsev, S. V., Komaba, S., & Antipov, E. V. Unveiling pseudocapacitive behavior of hard carbon anode materials for sodium-ion batteries // Electrochimica Acta. – 2020. – Т. 354. – С. 136647.

\*автор для переписки: [zoyamostovik@gmail.com](mailto:zoyamostovik@gmail.com) (З.В. Бобылёва) ФНМ МГУ



## Zinc sulfide-reduced graphene oxide composite: green synthesis and application in Na-ion batteries

A.A. Mikhaylov<sup>1,\*</sup>, A.G. Medvedev<sup>1</sup>, I.A. Buldashov<sup>1</sup>, T.M. Fazliev<sup>1</sup>,  
E.A. Mel'nik<sup>1</sup>, T.A. Tripol'skaya<sup>1</sup>, S. Sladkevich<sup>2</sup>, V. Nikolaev<sup>2</sup>, O. Lev<sup>2</sup>,  
P.V. Prikhodchenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Leninskii Prosp 31,  
Moscow 119991, Russia

<sup>2</sup> Hebrew University of Jerusalem, Casali Ctr, Edmond J Safra Campus, IL-91904  
Jerusalem, Israel



ZnS, a low cost, non-toxic, wide bandgap semiconductor has found numerous applications in various fields mostly due to its low cost and transparency. It has also been suggested as an attractive active material for lithium and sodium rechargeable ion battery (LIB and SIB) anodes due to its high theoretical specific capacity, 962.3 mAh g<sup>-1</sup>, and 574 mAhg<sup>-1</sup> for Li and Na respectively as well as due to the large abundance of zinc ores in nature and their facile and cheap conversion to ZnS.

In present research the most promising method, from the electrochemical as well as from green chemistry processing perspective, zinc peroxide was formed from an aqueous peroxide solution with a hydrogen peroxide concentration of 1 wt%. Then, the ZnO<sub>2</sub>-GO was chemically modified by hydrogen sulfide treatment in water. Subsequent heat treatment of the isolated solid sulfidization product leads to the formation of zinc sulfide nanoparticles and the reduction of graphene oxide. The proposed method for the synthesis of the ZnS-rGO composite complies with "green chemistry" principles. It excludes toxic waste, it is associated with minimal use of organic solvents (that is used only for washing and not as a reaction solvent), and it does not require high energy expenditures since only the solids are heat treated and all other reactions are conducted at room temperature. Hydrogen peroxide waste was minimized by using a new synthesis approach that excluded the use of ammonia and concentrated hydrogen peroxide, compare to previously reported [1, 2]. In addition, the new synthesis provides a quantitative yield based on Zn and the synthesis method is easily scalable.

Despite being synthesized by green chemistry principles, the electrochemical performance of the ZnS-rGO composite anode demonstrated high specific charge capacity and very good rate performance, as well as excellent cycling stability. The specific capacity after 100 cycles at 100 mA/g was 543 mAh/g, which is the best long-term cycle rate for a ZnS based material for sodium-ion batteries to date. More generally, the ZnS-rGO anodes show lower average voltage hysteresis, higher first cycle discharging – charging efficiency compared to previously reported (LIB) conversion anodes as well as to Sn and Sb conversion anodes in marked deviation from the anticipated disadvantages of conversion anodes compared to alloying materials.

We thank the Russian Science Foundation (grant № 21-73-00224).

### References:

- [1] Wolanov Y., Prikhodchenko P.V., Medvedev A.G., Pedahzur R., Lev O. // Environ. Sci. Technol. – 2013. – 47, 15. – 8769.  
[2] Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Grishanov D.A., Sladkevich S., Xu Z.J., Sakharov K.A., Prikhodchenko P.V., Lev O. // Adv. Mater. Interfaces. – 2019. – 6, 12. – 1900368.

\*corresponding author: [mikhaylov.alex.chem@gmail.com](mailto:mikhaylov.alex.chem@gmail.com) (A.A. Mikhaylov) IGIC RAS





## Электрофизические и магнитные свойства нанотрубок допированного никелем $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , полученных гидротермальным способом

А.Б. Подгорбунский\*, Д.П. Опра, В.В. Железнов, И.А. Ткаченко,  
А.М. Зиятдинов, А.Б. Слободюк, А.А. Соколов, В.Ю. Майоров,  
В.Г. Курявый, И.М. Саповский, С.Л. Синебрюхов, С.В. Гнеденков

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690022,  
г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159



Оксидные полупроводниковые материалы имеют достаточно широкое применение. При этом большой практической значимостью характеризуются оксидные полупроводники, проявляющих ферромагнитные свойства. В данном ключе, легирование примесями остается одним из наиболее эффективных способов как улучшения электрофизических характеристик такого рода материалов, так и создания условий возникновения ферромагнетизма. Тританат натрия,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , являющийся широкозонным полупроводником (3,28 эВ согласно расчетам методом DFT), привлекает, в последнее время, внимание ввиду возможности его использования в роли твердого электролита, электродно-активного вещества для натрий-ионных аккумуляторов, потенциального ферромагнитного материала.

В настоящей работе, гидротермальным способом получены нанотрубки на основе допированного никелем (1, 3 и 5 ат.%) трититаната натрия. Исходя из данных СЭМ и СПЭМ, внешний диаметр нанотрубок лежит в пределах от 32 до 46 нм, толщина стенок составляет около 3–10 нм, длина достигает нескольких сотен нанометров. Согласно данным адсорбционных измерений, материалы обладают мезопористой структурой. Общий объем пор, в зависимости от содержания примеси никеля, оценен как 0,17–0,34 см<sup>3</sup>/г, удельная площадь поверхности составляет 85–93 м<sup>2</sup>/г. Помимо  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  моноклинной сингонии (пр. гр.  $P2_1/m$ ) в фазовый состав синтезированных продуктов входит диоксида титана в виде примеси. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, никель успешно внедряется в решетку трититаната натрия с образованием твердых растворов. Уточнение структуры по Ритвельду показало, что параметры решетки трититаната натрия зависят от концентрации никеля; для образца, содержащего 5 ат.% никеля имеет место увеличение объема элементарной ячейки  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  приблизительно на 3%. По данным оптической спектроскопии, для никель-содержащих соединений имеет место ярко выраженный батохромный эффект (красное смещение) – сдвиг края полосы поглощения в видимую область (вплоть до  $\lambda > 451$  нм). Наблюдаемое явление можно объяснить присутствием уровней Ni 3d в запрещенной зоне  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Результаты, полученные методом импедансной спектроскопии указывают на увеличение электропроводности нанотрубок  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  при допировании никелем; введение 5 ат.% допанта приводит к повышению проводимости материала в пять раз по сравнению с недопированным продуктом. Исследованы магнитные свойства, динамика катионов в полученных материалах методом ядерного магнитного резонанса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10017).

\*автор для переписки: [pab@ich.dvo.ru](mailto:pab@ich.dvo.ru) (А.Б. Подгорбунский) ИХ ДВО РАН



## Ионообменный синтез твердого электролита $\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ структуры NASICON с высокой литий-ионной проводимостью

В.И. Иваненко\*, М.В. Маслова, Р.И. Корнейков, Н.В. Жаров,  
С.В. Аксенова

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН), Академгородок, 26а, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209*



Фосфаты титана и лития структуры NASICON, обладая высокой ионной проводимостью, представляют интерес в качестве твердых электролитов и компонентов электродных материалов для создания эффективных литий-ионных химических источников тока.

Впервые с использованием в качестве прекурсора  $\alpha$ -фосфата титана состава  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , полученного из продуктов переработки сфенового концентрата, разработан новый способ синтеза апротонного электроактивного материала состава  $\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  со структурой NASICON с высокой литий-ионной проводимостью.

В основу синтеза положены процессы ионного обмена в водной среде. Замещение протонов гидрофосфатных групп  $\alpha$ -фосфата титана на ионы лития и алюминия обеспечивает образование соединения с соотношением  $\text{Li}:\text{Al}:\text{Ti}:\text{P}=1,5:0,5:1,5:3$  и высокой степенью гомогенизации компонентов. Последующая кристаллизация при 550-570°C обеспечивает получение  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ . Низкая температура кристаллизации приводит к образованию высокодисперсного монофазного порошка синтезированного материала с узким (200-300 нм) распределением по размерам частиц без их спекания и агрегации. Полученный материал обладает высокой подвижностью катионной подрешетки, что обеспечивает хорошую литий-ионную проводимость. Проводимость керамических таблеток синтезированных образцов, измеренная методом спектроскопии электрохимического импеданса, достигает  $7,8 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  при 25 °С. Ионный транспорт в материале не сопровождается фазовыми переходами. Энергия активации проводимости составляет 0,27 эВ. Высокая проводимость и малое значение энергии активации синтезированного материала позволяет использовать его в экстремальных температурных условиях при малом изменении электрохимических характеристик и обеспечить устойчивость рабочих режимов создаваемых устройств. Синтезированный фосфат титана и лития представляет интерес как перспективный материал при использовании в качестве твердого электролита при создании полностью твердотельных источников тока или компонента композитных электродных материалов с повышенной проводимостью. Ионообменный подход к синтезу таких материалов по сравнению с традиционными методами является более простым, эффективным, экологически чистым и технологически привлекательным, позволяет получать высокодисперсный монофазный порошок заданного состава при низкой температуре кристаллизации и отсутствии примесных фаз, ограничивающих проводимость материала.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках научного проекта №17-19-01522П.



## Новый катодный материал для натрий-ионных аккумуляторов $\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3$ со структурой типа NASICON

Т.И. Перфильева<sup>1,\*</sup>, А.М. Алексеева<sup>1</sup>, М.В. Захаркин<sup>1,2</sup>,  
О.А. Дрожжин<sup>1,2</sup>, Е.В. Антипов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Россия,  
г. Москва, Ленинские горы, 1 стр.3

<sup>2</sup> Сколковский институт науки и технологий, Россия, г. Москва, Инновационный  
центр Сколково, Большой бульвар, 30



Ключевая задача развития и коммерциализации технологии натрий-ионных аккумуляторов (НИА) состоит в разработке катодного материала, обладающего большой удельной емкостью и высоким рабочим напряжением. Катодный материал на основе фосфата натрия и ванадия (III),  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , со структурой типа NASICON – один из наиболее перспективных для НИА, обеспечивающий емкость, близкую к теоретической ( $117 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  при 3.4 В отн.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ ), и высокую циклическую стабильность [1]. Улучшение функциональных свойств  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  возможно путем частичного замещения ванадия на электрохимически активные и неактивные металлы [2].

Новый фосфат  $\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3$  был получен золь-гель методом с последующим двухстадийным отжигом при  $750^\circ\text{C}$  в инертной атмосфере. Структура  $\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3$  (пр. гр.  $R\bar{3}c$ ,  $Z = 6$ ,  $a = 8.8238(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 22.068(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 1488.0(2) \text{ \AA}^3$ ) определена методом Ритвельда по данным порошковой рентгеновской дифракции. Катионный состав подтвержден методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Структура  $\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3$  принадлежит к типу NASICON и представляет собой полианионный каркас, образованный октаэдрами  $[(\text{V}_{1/2}\text{Sc}_{1/2})\text{O}_6]$  и тетраэдрами  $[\text{PO}_4]$ . Замещение V/Sc приводит к увеличению объема ячейки и сопровождается делокализацией позиции Na2. Катодный материал  $\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  состоит из кристаллитов размером от 500 нм до 1 мкм, с нанесённым углеродным покрытием.

Методом циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряда-разряда в Na-ионных полужайках и в трёхэлектродных ячейках установлено, что катодный материал  $\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  обратимо (де)интеркалирует 1  $\text{Na}^+$  в диапазоне 2.5–3.8 В отн.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ . Расширение диапазона циклирования до 4.5 В приводит к деинтеркаляции 2  $\text{Na}^+$  и окислению ванадия до  $\text{V}^{5+}$ . В диапазоне потенциалов 1.0–4.5 В отн.  $\text{Na}/\text{Na}^+$  за счет трех-электронного перехода  $\text{V}^{2+} \leftrightarrow \text{V}^{5+}$  для  $\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  достигается обратимая емкость  $170 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ . С использованием метода порошковой рентгеновской дифракции проведено исследование фазовых переходов, протекающих в процессе циклирования  $\text{Na}_3\text{VSc}(\text{PO}_4)_3$ , а также структурное исследование деинтеркалированных фаз  $\text{Na}_{3-x}\text{VSc}(\text{PO}_4)_3$ .

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

[1] Saravanan K., Mason C.W., Rudola A., Wong K.H., Balaya P // Adv. Energy Mater. – 2013. – V.3. – P.444.

[2] Zakharkin M.V., Drozhzhin O.A., Ryazantsev S.V., Chernyshov. D., Kirsanov M. A., Mikheev I.V., Puzhetnov E.M., Antipov E.V., Stevenson K.J. // Journal of Power Sources – 2020. – V.470. - 228231.

\* автор для переписки: [tatjana.perf@yandex.ru](mailto:tatjana.perf@yandex.ru) (Т.И. Перфильева) МГУ им. М.В. Ломоносова

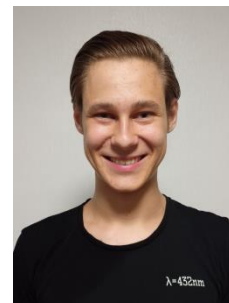


## Природа кинетической поляризации при интеркаляции натрия в структуру $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$

Н.С. Буряк<sup>1,\*</sup>, В.А. Никитина<sup>1,2</sup>, М.В. Захаркин<sup>1</sup>, Э.Е. Левин<sup>1</sup>,  
Е.В. Антипов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> МГУ им. Ломоносова, Ленинские горы 1/3, г. Москва, 119991, Россия

<sup>2</sup> Сколковский институт науки и технологий, Нобеля 3, г. Москва, 143025, Россия



Соединение состава  $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$  со структурой NASICON представляет интерес в качестве катода для натрий-ионных аккумуляторов. Материал способен кобратимой де/интеркаляции двух ионов натрия на формульную единицу в окне потенциалов 2.5 – 3.8 В отн.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ . При этом структура остаётся стабильной, и материал сохраняет ёмкость после множественных циклов заряда/разряда даже на высоких плотностях тока. Однако с повышением анодного предела потенциала в структуре материала происходит смена механизма де/интеркаляции, а также быстрая потеря ёмкости и увеличение гистерезиса потенциала при циклировании [1].

Ухудшение электрохимических характеристик коррелирует с низкими величинами рассчитанной константы скорости переноса заряда  $K_s$  и диффузии ионов натрия  $D$  (рис. 1 а,б). Их резкое изменение может быть обусловлено появлением новой аморфной фазы на потенциалах выше 3.8 В, результатом чего становится затруднение интеркаляции ионов натрия в структуру материала. Это подтверждается *ex situ* дифракционными исследованиями электродов на основе  $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$  после циклирования в различных режимах заряда-разряда (рис. в, г). Уменьшение ёмкости при циклировании с пределом анодного потенциала 4.1 В сопровождается увеличением доли натрий-недостаточной фазы в объёме материала. Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант № 17-73-30006-П).

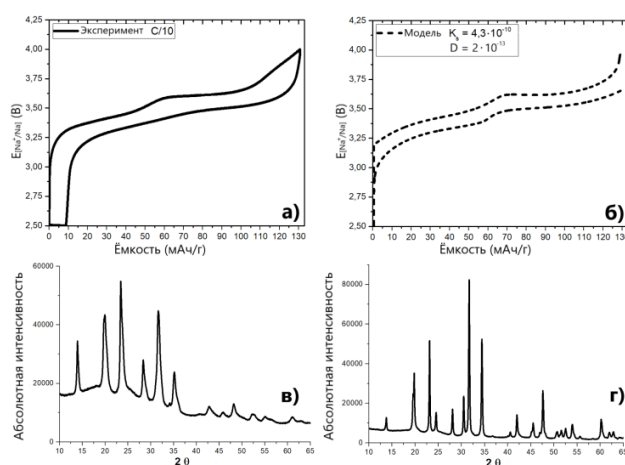


Рис.1: гальваностатические кривые: а) экспериментальная, б) модельная; дифрактограммы: в) протестированного электрода, г) исходного электрода.

### Литература:

[1] Zakharkin M. V. et. al. Enhancing  $\text{Na}^+$  Extraction Limit through High Voltage Activation of the NASICON-Type  $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$  Cathode // ACS Appl. Energy Mater. 2018. Vol. 1. P. 5842.

\* автор для переписки: [komrad.nix@yandex.ru](mailto:komrad.nix@yandex.ru) (Н.С. Буряк) МГУ им. Ломоносова



## Синтез и электрохимические свойства фосфида германия при обратимом внедрении натрия

А.М. Скундин, Д.Ю. Грызлов, О.Ю. Кудряшова, А.А. Кузьмина,  
Т.Л. Кулова

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



Германий способен образовывать соединения с фосфором состава  $\text{GeP}$ ,  $\text{GeP}_3$  и  $\text{GeP}_5$  и теоретически такие соединения могут обратимо интеркалировать натрий. В настоящей работе предложен новый способ синтеза фосфида германия и показана его способность обратимо внедрять натрий. Первоначально были синтезированы нитевидные нанокристаллы германия на подложках из титановой фольги. Далее в герметично закрывающийся контейнер помещали синтезированные образцы и порошок красного фосфора. Операцию проводили в перчаточном боксе, содержание воды и кислорода в котором не превышало 1 ppm. Далее герметично закрытый контейнер выносили из бокса и помещали в трубчатую печь, нагревали до 650 °С, а затем медленно охлаждали. Синтезированные образцы  $\text{Ge-P}$  были охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, электронно-дисперсионного анализа и рамановской спектроскопии.

Электрохимические характеристики синтезированных образцов  $\text{Ge-P}$  исследовали с помощью циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса. В качестве электролита использовали 1 М  $\text{NaClO}_4$  в смеси пропиленкарбонат–этиленкарбонат (1:1). Содержание воды в электролите, определенное методом кулонометрического титрования по Фишеру, не превышало 15 ppm. Все операции по сборке ячеек и заливке их электролитом проводили в перчаточном боксе с атмосферой аргона.

Растровая электронная микроскопия синтезированного образца фосфида германия показала, что исходные нитевидные нанокристаллы германия превращаются в наностержни длиной до 2 мкм и толщиной до 500 нм. Спектр комбинационного рассеяния света показал пики, относящиеся к  $\text{GeP}$  и  $\text{GeP}_3$ . По результатам электрохимических исследований установлено, что обратимая емкость фосфида германия при внедрении натрия составила около 500 мАч/г.

Благодарность. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-13-00160.



## Композитный материал фосфор-углерод для натрий ионных аккумуляторов

Д.Ю. Грызлов<sup>1</sup>, Ю.О. Кудряшова<sup>1</sup>, Т.Л. Кулова<sup>1</sup>, А.М. Скундин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*

Успешные разработки новых высокоэнергоемких функциональных материалов для натрий-ионных аккумуляторов позволяют уверенно рассматривать последние в качестве альтернативы литий-ионным аккумуляторам. К наиболее перспективным материалам отрицательного электрода натрий-ионного аккумулятора с точки зрения высокой емкости следует отнести фосфор, удельная теоретическая емкость которого составляет около 2596 мАч/г. Композиты фосфора с углеродом имеют большую электронную проводимость, чем чистый фосфор, что делает возможным работу композитов при повышенных плотностях тока и низких температурах. Именно поэтому такие композиты исследуются в качестве отрицательных электродов натрий-ионных аккумуляторов.

Методика синтеза композитов фосфора с углеродом включала следующие операции. Высушенные порошки фосфора и углерода помещали в герметичный перчаточный бокс, смешивали в соотношении 7:3 по массе, перетирали в агатовой ступке и помещали в герметичную капсулу из нержавеющей стали. Далее капсулу выносили из бокса, помещали в трубчатую печь и выдерживали при температуре 650–670 °С в течение трех часов. Далее печь плавно остывала до комнатной температуры в течение восьми часов.

Для определения электрохимических характеристик синтезированных образцов использовали метод хронопотенциометрии и циклической вольтамперометрии. Зарядная емкость соответствовала внедрению натрия в композит фосфора с углеродом, разрядная емкость соответствовала экстракции натрия из композита фосфора с углеродом. При определении удельных емкостей расчет проводили на массу фосфора в композите.

Исследовано электрохимическое внедрение натрия в композит фосфора с углеродом в новом низкотемпературном электролите состава 1 М NaClO<sub>4</sub> в смеси пропиленкарбонат-этиленкарбонат-пропилацетат (ПК-ЭК-ПА) (2:2:1). Вычислены энергии активации проводимости электролитов: 1 М NaClO<sub>4</sub> в смеси ПК-ЭК-ПА (2:2:1) и 1 М NaClO<sub>4</sub> в смеси ПК-ЭК (1:1), которые составили 14.31 кДж/моль 15.00 кДж/моль, соответственно. Сделан вывод, что добавление пропилацетата к смеси ПК-ЭК привело к снижению энергии активации проводимости электролита. Из данных спектроскопии электрохимического импеданса рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии натрия в композите фосфора с углеродом в диапазоне температур от +60 до -60 °С в 1 М NaClO<sub>4</sub> в смеси ПК-ЭК-ПА (2:2:1) и 1 М NaClO<sub>4</sub> в смеси ПК-ЭК (1:1). Энергия активации диффузии натрия в композите фосфора с углеродом составила около 50 кДж/моль. Установлено, что использование электролита с добавкой пропилацетата позволяет увеличить разрядную емкость композита фосфора с углеродом при температуре -50 °С с 220 до 350 мАч/г.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-03-00236.



## Влияние типа органических прекурсоров на основе сахаров на свойства неграфитизируемого углерода как анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов

М.О. Апостолова<sup>1,\*</sup>, З.В. Бобылёва<sup>1</sup>, О.А. Дрожжин<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Россия

<sup>2</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Россия

<sup>3</sup> Центр энергетических наук и технологий, Сколковский институт науки и технологий, 143026, г. Москва, Московская обл., Россия



В настоящее время термин «твердый углерод» используется для описания углеродистых материалов, не превращающихся в графит при температуре выше 3000°C. Твердый углерод является основным кандидатом на использование в качестве анода в активно разрабатываемой технологии натрий-ионных аккумуляторов. Этот материал отличается высокой емкостью, простотой синтеза и наличием большого количества прекурсоров. Как следует из литературных данных, ионы натрия способны аккумулироваться на поверхности неграфитизированного углерода, а также внедряться как в расширенное по сравнению с графитом межплоскостное расстояние, так и в закрытые микропоры материала [1].

Как правило, твердый углерод получают в ходе многоступенчатого синтеза, одним из этапов которого является карамелизация или карбонизация органического прекурсора. Основной реакцией в процессе карамелизации является дегидратация, которая ведет к образованию таких продуктов как карамелан, карамелен, карамелин [2]. Одним из вопросов, который возникает при синтезе неграфитизируемого углерода из различных прекурсоров, является влияние типа прекурсора и температурного режима первой и второй ступени синтеза на электрохимические свойства твердого углерода.

В ходе настоящей работы было исследовано влияние прекурсора и температурного режима карамелизации на электрохимические свойства твердого углерода в качестве анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов. В качестве прекурсоров были выбраны несколько типов моносахаридов: сахароза, глюкоза, фруктоза, лактоза. Состав и свойства промежуточных продуктов карамелизации были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, КР-спектроскопии, а также термogrавиметрического анализа.

Электрохимические свойства твердых углеродов были определены с помощью гальваностатического зарядно-разрядного циклирования в полуячейке с металлическим натрием. Показано, что температурный режим карамелизации, а также выбор прекурсора, во многом определяют электрохимические свойства твердого углерода.

Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ 17-73-30006.

Литература:

[1] Xinwei Dou, Ivana Hasa, Damien Saurel, Christoph Vaalma, Liming Wu, Daniel Buchholz, Dominic Bresser, Shinichi Komaba, Stefano Passerini. Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry, *Materials Today*, Elsevier, Vol. 23. - 2019 - p.87.

[2] P. P. Tomasik, M. Pakasinski, S. Wiejak. The thermal decomposition of carbohydrates. Part I. The decomposition of mono-, di-, and oligo-saccharides / *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* – 1989 – Vol. 47 – P. 203.

\*автор для переписки: [hellocolors2@gmail.com](mailto:hellocolors2@gmail.com) (М.О. Апостолова) ФНМ МГУ



## Синтез и функциональные свойства композитов на основе неграфитизируемого углерода для натрий-ионных аккумуляторов

Г.П. Лакиенко<sup>1,\*</sup>, З.В. Бобылёва<sup>1</sup>, О.А. Дрожжин<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Россия

<sup>2</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Россия

<sup>3</sup> Центр энергетических наук и технологий, Сколковский институт науки и технологий, 143026, г. Москва, Московская обл., Россия



Сегодня все больше электроэнергии вырабатывается с помощью возобновляемых источников энергии. Из-за специфики таких источников возрастает потребность в системах аккумулирования энергии (САЭ), в качестве которых могут использоваться натрий-ионные аккумуляторы (НИА), которые являются перспективной альтернативой литий-ионным аккумуляторам (ЛИА). Ключевая проблема при коммерциализации технологии состоит в поиске электродных материалов с удовлетворительными электрохимическими характеристиками. Графит, промышленно применяющийся как анодный материал в литий-ионных аккумуляторах, не подходит для НИА, так как ионы натрия практически не интеркалируются в межслоевое пространство графита. Для анодов НИА используют материалы на основе «твердого» углерода (hard carbon), в структуре которого присутствуют разупорядоченные графеноподобные слои [1].

Один из способов улучшить транспортные характеристики материала — это получение частиц маленького размера (~ 1 мкм), например, с помощью гидротермального синтеза. Другим подходом к улучшению электрохимических характеристик «твердого» углерода является создание композита на основе типов углерода с разной морфологией, например, неграфитизируемого и графитизируемого углеродов. При этом подбирая прекурсоры и варьируя массовое соотношение, можно получать материалы с различным электрохимическим поведением [2].

Для получения частиц «твердого» углерода размером ~ 1-10 мкм мы проводили карбонизацию глюкозы в гидротермальном реакторе с последующим отжигом в печи в инертной атмосфере. Композиты получали смешением в разных пропорциях «твердого» углерода и нефтяного пека, который выступал источником графитизируемого «мягкого» углерода, и последующим отжигом смеси в инертной атмосфере. При оптимизации условий синтеза удалось добиться кулоновской эффективности на первом цикле до 82% и разрядной емкости до 340 мАч/г при плотности тока  $c/10$  (25 мА/г) в натриевой полуячейке. У полученных композитов наблюдалось заметное изменение электрохимического поведения. Композит на основе «твердого» и «мягкого» углерода продемонстрировал емкость 360 мАч/г, сравнимую с графитом в ЛИА, и кулоновскую эффективность 79%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-10078).

Литература:

[1] Saurel, D., Orayech, B., Xiao, B., Carriazo, D., Li, X., & Rojo, T. // *Advanced Energy Materials*, – 2018. – Т. 8. – №. 17. – С. 1703268.

[2] Xie, F., Xu, Z., Jensen, A. C., Au, H., Lu, Y., Araullo - Peters, V., ... & Titirici, M. M. // *Advanced Functional Materials*. – 2019. – Т. 29. – №. 24. – С. 1901072.

\* автор для переписки: [bojk25@gmail.com](mailto:bojk25@gmail.com) (Г.П. Лакиенко) ФНМ МГУ





## Синтез и свойства мезопористого нанотрубчатого $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ для отрицательных электродов натрий-ионных аккумуляторов

А.И. Неумоин\*, Д.П. Опра, С.Л. Синябрюхов, А.А. Соколов,  
А.Б. Подгорбунский, В.Ю. Майоров, В.Г. Курявый, С.В. Гнеденков

*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект  
100-летия Владивостока, 159, г. Владивосток, 690022, Россия*



Натрий-ионные аккумуляторы (НИА), в последние годы, привлекают значительное внимание для использования в качестве крупногабаритных систем автономного энергоснабжения. Это обусловлено их потенциально невысокой стоимостью и наличием значительных сырьевых запасов, ведь натрий относится к одним из самых распространенных элементов на планете. Однако, для практической реализации натрий-ионных систем требуется разработка материалов для электродов НИА, способных обеспечить необходимые показатели цикличности, емкости, удельной энергии, безопасности и др.

В настоящем исследовании разработан метод получения мезопористого наноструктурированного трититаната натрия ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) с иерархической архитектурой. Материал синтезирован путем гидротермальной обработки коммерческого нанопорошка диоксида титана марки P25 в сильнощелочной среде (10 М раствор NaOH) в автоклаве при температуре 130 °С на протяжении 36 ч. Результаты электронно-микроскопических исследований показали, что полученный материал демонстрирует сложную двухуровневую архитектуру. На первом уровне иерархии материал представлен имеющими развитую поверхность частицами диаметром от одного до десяти микрон. Тогда как, углубленный анализ показывает, что эти микрочастицы состоят из элементов меньшего масштаба – ультратонких одномерных нанотрубок диаметром 6–9 нм и длиной в несколько сотен нанометров. Внутренний диаметр нанотрубок составляет 3–5 нм, толщина стенок – 3–4 нм. Данные адсорбционных измерений показали, что материал имеет мезопористую структуру с узким распределением вблизи 5–6 нм, суммарный объем пор – 0,5–0,6 см<sup>3</sup>/г. Пористость являются важными характеристиками функциональных материалов, во многом определяющими возможности и направления их практического применения. Удельная площадь поверхности продукта составила около 300 м<sup>2</sup>/г. Фазовый состав синтезированного продукта представлен  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  моноклинной сингонии (пр. гр.  $P2_1/m$ ) с примесью диоксида титана в фазе анатаза. По данным спектроскопии в УФ и видимом диапазоне спектра, материал поглощает УФ-лучи и обладает высоким коэффициентом отражения в области  $\lambda > 400$  нм, что характерно для  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ . Ширина запрещенной зоны продукта равна 3,37 эВ, что согласуется с результатами теоретических расчетов (3,28 эВ) и экспериментальных измерений (3,4–3,51 эВ). Согласно данным электрохимической импедансной спектроскопии продукт имеет достаточно высокую удельную электропроводность не менее  $4,97 \cdot 10^{-3}$  См/см. Предварительные испытания в натриевых полужелках показали, что мезопористый нанотрубчатый  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  имеет перспективные характеристики для применения в роли анода НИА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10017).

\* автор для переписки: [anton\\_neumoyn@ich.dvo.ru](mailto:anton_neumoyn@ich.dvo.ru) (А.И. Неумоин) ИХ ДВО РАН



## Изучение низкотемпературных свойств материалов и электролитов металл-ионных аккумуляторов

Д.С. Луценко<sup>1,\*</sup>, О.Д. Дрожжин<sup>1</sup>, Е.В. Антипов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Россия, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, 119991



Температурный диапазон работы большинства металл-ионных аккумуляторов находится в интервале от  $-20^{\circ}\text{C}$  до  $+60^{\circ}\text{C}$ , причем для наиболее распространенных ЛВБ оптимальным считается от  $+15^{\circ}\text{C}$  до  $+35^{\circ}\text{C}$  [1]. При этом существует потребность в металл-ионных аккумуляторах, стабильно работающих при низких температурах. На данный момент использование таких устройств при низких температурах проблематично и небезопасно из-за снижения ёмкости, увеличения сопротивления переноса заряда, снижения электропроводности электролита, снижения скорости диффузии в ж. и тв. фазах, образования дендритов.

В данной работе проводились исследования катодных материалов типа NASICON с различным содержанием марганца:  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_{3.5}\text{V}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{Na}_4\text{VMn}(\text{PO}_4)_3$ , а также  $\text{LiFePO}_4$  при температурах  $-40^{\circ}\text{C}$  ...  $+20^{\circ}\text{C}$ , а также полных ячеек с этими катодными материалами. В качестве примера (рис. 1) представлены зарядно-разрядные кривые  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  для различных температур. Последовательность была следующая - сначала измерения проводились при  $+20^{\circ}\text{C}$ , затем температура понижалась до  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $-20^{\circ}\text{C}$  и до  $-40^{\circ}\text{C}$ . После чего аналогичным образом проводились измерения при последовательном повышении температуры. Диапазон потенциалов на обратном ходе был увеличен. Видно ожидаемое заметное снижение емкости при переходе к  $-40^{\circ}\text{C}$ . Также наблюдается «path dependence».

Работа выполнена при поддержке РФФИ 17-73-30006.

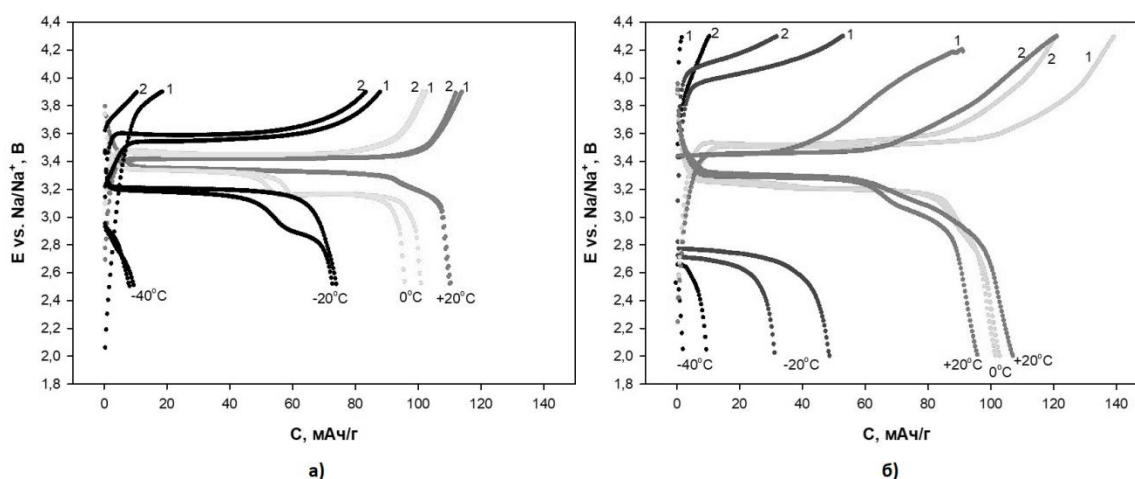


Рис. 1: Кривые заряда/разряда полуячейки с материалом катода  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  и электролитом  $\text{NaPF}_6$  в ЕС:DEC = 1:1 с 2% FEC. Режим C/5 при а) последовательном снижении температуры, б) последовательном повышении температуры.

Литература:

[1] A. Pesaran, S. Santhanagopalan, G.H. Kim / Материалы NREL «Proceedings of the 30th International Battery Seminar», March 11-14, 2013, Ft. Lauderdale, Florida.

\* автор для переписки: [lutsenkods161@yandex.ru](mailto:lutsenkods161@yandex.ru) (Д.С. Луценко) Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

**СЕКЦИЯ 3.**  
**ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ**  
**И ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**





## Полимерные электролиты на основе литиевой формы мембраны Нафион

О.В. Бушкова<sup>1,2\*</sup>, Е.А. Сангинов<sup>2</sup>, А.С. Истомина<sup>1</sup>, Р.Р. Каюмов<sup>2</sup>,  
О.Г. Резницких<sup>1</sup>, Т.В. Ярославцева<sup>1</sup>, Л.В. Шмыглёва<sup>2</sup>, Е.Ю. Евщик<sup>2</sup>,  
Ю.А. Добровольский<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН, 620108, г. Екатеринбург,  
ул. Первомайская, 91

<sup>2</sup> Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл.,  
г. Черноголовка, проспект академика Семёнова, 1



К числу наиболее известных полиэлектролитов, нашедших широкое практическое применение в низкотемпературных топливных элементах, сенсорах, ванадиевых редокс-батареях, ионисторах и электроорганических синтезах относятся перфторированные сульфокатионитные мембраны Нафион («DuPont») и их аналоги (Flemion (Asahi Glass), Fumapem (Dow Chemical, 3M, FuMA-Tech), Aquivion (Solvay) и др.). Такие материалы довольно легко переводятся посредством реакций ионного обмена из своей исходной кислотной формы в солевые с различными катионами (в т.ч., Li<sup>+</sup>), не теряя при этом прочности, термической и химической устойчивости. Поскольку анионные группы –CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> ковалентно связаны с макромолекулой, то подвижными носителями заряда в материалах этого типа являются только противоионы (катионы). Для получения полимерных электролитов с высокой металл-ионной проводимостью солевые формы перфторированных сульфокатионитных мембран пластифицируют различными диполярными апротонными растворителями (ДАР). Выбор пластификатора играет определяющую роль в формировании транспортных характеристик мембран и их физико-химических и механических свойств. В докладе проанализированы описанные в литературе подходы к выбору пластификатора для литиевой формы мембраны Нафион и представлены результаты собственных исследований в этом направлении. Показано, что интересный для практики комплекс свойств (высокая литий-ионная проводимость, широкий интервал рабочих температур, широкий диапазон электрохимической устойчивости, ничтожно малый вклад электронной проводимости) может быть сформирован при использовании труднолетучих органических растворителей, даже если эти растворители имеют температуру плавления выше комнатной. Это решает проблему безопасности электролита, хотя такие материалы и не относятся к системам типа «solvent-free». Имеющиеся экспериментальные данные указывают на отсутствие прямых аналогий между структурной организацией протонированной мембраны Нафион, насыщенной водой, и литиевой формой, пластифицированной ДАР. В зависимости от природы пластификатора, в мембране, которой изначально присуще микрофазное разделение, формируются различные типы структур. Соответственно, в таких материалах реализуются и разные механизмы ионного переноса. Фундаментальные исследования фазовых равновесий, релаксационных переходов, микро- и макроструктурной организации перфторированных сульфокатионитных мембран являются основой для оптимизации целевых свойств таких материалов.

Работа выполнена в соответствии с госзаданиями ИХТТ УрО РАН (тема № АААА-А19-119102990044-6), ИПХФ РАН (тема № АААА-А19-119061890019-5) и частично при поддержке РФФ (грант № 18-19-00014).

\*автор для переписки: [ovbushkova@rambler.ru](mailto:ovbushkova@rambler.ru) (О.В. Бушкова) ИХТТ УрО РАН



## База данных ионных проводников Battery Materials Database

Е.А. Морхова<sup>1,2,3\*</sup>, А.А. Кабанов<sup>2,3</sup>, Н.А. Кабанова<sup>2</sup>, В.А. Блатов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, ул. Московское шоссе 34, г. Самара, Россия, 443086

<sup>2</sup> Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, г. Самара, Россия, 443100

<sup>3</sup> ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе 18, г. Новосибирск, Россия, 630090



Battery Materials Database (<https://batterymaterials.info>) – база данных неорганических ионных проводников, содержащая информацию о кристаллических структурах, физических и геометрических параметрах, характеризующих ионную проводимость в твёрдых телах.

Принадлежность к ионным проводникам кристаллических структур из Battery Materials Database установлена на основе анализа литературных данных (статей, патентов, книг), а также спрогнозирована авторами в рамках теоретического подхода. Исходные кристаллоструктурные данные для базы Battery Materials Database взяты из базы данных неорганических кристаллов ICSD. На текущий момент Battery Materials Database содержит информацию о 1690 кристаллических структурах с ионной проводимостью, со следующими типами рабочих ионов:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ . Количество структур распределено следующим образом: 349  $\text{Li}^+$ -проводники, 493  $\text{Na}^+$ -проводники, 366  $\text{K}^+$ -проводники, 37  $\text{Ag}^+$ -проводники, 103  $\text{Mg}^{2+}$ -проводники, 146  $\text{Ca}^{2+}$ -проводники, 80  $\text{Sr}^{2+}$ -проводники, 109  $\text{Zn}^{2+}$ -проводники, 7  $\text{Al}^{3+}$ -проводники. 994 структур являются теоретически предсказанными ионными проводниками [1-4], а 696 описаны в литературе в качестве твёрдых электролитов и катодных материалов. Реализован функционал поиска ионных проводников по химическому составу, по количеству элементов в формуле и/или по свойству «катод-твёрдый электролит». База данных Battery Materials Database реализована в виде mysql базы данных общим размером 300 Кб.

Работа выполняется при поддержке грантов РФФ 19-73-10026 и РФФИ 20-33-90018.



Рис. 1: QR-код для перехода на сайт базы данных.

### Литература:

[1] Meutzner F.; Minchgesang W.; Kabanova N. A.; Zschornak M.; Leisegang T.; Blatov V. A.; Meyer D. C.; Zhu, L.; Fleiter T. // Chem. Eur. J. - 2015, 21. - 16601.

[2] Eremin R. A.; Kabanova N. A.; Morkhova Y. A.; Golov A. A.; Blatov V. A. // Solid State Ionics. - 2018, 326. - 188.

[3] Morkhova E. A.; Kabanov A. A.; Blatov V. A. // Russ. J. Electrochem. - 2019, 55 (8). - 762.

[4] Morkhova E.A., Rothenberger M., Leisegang T., Adams S., Blatov V.A.; Kabanov A.A. // to be published in The Journal of Physical Chemistry C. -2021.



## Modeling ionic conductivities and activation energies in garnet-structured electrolytes: composition, disorder and processing influence

Natalia Kireeva<sup>1,\*</sup>, Vladislav S. Pervov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, 31, Leninsky prospect, 119071, Moscow, Russian Federation*

<sup>2</sup> *Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, 31, Leninsky prospect, 119071, Moscow, Russian Federation*



All-solid-state batteries (ASSBs) are the objects of increased research interest as a one of the most prospective electrochemical energy storage technologies [1-5]. Among the materials of solid-state electrolytes, oxides of garnet-type are the objects of the high research interest due to the number of the attractive characteristics such as the competitive ionic transport characteristics, wide electrochemical window, stability with Li and its alloys, the transference number close to unity, and the negligible values of the electronic conductivity [6-9].

In this study, the role of the composition, disorder and the processing of the compounds is considered. The objects of the given study, garnet-structured solid electrolytes, adopt the structure of the highest group of symmetry. We consider the group of symmetry of the solid electrolyte material as one of the most important criteria for assessing the potential for enhancing the ion transport properties. It is shown that, in a case of the high symmetry garnet-type oxides, the entropy factor resulted in the ion transport enhancement. Based on the experimental data available, one can infer that the dopants of Li sites (cation A) and the dopants of octahedrally coordinated sites  $48g$ ,  $96h$  of cation C of the garnet structure described by the formula  $A_xB_3C_2O_{12}$  may accomplish the different functions and, hence, the co-doping strategy is required: the former ones are responsible for Li ion re-distribution between the sites forming the 3D Li-ion conductivity paths while the latter ones are responsible for the size of the diffusion channel. The joint analysis of the Li-ion conductivity, activation energy and lattice constant values showed the highly probable kinetic limitations of Li-ion transport exist that may be neglected through the cation substitution whereas the impact of the In, Te, Hf, W and Mo substituents are not completely understood due to the conflict of enhanced conductivity values with high activation energy values.

The predictive Machine Learning (ML) models have been developed involving different types of descriptors and methods that include Bayesian optimization [10], regression and chemography [11] techniques. The synthesis data have been used as the descriptor parameters, the impact of the synthesis route for the final materials functional properties is discussed.

Acknowledgements: authors acknowledge RFBR (Project № 17-03-00835) for the support.

### References:

- [1] Bachman, J. C.; Muy, S.; Grimaud, A.; Chang, H.-H.; Pour, N.; Lux, S. F.; Paschos, O.; Maglia, F.; Lupart, S.; Lamp, P.; Giordano, L.; Shao-Horn, Y. // *Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction*. Chem. Rev.-2016.- 116- 140
- [2] Fan, L.; Wei, S.; Li, S.; Li, Q.; Lu, Y. // *Recent Progress of the Solid-State Electrolytes for High-Energy Metal-Based Batteries*. Adv. Energy Mater. -2018.- 8- 1702657.
- [3] Kerman, K.; Luntz, A.; Viswanathan, V.; Chiang, Y.-M.; Chen, Z. *Practical Challenges Hindering the Development of Solid State Li Ion Batteries*. // J. Electrochem. Soc.- 2017.- 164- A1731.
- [4] Yaroslavtsev, A. B. *Solid electrolytes: main prospects of research and development*. // Rus. Chem. Rev.- 2016.- 85.- 1255.



- [5] Sun, C.; Liu, J.; Gong, Y.; Wilkinson, D. P.; Zhang, J. Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries. // *Nano Energy*.- 2017.- 33.- 363.
- [6] Thangadurai, V.; Kaack, H.; Weppner, W. J. F. Novel Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ). // *JACS*.- 2003.- 86.- 437.
- [7] Thangadurai, V.; Weppner, W. Effect of sintering on the ionic conductivity of garnet- related structure  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  and In- and K-doped  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ .// *J. Solid State Chem.*- 2006.- 179.- 974.
- [8] Murugan, R.; Thangadurai, V.; Weppner, W. Effect of lithium ion content on the lithium ion conductivity of the garnet-like structure  $\text{Li}_{5+x}\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{11.5+0.5x}$  ( $x = 0-2$ ). // *Appl. Phys. A*.- 2008.- 91.- 615.
- [9] Murugan, R.; Thangadurai, V.; Weppner, W. Fast Lithium Ion Conduction in Garnet- Type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007.- 46.- 7778.
- [10] Shakhriari, B.; Swersky, K.; Wang, Z; Adams, R.P.; de Freitas, N. Taking the Human Out of the Loop: A Review of Bayesian Optimization. // *Proc IEEE*.-2016.-104,1-148.
- [11] L. Maaten, Stochastic Triplet Embedding. // *Proceedings of the IEEE International Workshop on Machine Learning for Signal Processing*.- Sept., 23–26, 2012, Santander, Spain.





## Теоретическое и экспериментальное исследование ионной проводимости в системе $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$

А.А. Кабанов<sup>1,2\*</sup>, Е.А. Ильина<sup>3</sup>, К.С. Охотников

<sup>1</sup> Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, г. Самара, Россия, 443100

<sup>2</sup> ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе 18, г. Новосибирск, Россия, 630090

<sup>3</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ул. Академическая 20, г. Екатеринбург, Россия, 62013



В данной работе исследованы твердые электролиты в системе  $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$  с  $x = 0 - 2.0$ . Соединения были синтезированы золь-гель методом, а также исследованы теоретически в рамках теории функционала электронной плотности. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, соединения с  $x > 0$  имеют кубическую модификацию с пространственной группой Ia-3d. Установлено, что состав  $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$  имеет максимальные значения литий-ионной проводимости в исследуемой системе -  $1,4 \cdot 10^{-4}$  См/см при 25 °С. Моделирование с помощью теории функциональной плотности подтверждает, что умеренное допирование Ta является наиболее подходящим для увеличения диффузии Li.

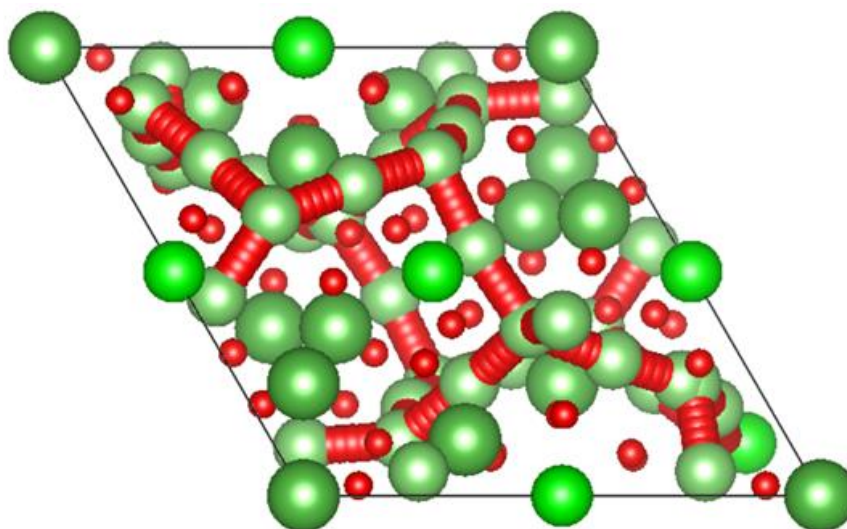


Рис. 1: Карта диффузии ионов лития в исходной кубической фазе  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . Вероятные пути миграции лития отмечены красным.

Работа выполняется при поддержке гранта РФФ 19-73-10026.

Литература:

[1] Kabanov, A.A., Morkhova, Y.A. and Kabanova, N.A., 2020. PATHFINDER toolkit for analysis of ion migration pathways in solids. In Информационные технологии и нанотехнологии (ИТНТ-2020) (pp. 861-863).



## Состав и свойства электролитных систем на основе сольватных комплексов литиевых солей с сульфоланом

А.А. Саввина\*, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, 450054, г. Уфа, пр. Октября, 69



Сольватные комплексы литиевых солей с апротонными диполярными растворителями, находящиеся в жидкофазном состоянии при комнатной температуре, рассматриваются как перспективные электролитные системы для энергоёмких накопителей электрической энергии [1]. Такие электролитные системы получили название сольватные ионные жидкости. В отличие от растворов литиевых солей, они обладают более высокой электрохимической устойчивостью, что позволяет их использовать в аккумуляторах с положительными электродами на основе высокопотенциальных активных материалов.

В системе «растворитель–соль» возможно существование сольватных комплексов различного состава и строения. Поскольку состав и строение сольватных комплексов определяют их физико-химические и электрохимические свойства, для синтеза электролитов с набором желаемых свойств важно знание состава сольватов и условий их образования. Удобным методом оценки состава сольватных комплексов, существование которых возможно в системах «растворитель–соль», является метод гравиметрии, основанный на регистрации изменения массы раствора соли при длительном испарении растворителя при нормальном давлении или вакуумировании.

В работе представлены результаты исследований состава сольватных комплексов литиевых солей с сульфоланом методом автоматизированной вакуумной гравиметрии. Установлено, что в зависимости от температуры в системе «сульфолан-соль» могут существовать сольватные комплексы различного состава (табл.).

Таблица. Состав сольватных комплексов литиевых солей с сульфоланом

Электролит	Температура, °С	Сольватное число (n) в сольватных комплексах соль - сульфолан (LiA·nSL)
1M LiSO <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> в сульфолане	40	4 → 1
	50	4 → 1
	60	4 → 2 → 1
	70	4 → 3 → 1
1M LiClO <sub>4</sub> в сульфолане	40	4 → 3
	50	2
	60	2
	70	2
1M LiN(SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> в сульфолане	40	3
	50	3
	60	2
	70	2

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме №АААА-А20-120012090022-1 и гранта РФФ, проект №21-43-00006.

Литература:

[1] Yamada Y. and Yamada A. // Journal of The Electrochemical Society. – 2015. – V. 162, I. 14. – P. A2406. DOI: 10.1149/2.0041514jes.

\*автор для переписки: [asavvina@gmail.com](mailto:asavvina@gmail.com) (А.А. Саввина) УФИХ УФИЦ РАН



## Сольватные ионные жидкости на основе сульфолана – перспективные электролиты для литиевых и литий-ионных аккумуляторов

Л.В. Шеина\*, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, 450054, г. Уфа, пр. Октября, 69



Высокая анодная устойчивость сульфолана определяет перспективность его использования в электролитных системах для литиевых и литий-ионных аккумуляторов. Сульфолановые растворы литиевых солей обладают умеренной электропроводностью и широким окном электрохимической устойчивости и предложены в качестве электролитов для литий-серных аккумуляторов [1]. В качестве электролитов для энергоёмких электрохимических накопителей энергии большой интерес представляют сольватные комплексы литиевых солей с апротонными диполярными растворителями (АДР), которые получили название *сольватные ионные жидкости* [2]. Из-за отсутствия свободного растворителя сольватные ионные жидкости обладают низкой летучестью, широким температурным диапазоном жидкофазного состояния и широким окном электрохимической устойчивости. Недостатками таких электролитных систем являются низкая электропроводность и высокая вязкость.

В работе изучено влияние мольного соотношения растворитель - соль (n) на физико-химические свойства (рис., табл.) высококонцентрированных растворов перхлората лития в сульфолане в широком температурном диапазоне и взаимодействие сульфолановых сольватных комплексов литиевых солей с АДР различной природы.

Таблица. Энергии активации электропроводности ( $\chi$ ) и вязкого течения ( $\eta$ ) электролитных систем  $\text{LiClO}_4$  в сульфолане

$E_{\text{акт}} \pm 0.05$ , кДж/моль	n = 3.3	n = 4.0	n = 9.9
$E_{\text{акт}} (\chi)$	29.7	24.2	17.6
$E_{\text{акт}} (\eta)$	-	34.7	23.6

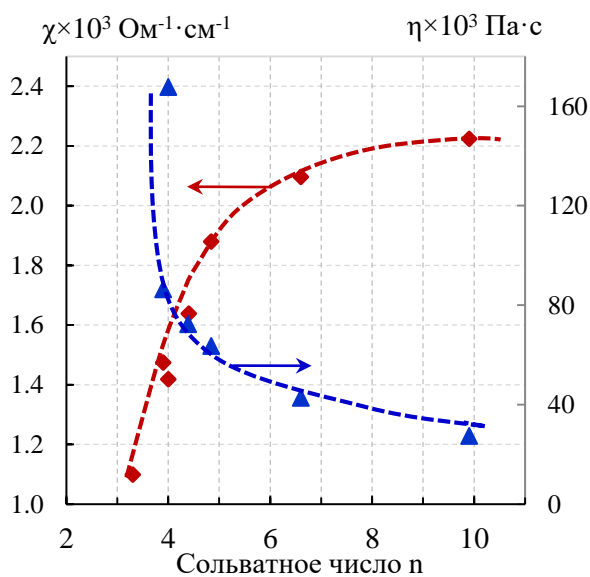


Рис.: Изотермы (30 °С) удельной электропроводности и динамической вязкости высококонцентрированных растворов  $\text{LiClO}_4$  в сульфолане.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме №АААА-А20-120012090022-1.

Литература:

- [1] Karaseva, E.V., Kuzmina, E.V., Kolosnitsyn, D.V., Shakirova, N.V., Sheina, L.V., Kolosnitsyn, V.S. The mechanism of effect of support salt concentration in electrolyte on performance of lithium-sulfur cells, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 296, no. 10, p. 1102. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.11.019.
- [2] K. Dokko, D. Watanabe, Y. Ugata and all. Direct Evidence for Li Ion Hopping Conduction in Highly Concentrated Sulfolane-Based Liquid Electrolytes // *J. Phys. Chem. B*. 2018. V. 122. No. 47. P. 10736-10745.

\* автор для переписки: sheina.l.v@gmail.com (Л.В. Шеина) УФИХ УФИЦ РАН



## Фазовые равновесия и литий-ионная проводимость в системе Нафион-Li<sup>+</sup> – этиленкарбонат

А.С. Истомина<sup>1,\*</sup>, О.Г. Резницких<sup>1</sup>, С.Д. Чернюк<sup>1</sup>, Р.Р. Каюмов<sup>2</sup>,  
Л.В. Шмыглёва<sup>2</sup>, Ю.А. Добровольский<sup>2</sup>, О.В. Бушкова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии твёрдого тела УрО РАН, 620108, г. Екатеринбург,  
ул. Первомайская, 91

<sup>2</sup> Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл.,  
г. Черноголовка, проспект академика Семёнова, 1



Создание новых полимерных электролитов с улучшенными транспортными характеристиками, повышенной безопасностью и хорошими механическими свойствами является необходимым условием для перехода к следующему поколению химических источников тока (ХИТ). С этой точки зрения, большой интерес представляют солевые формы коммерчески доступной перфторированной сульфокатионной мембраны Нафион и её аналогов, пластифицированные диполярными апротонными растворителями (ДАР). Такие плёнки, обладающие униполярной проводимостью по катиону металла, могут одновременно служить электролитом и сепаратором. Использование в качестве пластификаторов высококипящих растворителей с низким давлением паров позволяет решить крайне актуальную проблему безопасности.

В литературе описано довольно большое количество электролитов на основе нафионоподобных полимеров, насыщенных индивидуальными ДАР, а также их двойными и тройными смесями. При этом успешную апробацию в электрохимических ячейках, моделирующих литий-ионный или литий-серный аккумулятор прошли лишь мембраны в форме литиевых солей, пластифицированные пропиленкарбонатом (РС) или смесью РС с этиленкарбонатом (ЕС). Кроме того, была показана работоспособность прототипов натрий-ионного и натрий-серного аккумуляторов с полимерным электролитом на основе натриевой формы мембраны Нафион, также пластифицированной смесью ЕС/РС. Однако использование РС ограничивает проводимость мембран величиной  $\sim 10^{-5}$  См см вблизи комнатной температуры, тогда как обладающие на порядок более высокими значениями электропроводности плёнки, пластифицированные ЕС, применимы только в интервале температур выше 30 °С из-за фазового разделения в системе. Отсюда следует, что вопрос фазовых равновесий в системах нафионоподобный полимер – пластификатор является ключевым при практическом использовании таких материалов в ХИТ. При всей важности подобных сведений, нам не удалось найти в литературе ни одной фазовой диаграммы даже для наиболее изученных систем на основе литированной формы мембраны Нафион.

В данной работе комплексом физико-химических методов изучены фазовые и релаксационные переходы в системе литиевая форма мембраны Нафион – этиленкарбонат в диапазоне составов  $\omega_2=0-1$  и определена область составов, в которой не происходит кристаллизации ЕС ниже его температуры плавления (36-38 °С). Построена температурная зависимость равновесной степени набухания; определена максимальная температура насыщения, равная 140 °С. Для составов, в которых не происходит кристаллизации ЕС (область гомогенности системы) построена температурная зависимость проводимости и установлены границы рабочего интервала температур.

\*автор для переписки: [istomina@ihim.uran.ru](mailto:istomina@ihim.uran.ru) (А.С. Истомина) ИХТТ УрО РАН



## Литированная форма Нафиона, пластифицированная в растворах солей лития, в качестве электролита литий-ионного аккумулятора

Е.Ю. Евщик\*, Р.З. Файзуллин, А.В. Корчун, В.Г. Колмаков,  
Ю.А. Добровольский

ИПХФ РАН, Россия, Московская область, г. Черноголовка, проспект академика  
Семенова, 1



В современных литий-ионных аккумуляторах (ЛИА) повсеместно используются жидкие электролиты. Это сопряжено с многими рисками, такими как возможная утечка электролита и газообразование, которое может повлечь к разгерметизации аккумулятора и дальнейшему воспламенению. Также, при использовании жидких электролитов есть необходимость механически разделять положительный и отрицательный электроды, для чего используется сепаратор. В качестве альтернативы жидким электролитам предлагается использование полимерных электролитов. Они обладают механической прочностью, проводимостью по ионам лития, сопоставимую с жидкими электролитами, а также они выступают в роли сепаратора в аккумуляторе.

Однако использование мембран, пластифицированных в чистых растворителях затруднено тем, что такие мембраны обладают сравнительно низкой проводимостью по ионам лития. Решить данную проблему можно введением проводящих добавок – солей лития таких как перхлорат лития, тетрафтороборат лития и дифтороксалатоборат лития (LiDFOB).

В данной работе были литированы и затем пластифицированы мембраны Нафион в растворах пропиленкарбоната с добавлением  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiDFOB}$ ,  $\text{LiClO}_4$ . Методом ИК-спектроскопии было подтверждено внедрение солей лития в мембрану. В ходе исследования процессов набухания было установлено, что введение боратов улучшает механические свойства и термостабильность мембраны, что позволяет использовать их при более высоких температурах. Мембраны, пластифицированные в растворе перхлората лития, при повышенных температурах становятся хрупкими и непригодны для использования в качестве электролита.

В ходе исследования зависимости стационарного тока от потенциала была исследована электрохимическая стабильность мембран. Показано, что все образцы обладают устойчивостью от 4.5 В и выше. Также была изучена электропроводность мембран в зависимости от температуры. Было показано, что образцы, литированные в растворе 1 м  $\text{LiBF}_4$  в пропиленкарбонате обладают проводимостью порядка  $10^{-4}$  См/см при  $-50^\circ\text{C}$ .

Полученные образцы мембран были исследованы в качестве электролитов в полных ячейках LTO/Li-Нафион/LFP. В ходе электрохимического исследования методом гальваностатического циклирования была подтверждена работоспособность систем с мембранами, пластифицированными в растворах боратов.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5.

\* автор для переписки: liza@icp.ac.ru (Е.Ю. Евщик)



## Улучшение электрохимических характеристик германиевых электродов при циклировании в электролитах с добавкой виниленакарбоната

Ю.О. Кудряшова<sup>1\*</sup>, И.М. Гаврилин<sup>1,2</sup>, Т.Л. Кулова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Ленинский пр-т д.31, к.4

<sup>2</sup> Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, 1



Наиболее яркой проблемой, характерной для анодных материалов литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов является большая необратимая емкость при использовании в составе электролита пропиленкарбоната (ПК). Одним из путей ее снижения является использование электролитов с добавкой виниленакарбоната (ВК). Установлено, что использование 1М LiClO<sub>4</sub> в смеси ПК-диметоксиэтан (ДМЭ) (7:3) с 2 мас.% ВК и 1М NaClO<sub>4</sub> в смеси этиленкарбонат (ЭК)-ПК (1:1) с 2 мас.% ВК для литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов, соответственно, приводит к снижению необратимой емкости и повышению стабильности при циклировании отрицательных электродов на основе нитевидных нанокристаллов германия (ННК Ge), синтезированных как было описано в [1].

Необратимая емкость в литийсодержащем электролите без добавки ВК составила около 1900 мАч/г, добавка 2 % ВК к электролиту привела к снижению необратимой емкости до 360 мАч/г. Кроме того, обратимая (анодная) емкость ННК Ge в электролите с добавкой ВК составила около 1500 мАч/г, а в электролите без добавок не превышала 1000 мАч/г.

Необратимая емкость на первом цикле нитевидных наноструктур германия в натрийсодержащем электролите, составила 75 и 21.5 мАч/г в электролите без добавки виниленакарбоната и с добавкой виниленакарбоната, соответственно.

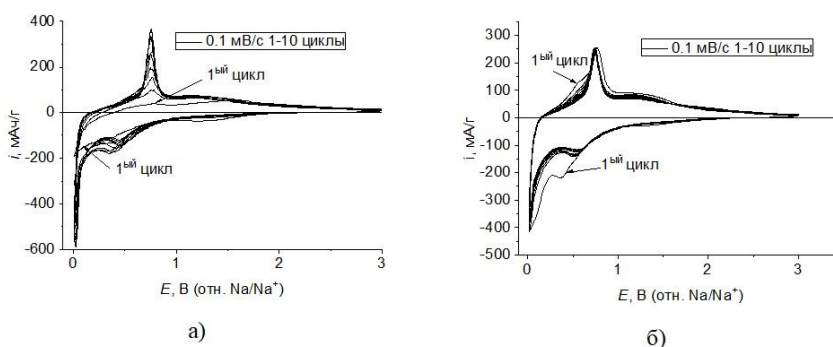


Рис. 1: Циклические вольтамперограммы нитевидных наноструктур германия в натрийсодержащем электролите без добавки (а) и с добавкой 2 % виниленакарбоната (б).

Скорость развертки потенциала и номера циклов указаны на рисунках.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 20-79-10312.

Литература:

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



## Стеклокерамические электролиты на основе системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$

С.В. Першина<sup>1,\*</sup>, М.Ю. Дзюба<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ул. Академическая, 20, г. Екатеринбург, Россия*

<sup>2</sup> *Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, Россия*



Твердые электролиты на основе  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  имеют ряд ключевых преимуществ перед другими классами оксидных проводников для создания полностью твердофазных литий-ионных аккумуляторов, которые востребованы в портативной электронике и в крупномасштабных приложениях. Однако электропроводность недопированного  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  низкая и составляет  $\sim 10^{-8}$  См/см при комнатной температуре, в то время как частичное замещение ионов  $\text{Ge}^{4+}$  на трехвалентные ионы, в частности  $\text{Al}^{3+}$ , приводит к увеличению проводимости на 3-4 порядка величины [1]. Ранее нами был получен стеклокерамический электролит состава  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  (или LAGP) путем оптимизации условий синтеза, общая проводимость которого составляет  $5.03 \cdot 10^{-4}$  См/см при 25 °С, что превышает ранее сообщенные значения для однофазной стеклокерамики аналогичного состава [2, 3]. Другим способом улучшения электрических свойств твердых электролитов семейства  $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$  может быть введение низкоплавкой добавки  $\text{V}_2\text{O}_5$  за счет снижения зернограничного сопротивления. Цель данной работы заключается в исследовании влияния  $\text{V}_2\text{O}_5$  на фазовый состав и электрические свойства стеклокерамики LAGP.

Стеклокерамика состава LAGP –  $x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $x = 0; 0,05; 0,10$  масс%) была получена путем направленной кристаллизации стекла системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5-\text{GeO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ . Стекло получали методом закаливания расплава. Шихту плавил в Pt тигле при 1250 °С, 1 ч. Отжиг образцов проводили при 500 °С, 1 ч. Затем стеклообразные электролиты кристаллизовали при 820 °С в течение 2 ч со скоростью нагрева 3 °С/мин. Согласно данным РФА, полученные стеклокерамические электролиты были однофазными и имели гексагональную структуру ( $R-3c$ ). Обнаружено, что параметры и объем элементарной ячейки увеличиваются с ростом содержания  $\text{V}_2\text{O}_5$ , что, вероятно, связано со встраиванием ионов  $\text{V}^{3+}$  в структуру NASICON. Транспортные свойства измерены импедансной спектроскопией в температурном диапазоне 20–130 °С на воздухе. Согласно полученным данным, введение 0,05 масс%  $\text{V}_2\text{O}_5$  приводит к увеличению литий-ионной проводимости до  $5,51 \cdot 10^{-4}$  См/см при 25 °С, что связано с уменьшением энергии активации проводимости.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Свердловской области в рамках научного проекта № 20-43-660015.

Литература:

- [1] Meesala Y., Jena A., Chang H., Liu R.-S. // ACS Energy Letters. – 2017. – V. 2. – P. 2734.
- [2] Kotobuki M., Hanc E., Yan B., Molenda J., Lu L. // Ceram. Int. – 2017. – V. 43. – P. 12616.
- [3] Cruz A.M., Ferreira E.B., Rodrigues A.C.M. // J. Non-Cryst. Solids. – 2009. – V. 355. – P. 2295.

\*автор для переписки: pershina@ihte.uran.ru (С.В. Першина) ИВТЭ УрО РАН



## Оптимизация границы раздела между Li анодом и $\text{Li}_{6.6}\text{Al}_{0.05}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ твердым электролитом

Е.А. Ильина<sup>1,\*</sup>, К.В. Дружинин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ул. Академическая, д. 20, г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, д. 19, г. Екатеринбург, Россия



Полностью твердофазные источники тока могут быть востребованы в различных областях жизнедеятельности человека, поскольку способны решить актуальную проблему энергосбережения и повышения энергоэффективности. В подобном источнике тока анод, катод и электролит находятся в твердом состоянии. В качестве анода в настоящее время может быть рассмотрен Li, его теоретическая ёмкость в 11 раз выше, чем у  $\text{LiC}_6$ , что даёт возможность уменьшить массу и габаритные размеры источника тока. Использование данного анода стало возможным сравнительно недавно, благодаря открытию твердого электролита с гранатоподобной структурой  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ , обладающего не только достаточно высокими значениями литий-ионной проводимости, но и устойчивостью в контакте с Li [1]. Однако низкая удельная поверхность контакта приводит к высокому поляризационному сопротивлению на электродах такого типа источника тока [2, 3]. Это, в свою очередь, ведёт не только к повышению внутреннего сопротивления источника тока и понижению токовых характеристик, но также создаёт потенциальную опасность протекания деградиационных процессов на электродах. Предположительно решить данную проблему возможно с помощью напыления металлов, либо их оксидов на твердый электролит для улучшения его смачиваемости металлическим литием при изготовлении полностью твердофазного источника тока.

В ходе исследования использовали твердый электролит  $\text{Li}_{6.6}\text{Al}_{0.05}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ , обладающий высокими значениями литий-ионной проводимости ( $6.3 \cdot 10^{-4}$  См/см при 25 °С) и относительной плотности (~98 % от теоретической). Методом вакуумного напыления на поверхность керамического электролита был нанесен Al с различной толщиной слоя – 5 и 150 нм. Затем была произведена сборка симметричных ячеек исследуемых образцов с металлическим литием, в том числе с твердым электролитом без напыления. Сопротивления исследуемых ячеек измерено с помощью импедансной спектроскопии при 25 °С. Установлено, что напыление буферного слоя на поверхность твердого электролита способствует снижению сопротивления симметричной ячейки с 1.5 МОм (образец без напыления) до 30 кОм (150 нм Al).

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-1382.2019.3.

### Литература:

- [1] Ramakumar S., Deviannapoorani C., Dhivya L. // Prog. Mater. Sci. – 2017. – V. 88. – P. 325.
- [2] Sun C., Liu J., Gong Y., Wilkinson D.P., Zhang J. // Nano Energy. – 2017. – V. 33. – P. 363.
- [3] Bai L., Xue W., Li Y., Liu X., Li Y., Sun J. // Ceram. Int. – 2018. – V. 44. – P. 7319.

\* автор для переписки: [ilyina@ihte.uran.ru](mailto:ilyina@ihte.uran.ru) (Е.А. Ильина) ИВТЭ УрО РАН





## Model of a polarized Pt-LiPON-Pt structure discharge through an external load in the range of low temperatures

A.S. Rudy, A.A. Mironenko, A.V. Novozhilova and Yu.S. Tortseva

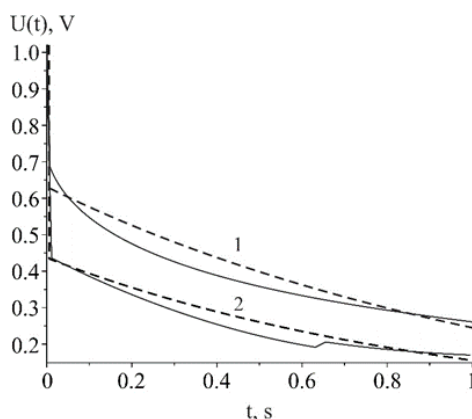
Department of Nanotechnologies in Electronics, P.G. Demidov Yaroslavl State University, Sovetskaya Street 14, Yaroslavl 150003, Russia

E-mail: rudy@uniyar.ac.ru



The results on the polarization relaxation in solid electrolyte LiPON, obtained by the method of discharge through an external load, are presented. Test cell  $\text{SiO}_2 / \text{Pt} / \text{LiPON} / \text{Pt} / \text{Ti} / \text{SiO}_2 / \text{Si}$  (the order of the layers corresponds to the direction from top to bottom) was formed by magnetron sputtering of appropriate targets. The solid electrolyte was deposited by  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  sputtering in a nitrogen flow [1]. The cell was tested on a stand for discharge characteristics measuring, described in [1]. To explain the discharge curves, an equivalent LiPON circuit and a mathematical model of polarization relaxation during discharge were proposed. By fitting the parameters of a mathematical model, the Maxwellian relaxation times of lithium ions and that of the LiPON ionic polarization relaxation were determined.

Within the framework of the proposed model, this behavior of the discharge current is explained by the contribution of the polarization current, which at low temperatures is comparable to the free charges current. Judging by the experimental curves, there is one more polarization mechanism, which is due to localized ions. This mechanism is indicated by a smooth decline in the initial section of the discharge curve at a temperature of  $-22^\circ\text{C}$ . This mechanism contribution to polarization is intermediate between free and bound charges currents. Obviously, with decreasing temperature, the contribution of the hopping conductivity to polarization decreases, as indicated by a polarization time decrease by two orders of magnitude which follow from model analysis. It is essential that with temperature decreasing the other model parameters do not undergo any changes.



**Figure 1.** Experimental (solid lines) and theoretical (dashed lines) dependences of the voltage drop across the resistor  $R_{ld} = 10 \text{ k}\Omega$  during Pt /LiPON /Pt discharge at temperatures:  $-22^\circ\text{C}$  (curve 1),  $-34^\circ\text{C}$  (curve 2)

### Acknowledgments

The reported study was funded by RFBR, project number 20-32-90112. The work was performed using the equipment of the Facilities Sharing Center “Diagnostics of Micro- and Nanostructures.”

### References

[1] Rudy A.S., Lebedev M.E., Mironenko A.A., Mazaletskii L.A., Naumov V.V., Novozhilova A.V., Fedorov I.S. and Churilov A.B. 2020 *Russian Microelectronics* **49** (5) 345–57.



## Анализ ряда трехкомпонентных взаимных систем $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Hal}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ ( $\text{Hal}^- - \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) и исследование системы $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

А.В. Харченко\*, И.К. Гаркушин, Е.М. Егорова

Самарский государственный технический университет, Самара,  
Молодогвардейская, 244; \*e-mail: anastasya.babenko2010@yandex.ru



Анализ трансформации ликвидуса является необходимой частью теоретического изучения системы, так как подобная оценка характера изменения ликвидусов в ряду однотипных систем позволяет прогнозировать характер ликвидуса неизученной системы, входящей в рассматриваемый ряд, что упрощает и ускоряет дальнейшее экспериментальное исследование данной системы. На рис. 1 представлен ряд трехкомпонентных взаимных систем  $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Hal}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  ( $\text{Hal}^- - \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ). Системы  $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Hal}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  ( $\text{Hal}^- - \text{F}^-, \text{I}^-$ ) исследованы в работе [1], система  $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  исследована в работе [2], система  $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  была изучена авторами.

Исходя из анализа трансформации ликвидуса в ранее изученных системах, в системе  $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  прогнозировалась кристаллизация трех эвтектик и одной перитектики. Рассмотрены варианты разбиения системы, термодинамические расчеты выявили стабильную диагональ –  $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-RbBr}$  ( $\Delta_r H^\circ_{298} = -68.3$  кДж,  $\Delta_r G^\circ_{298} = -57.9$  кДж). Для подтверждения разбиения исследовано химическое взаимодействие из твердой фазы гомогенизированной смеси эквивалентных количеств  $\text{LiBr}$  и  $\text{Rb}_2\text{CrO}_4$ , а также в точках конверсии систем  $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Hal}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  ( $\text{Hal}^- - \text{F}^-, \text{Cl}^-$ ), методом дериватографии. Полученные кривые ДТА нагревания и охлаждения позволили определить температуры начала реакции обмена, ликвидуса, некоторых тройных эвтектик и перитектик; в рассматриваемых температурных диапазонах потери массы не наблюдалось. Также разбиение системы подтверждено методом рентгенографии – в смеси, отвечающей точке конверсии, после реакции отмечены рефлексы, соответствующие только двум фазам – бромиду рубидия и хромату лития ( $\alpha$ -модификация).

Экспериментальное исследование системы  $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  проведено методом ДТА, выявленные низкоплавкие солевые смеси тройных эвтектик ( $245^\circ\text{C}$ ,  $373^\circ\text{C}$ ) могут служить основой для разработки электролитов для среднетемпературных химических источников тока на основе галогенидов и хроматов лития и рубидия.

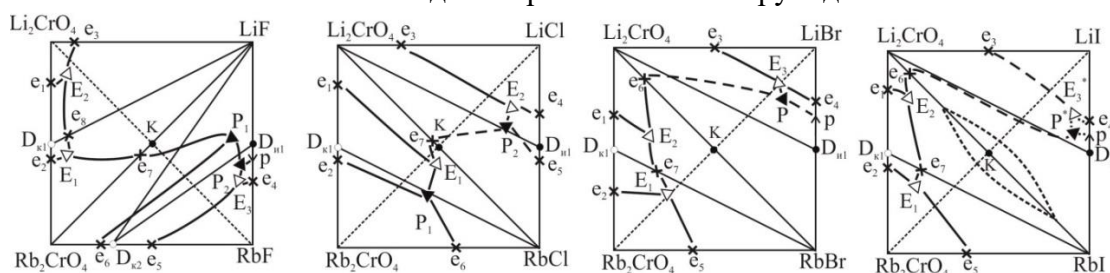


Рис. 1: Ряд трехкомпонентных взаимных систем  $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ || \text{Hal}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  ( $\text{Hal}^- - \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ )

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

Литература:

- [1] Бурчаков А.В. Моделирование фазового комплекса многокомпонентных систем с учетом хроматов и галогенидов щелочных металлов. Дис. ... канд. хим. наук. – Самара: СамГТУ, 2015. – 195 с.  
[2] Пронина А.С., Николькин В.Д., Егорова Е.М. // XX Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием), 18-20 апреля 2017 г. Нижний Новгород: ННГУ, 2017. – 420.

\*автор для переписки: [anastasya.babenko2010@yandex.ru](mailto:anastasya.babenko2010@yandex.ru) (А.В. Харченко)

**СЕКЦИЯ 4.**  
**МАТЕРИАЛЫ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ**  
**ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ И ЛИТИЙ-ИОННЫХ**  
**АККУМУЛЯТОРОВ**





## Проблемы и перспективы изготовления металлических литиевых электродов методами вакуумного осаждения

С.Э. Мочалов<sup>1,\*</sup>, А.Л. Иванов<sup>1</sup>, В.С. Колосницын<sup>1</sup>, Г.А. Иванов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, 450054, г. Уфа, пр. Октября, 69

<sup>2</sup> Sigma Lithium Ltd, D5 Culham Science Centre, Abingdon, Oxfordshire, OX14 3DB



Металлический литий, обладая наиболее низким отрицательным электродным потенциалом (-3,045 В) и высокой теоретической удельной электрохимической емкостью (3860 мА·ч/г), является наиболее перспективным активным материалом для отрицательных электродов электрохимических аккумуляторов (ЭА). Однако высокая химическая активность и склонность к образованию мелкодисперсных осадков при катодном осаждении являются фундаментальными проблемами, препятствующими его использованию в качестве отрицательных электродов ЭА. Помимо этого, практическое применение металлического лития как активного материала отрицательных электродов ЭА требует решения и технологических проблем, в частности, разработки технологии промышленного производства литиевых электродов большой площади, малой толщины (20-60 мкм) и с поверхностной емкостью, соизмеримой с поверхностной емкостью положительных электродов перспективных аккумуляторов (2-5 мА·ч/см<sup>2</sup>).

Предотвратить диспергирование и повысить кулоновскую эффективность циклирования возможно формированием 3D структуры металлического литиевого электрода и нанесением на его поверхность литий-ион проводящих барьерных слоев, препятствующих прямому взаимодействию металлического лития с компонентами электролитных систем. Наиболее перспективными методами изготовления металлических литиевых электродов, позволяющих решить большинство технологических проблем, являются вакуумные методы физического осаждения лития из паровой фазы (physical vacuum deposition (PVD)) [1]. Одним из наиболее перспективных PVD методов изготовления литиевых электродов является метод магнетронного распыления [2].

В докладе суммированы результаты исследований процессов формирования тонкослойных литиевых покрытий на 2D и 3D подложках, изготовленных из различных материалов (полимеров, металлов, углеродных волокон и трубок), влияния параметров и условий проведения процесса магнетронного распыления на морфологию образующихся литиевых осадков, методов нанесения на поверхность свежесформированного металлического лития функциональных слоев из различных материалов.

Литература:

[1] Mattox D.M. Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing: Film Formation, Adhesion, Surface Preparation and Contamination Control. - Westwood, N.J.: Noyes Publications, 1998. – 946 p.

[2] Mochalov S.E., Nurgaliev A.R., Kuzmina E.V., Ivanov A.L., Kolosnitsyn V.S. // Vacuum – 2019. – V. 168. – article ID 108816. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.108816>.

\* автор для переписки: [mochalov.sergey@googlegmail.com](mailto:mochalov.sergey@googlegmail.com) (С.Э. Мочалов) УФИХ УФИЦ РАН



## Электрохимическое поведение титаната лития, допированного галлием, в широком диапазоне потенциалов

А.А. Кузьмина<sup>1</sup>, Т.Л. Кулова<sup>1</sup>, И.А. Стенина<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31



Титанат лития, допированный галлием, синтезировали по цитратному методу. По результатам анализа рентгенограмм образцов титаната лития, допированного галлием, первоначально была предложена формула  $\text{Li}_{4+z}\text{Ti}_{5-z}\text{Ga}_z\text{O}_{12}$ , где  $z$  - степень допирования, которая, при уточнении структуры по методу Ритвельда, приобрела вид  $\text{Li}_{3.624}\text{Ti}_{4.944}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{12}$ .

Величина необратимой емкости на первом цикле для всех исследованных образцов составляла 13–16%, но уже на втором цикле кулоновская эффективность циклирования для всех образцов достигает 97%. Разрядная емкость недопированного титаната лития при плотности тока 20 мА/г составила около 155 мАч/г. Для допированного образца разрядная емкость была несколько меньше – около 147 мАч/г – поскольку галлий в отличие от титана не может участвовать в редокс-процессе.

При расширении диапазона циклирования до потенциала 0.01 В разрядная емкость как исходного титаната лития, так и допированного увеличивается и составляет при плотности тока 20 мА/г 258 и 236 мАч/г, соответственно, что составляет 83-85% от теоретического значения емкости для обоих образцов (рис. 1). Причём средняя потеря емкости после тридцати пяти циклов для недопированного образца она оказалась примерно в 8 раз больше, чем для допированного

Сравнение ЦВА допированного и недопированного титанатов лития показывает, что положение катодных пиков свидетельствует о большей обратимости допированного образца. Кроме того, разница потенциалов максимумов прямого и обратного хода для  $\text{Li}_{3.624}\text{Ti}_{4.944}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{12}$  оказывается вдвое меньше, чем для  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , что также свидетельствует о большей обратимости процесса внедрения-экстракции лития для допированного образца.

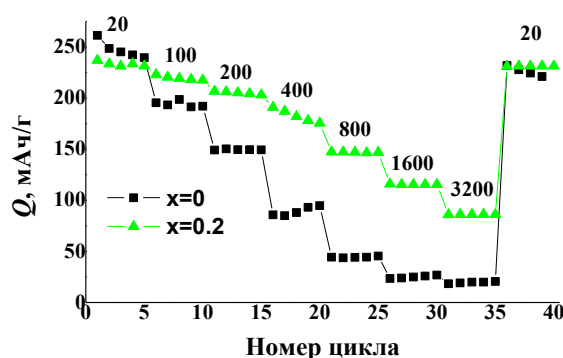


Рис. 1: Изменение разрядной емкости  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $x=0$ ) и  $\text{Li}_{3.624}\text{Ti}_{4.944}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{12}$  ( $x=0.2$ ) при различных плотностях тока.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

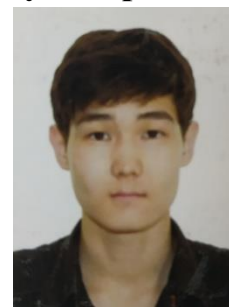


## Структурно-морфологические и электрохимические свойства $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ – нового анодного материала для литий-ионных аккумуляторов

Д.З. Цыдыпылов<sup>1,2\*</sup>, Н.В. Косова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

<sup>2</sup> Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2



В качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов широко применяется графит с удельной емкостью 372 мАч/г. Поскольку рабочий потенциал графита ниже 1 В, то в ходе циклирования он взаимодействует с электролитом, образуя слой интерфазы (solid electrolyte interphase, SEI), которая в случае высокого сопротивления приводит к ухудшению циклируемости анода. Чтобы избежать образования SEI и повысить мощностные характеристики, было предложено использовать  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  с рабочим потенциалом 1,5 В. Существенным недостатком  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  является низкая теоретическая удельная емкость (175 мАч/г). В 2011 году начались работы над  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  в качестве замены  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , который обладает рабочим потенциалом 1,64 В и теоретической удельной емкостью 387,6 мАч/г [1].

$\text{TiNb}_2\text{O}_7$  кристаллизуется в моноклинной сингонии и имеет пр. гр.  $C2/m$ .  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  характеризуется структурой кристаллографического сдвига, состоящей из  $(3 \times 3)_\infty$  блоков октаэдров  $\text{MO}_6$  ( $M = \text{Ti}, \text{Nb}$ ), соединенных вершинами и ребрами. В структуре реализуется преимущественно одномерная диффузия ионов лития по туннелям между октаэдрами. В отличие от  $\text{LiFePO}_4$ , в  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  возможна кросс-туннельная диффузия, которая ограничена плоскостями кристаллографического сдвига [2]. Плоскости кристаллографического сдвига обеспечивают стабильность структуры при интеркаляции лития.  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  является изолятором, поскольку ионы  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$  имеют  $d^0$ -конфигурацию. Валентная зона состоит из 2p-состояний кислорода. Зона проводимости состоит из d-состояний титана и ниобия, которые перекрываются по энергии [3]. При интеркаляции лития электроны занимают эти d-состояния, при этом электронная проводимость  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  возрастает на семь порядков и становится квазиметаллической [2].

Цель работы – исследовать условия твердофазного синтеза с применением механической активации, кристаллическую структуру и электрохимические свойства  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ . Фазовый состав и кристаллическую структуру исследовали методом РФА с уточнением по Ритвельду. Морфологию изучали методом СЭМ. Электрохимические свойства образцов исследовали в полуячейках с Li анодом в зависимости от номера цикла, скорости и интервала напряжения. Методом гальваностатического прерывистого титрования рассчитано изменение коэффициента диффузии лития в ходе циклирования.

Литература:

[1] Han J.-T., Huang Y.-H., Goodenough J.B. // Chem. Mater. – 2011. – V. 23. – P. 2027.

[2] Griffith K. J., Seymour I. D., Hope M. A., Butala M. M., Lamontagne L. K., Preefer M. B., Koçer C. P., Henkelman G., Morris A. J., Cliffe M. J., Dutton S. E., Grey C. P. // J. Am. Chem. Soc. – 2019. – V. 141. – P. 16706.

[3] Griffith K.J., Harada Y., Egusa S., Ribas R.M., Monteiro R.S., Von Dreele R.B., Cheetham A.K., Cava R.J., Grey C.P., Goodenough J.B. // Chem. Mater. – 2021. – V. 33. – P. 4.

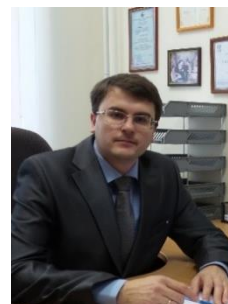
\* автор для переписки: [tsydypylovdim@gmail.com](mailto:tsydypylovdim@gmail.com) (Д.З. Цыдыпылов), ИХТТМ СО РАН



## Enhancing lithium and sodium storage properties of TiO<sub>2</sub>(B) nanobelts by doping with nickel and zinc

D.P. Opra\*, S.V. Gnedenkov, S.L. Sinebryukhov, A.V. Gerasimenko, A.M. Ziatdinov, A.A. Sokolov, A.B. Podgorbunsky, A.Yu. Ustinov, V.G. Kuryavyi, V.Yu. Mayorov, I.A. Tkachenko

*Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 690022 Vladivostok, Russia*



Up until recently, lithium-ion batteries (LIBs) were mainly used for areas that demanded moderate characteristics and soft operating standards (e.g., portable electronics, medical equipment, and power tools). At present, they are closely considered for usage in hybrid and electric vehicles, renewable energy, robotics, and standby backup power applications. On the other hand, lithium reserves in the Earth's crust are limited, and the cost of lithium-containing raw materials is growing steadily. In this way, a change to other electrochemical energy storage technologies based on abundant materials, such as sodium-ion batteries (SIBs), is expected in the near future at least for a number of areas. For further progress in both LIBs and SIBs, advanced electrode materials are required. In this way, titanium compounds based on the Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup> redox couple, including Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, MLi<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>14</sub> (M = Sr, Ba, Na), Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, NaTi<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, ATiOPO<sub>4</sub> (A = NH<sub>4</sub>, K, Na) etc. have attracted attention.

Herein, mesoporous belt-like TiO<sub>2</sub>(B) nanostructures doped with nickel (Ni/Ti atomic ratios of 0.02, 0.05, and 0.08) and zinc (Zn/Ti = 0.02 and 0.05) were synthesized hydrothermally. According to XRD, Ni-doping increases the unit cell volume of TiO<sub>2</sub>(B) by 4% (Ni/Ti = 0.05), confirming the incorporation of Ni<sup>2+</sup> ions (with an ionic radius of 0.69 Å) at the Ti<sup>4+</sup> positions (0.605 Å) with the formation of substitutional solid solution. The generation of localized Ni 3d defect states within the band gap of TiO<sub>2</sub>(B) was confirmed by UV–Vis studies, revealing that band gap energy reduces from 3.28 to 2.70 eV after Ni-doping. EPR studies revealed an oxygen deficiency for Ni-doped TiO<sub>2</sub>(B). On the other hand, due to its large ionic radius, zinc (0.74 Å) hardly entered into TiO<sub>2</sub>(B) crystal structure, nevertheless provoking a band gap narrowing effect (to 3.21 eV). The EIS technique revealed that the conductivity of nickel- and zinc-containing titanium dioxide increased to 2.24 × 10<sup>-8</sup> S·cm<sup>-1</sup> (Ni/Ti = 0.05) and 3.29 × 10<sup>-9</sup> S·cm<sup>-1</sup> (Zn/Ti = 0.02), exceeding that of the undoped sample (1.05 × 10<sup>-10</sup> S·cm<sup>-1</sup>). Among the tested samples, Ni-containing TiO<sub>2</sub>(B) nanobelts with a Ni/Ti atomic ratio of 0.05 demonstrated the best battery performance for using as anode material. In lithium cells after 100 cycles, a reversible capacity of 173 mAh·g<sup>-1</sup> was achieved for Ni-doped TiO<sub>2</sub>(B) at the current density of 50 mA·g<sup>-1</sup>, whereas unmodified and Zn-doped bronze TiO<sub>2</sub> electrodes maintained 140 and 151 mAh·g<sup>-1</sup>. Moreover, Ni-doping enhanced the rate capability of TiO<sub>2</sub>(B) nanobelts (104 mAh·g<sup>-1</sup> at the current density of 1.8 A·g<sup>-1</sup>). Concerning the operation in sodium cells, it was found that Ni-containing material exhibited improved cycling with a specific capacity of about 97 mAh·g<sup>-1</sup> after 50 cycles at the current load of 35 mA·g<sup>-1</sup>. The main factors determining the enhanced electrochemical performance of doped TiO<sub>2</sub>(B) were (i) increased electronic conductivity, (ii) improved stability of crystal lattice toward guest ion insertion/extraction, and (ii) facilitated transport of Li<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup>.

This work was supported by funding from the Russian Science Foundation (grant № 19-73-10017).

\*corresponding author: [dp.opra@ich.dvo.ru](mailto:dp.opra@ich.dvo.ru) (D.P. Opra) Institute of Chemistry FEB RAS



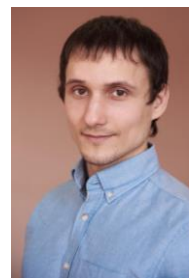


## Кремний-углеродные материалы отрицательного электрода для литий-ионных аккумуляторов

А.В. Корчун<sup>1,\*</sup>, Е.Ю. Евщик<sup>1</sup>, Ю.А. Добровольский<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> *Институт проблем химической физики Российской академии наук, 142432, Россия, Московская область, г. Черноголовка*

<sup>2</sup> *Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, 346428, Россия, Ростовская область, г. Новочеркасск*



Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) – самые перспективные вторичные химические источники тока, благодаря их рекордным значениям удельной энергоёмкости, мощности, а также малому значению саморазряда. Увеличения ёмкости ЛИА можно достичь заменой графитового отрицательного электрода (теоретическая ёмкость 372 мА·ч/г) на кремний-углеродный композит, который сочетает высокую ёмкость кремния (4200 мА·ч/г) и высокую электронную проводимость и стабильность углерода.

В данной работе были получены композиционные материалы на основе наночастиц кремния (НК) со средним размером 50 нм и восстановленного оксида графена (ВОГ). Композиты получали посредством диспергирования наночастиц кремния в водной суспензии оксида графена (ОГ), последующей лиофильной сушкой и восстановлением ОГ в ВОГ в атмосфере гидразина или термически.

Исследовано влияние способа восстановления на электрохимические характеристики материала. Для электродов без связующего установлено, что восстановление гидразином приводит к получению материала с ёмкостью более 600 мА·ч/г. Материал, восстановленный термически обладает низким значением ёмкости – 400 мА·ч/г, что сопоставимо с графитом, а также низкой стабильностью.

Проведены исследования влияния типа связующего на стабильность и ёмкость материала в ходе циклического внедрения-экстракции ионов лития. В ходе исследований были использованы два связующих: коммерческое связующее поливинилиденфторид (ПВДФ) и натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Установлено, что наиболее оптимальным связующим является КМЦ, в то время как ПВДФ не может быть использован для кремний-углеродных композитов в связи с резким снижением ёмкости электрода уже после 10 циклов заряда-разряда.

Исследовано влияние состава электролита на стабильность электрода на основе кремний-углеродных композитов. Был использован как стандартный электролит на основе коммерчески используемой соли  $\text{LiPF}_6$  в смеси линейных и циклических карбонатов, так и электролит на основе дифтороксалатобората лития ( $\text{LiDFOB}$ ) в смеси линейных и циклических карбонатов.

Полученные кремний-углеродные материалы отрицательного электрода ЛИА при использовании КМЦ в качестве связующего обладают высоким значением удельной ёмкости – 1200 мА·ч/г и выдерживают более 100 циклов заряда-разряда в полуячейках с сохранением ёмкости 100%.

### *Благодарности*

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, идентификатор проекта RFMEFI60419X0235, а также Центра компетенций НТИ при ИПХФ РАН «Технологии новых и мобильных источников энергии».

\* автор для переписки: [andrei\\_korchun@mail.ru](mailto:andrei_korchun@mail.ru) (А.В. Корчун) ИПХФ РАН



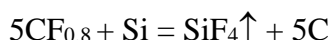
## Кремний-углеродные нанокompозиты для анодов литий-ионных аккумуляторов

А.М. Румянцев\*, А.В. Парфеньева, Е.В. Астрова, В.П. Улин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая улица, 26



Предлагается новый способ создания пористых кремний-углеродных нанокompозитов, использующий процесс восстановления монофторида углерода кремнием [1]. Реакция в смеси порошков нанокристаллического Si с CF<sub>0.8</sub> протекает в атмосфере Ar при T = 600 - 800°C (рис. 1)



При этом прореагировавшая часть кремния удаляется в виде газообразного SiF<sub>4</sub>, что позволяет одновременно с проводящим углеродным покрытием Si наночастиц (core-shell structures) получить пористый электродный материал Si/C, который может быть использован для изготовления анодов, в том числе с помощью стандартной намазной технологии [2]. Первые результаты показали достаточно высокие значения удельной емкости до 510 мАч/г при плотности тока j = 100 мА/г, которая сохранялась в течение 133 циклов (рис. 1), и еще более высокую стабильность при использовании электролита с добавкой 10% FEC.

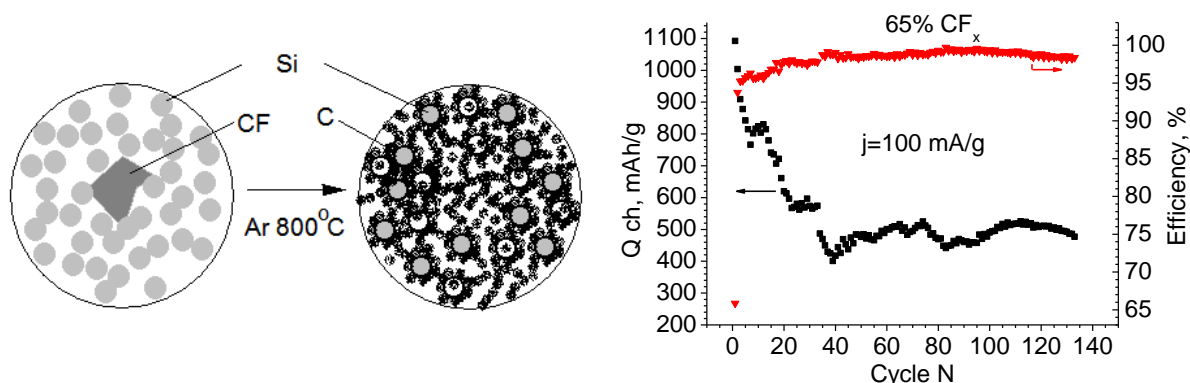


Рис.1: Слева - схема процесса карбонизации кремниевого нанопорошка. Справа - зависимость удельной емкости и эффективности от номера цикла.

### Литература

- [1] Астрова Е.В., Улин В.П., Парфеньева А.В., Воронков В.Б. // ПЖТФ. – 2019. – 45, 13. – 29.  
 [2] Astrova E.V., Ulin V.P., Parfenyeva A.V., Rumyantsev A.M., Voronkov V.B., Nashchekin A.V., Nevedomskiy V.N., Koshtyal Y.M., Tomkovich M.V. // J. Alloy. Compd. – 2020. – 826. – 154242.

\* автор для переписки: e-mail: [rumyantsev.amr@gmail.com](mailto:rumyantsev.amr@gmail.com) (А.М. Румянцев) ФТИ им. А.Ф. Иоффе



## Аноды литий-ионных аккумуляторов на основе монооксида кремния, карбонизированной фторуглеродом

Д.А. Ложкина\*, Е.В. Астрова, В.П. Улин, А.М. Румянцев,  
А.В. Парфеньева

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая улица, 26



Исследованы электрохимические характеристики ( $\Delta x$ ) композитных анодов SiO/C, полученных при отжиге монооксида кремния и фторуглерода в потоке инертного газа [1]. Особенностью использованного процесса является частичное диспропорционирование SiO на Si и SiO<sub>2</sub>, происходящее при  $T > 1000^\circ\text{C}$  и формирование вискерообразных SiC при еще более высоких температурах. Изучены концентрационная зависимость и влияние температуры карбонизации  $T = 800\text{--}1150^\circ\text{C}$  на  $\Delta x$  параметры электродов: емкость, скоростные способности, кулоновскую эффективность, сопротивление переноса заряда и коэффициент диффузии атомов лития  $D$ . Повышение  $T$  отжига до  $1050^\circ\text{C}$  приводит к увеличению разрядной емкости образцов от 450 до 790 мАч/г (рис.1а), возрастанию кулоновской эффективности первого цикла, уменьшению сопротивления переноса заряда и коэффициента диффузии Li от  $5 \cdot 10^{-16}$  до  $10^{-17}$  см<sup>2</sup>/с, который на последующих циклах возрастает на два порядка ( $D = 3.6 \cdot 10^{-15}$  см<sup>2</sup>/с). Установлена оптимальная концентрация монооксида кремния, которая способна обеспечить удельную емкость  $\sim 600\text{--}700$  мАч/г при  $j = 10$  мА/г, ее значение составило 40-50 wt% SiO. Обнаружено, что для первого литирования высокотемпературных образцов требуются очень низкие плотности тока, однако на последующих циклах электроды способны работать при более высоких значениях  $j$  (рис.1б).

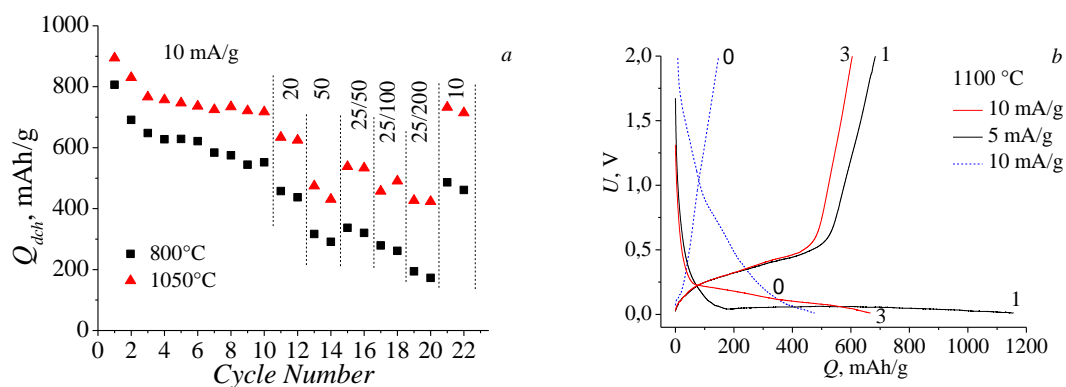


Рис. 1 Характеристики композитных анодов SiO/C с 50 wt % SiO: а) разрядная емкость образцов при различных токах заряда/разряда; б) зарядно/разрядные кривые (цикл 0 - попытка зарядить током 10 мА/г)

Литература:

[1] Е.В. Астрова, В.П. Улин, А.В. Парфеньева, А.В. Нащескин, В.Н. Неведомский, М.В. Байдакова. ФТП, 2020, **54**, 753

\* автор для переписки: [darina.lozhka94@gmail.com](mailto:darina.lozhka94@gmail.com) (Д.А. Ложкина) ФТИ им. А.Ф. Иоффе



## Нанокomпозиционные анодные материалы на основе технического углерода для литий-ионных аккумуляторов

Л.С. Полякова<sup>1\*</sup>, Д.В. Агафонов<sup>1</sup>, Ю.В. Суrowикин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт

(технический университет), г. Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 26

<sup>2</sup> Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,  
г. Омск, ул. Нефтезаводская, дом 54



В связи с постоянно растущим спросом на электромобили и промежуточные накопители для возобновляемых источников энергии все более актуальными становятся исследования, направленные на увеличения энергоемкости аккумуляторов и улучшение их эксплуатационных характеристик. Вследствие чего, поиск новых анодных материалов остается важным направлением исследований в сфере производства литий-ионных аккумуляторов.

Перспективными материалами для создания анодов ЛИА и альтернативой графиту может послужить технический углерод (ТУ) и нанокomпозиты на его основе. ТУ представляет собой дисперсные образования в виде трехмерных агрегатов [1]. Анодные материалы на основе ТУ относительно просты в получении и обладают относительно низкой себестоимостью, так как основным методом синтеза технического углерода являются высокотемпературное термоокислительное или термическое разложение углеводородов.

В данной работе исследовались электрохимические свойства некоторых нанокomпозитов на основе технического углерода с общей маркировкой ЛСП. В качестве образца сравнения был использован коммерческий графит марки МСМВ (MTI Corporation, США). Электрохимические испытания проводились в двухэлектродных ячейках с литиевым противоэлектродом. Циклические испытания проводились в гальваностатическом режиме при постоянной плотности тока 0.2 А/г в диапазоне потенциалов 0.01-3 В.

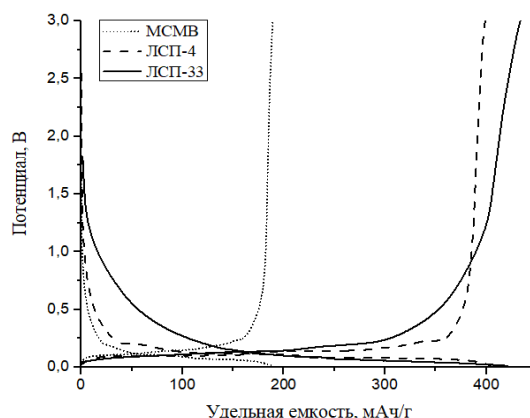


Рис.: Кривые гальваностатического циклирования материалов.

Эксперименты показали, что удельная емкость нанокomпозитов на основе технического углерода в 1.5-2 раза превышает таковую у классических анодных материалов на основе графита. Образцы с наилучшими результатами ЛСП-4 и ЛСП-33 обладает удельными емкостями 404 и 420 мАч/г, соответственно.

Литература:

[1] Суrowикин Ю.В. Технический углерод как основа функциональных нанокomпозитов с регулируемыми свойствами. - Москва: ИПХФ РАН, 2018. - 216.



## Conversion/alloying anode materials for metal-ion batteries obtained by peroxide method

P.V. Prikhodchenko<sup>1,\*</sup>, V. Lakshmi<sup>2</sup>, A.M. Glushenkov<sup>3</sup>,  
A.G. Medvedev<sup>1</sup>, A.A. Mikhaylov<sup>1</sup>, O. Lev<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Leninskii Prosp 31,  
Moscow 119991, Russia

<sup>2</sup> Institute for Frontier Materials, Deakin University, Geelong Campus at Waurin Ponds,  
VIC 3216, Australia

<sup>3</sup> Research School of Chemistry, The Australian National University, Canberra, ACT  
2601, Australia

<sup>4</sup> Hebrew University of Jerusalem, Casali Ctr, Edmond J Safra Campus, IL-91904 Jerusalem, Israel



The use of conversion materials in metal-ion batteries implies the occurrence of electrochemical processes with the formation of phases with a high content of alkali metal, which corresponds to high values of the specific capacity. However, for the subsequent development and commercialization of conversion materials as anode of metal-ion batteries, it is necessary to solve a number of problems. First, this kind of material suffers from the consequences of a reversible large volume expansion of the material during the charge-discharge cycle, which often leads to a drop in the specific electrochemical capacity during prolonged cycling. In addition, despite the high values of the theoretical capacitance, a number of kinetic and thermodynamic aspects lead to a decrease in reversible capacitance and an increase in voltage hysteresis. It is also worth noting that materials of this kind are characterized by low values of the Coulombic efficiency for the first cycle [1, 2].

In general, the question of the prospects for the use of conversion anode materials in metal-ion batteries remains controversial. Most likely, for niche applications, where it is not the cost of energy that comes to the fore, but the specific electrochemical capacity, such materials may be in demand. In addition, changes in the composition and morphology of conversion anode materials can significantly improve their electrochemical characteristics.

One of the traditional approaches to the design of conversion anode materials is the use of reduced graphene oxide as a conductive substrate material for a thin coating of nanoparticles of an electrochemically active phases. In this case, an increase in electrical conductivity, specific surface area is achieved, the speed characteristics of the electrode are improved, and the problems of material stability during prolonged cycling are solved.

The use of peroxo complexes as initial systems for the preparation of thin oxide and sulfide films seems to be a promising approach since it allows the formation of ultrathin continuous and uniform coatings on reduced graphene oxide particles with a quantitative yield [3, 4].

We thank the Russian Foundation for Basic Research (grant 18-29-19119).

### References:

- [1] Kraysberg A., Ein-Eli Y. // J Solid State Electrochem. – 2017. – 21. – 1907.
- [2] Klein F., Jache B., Bhide A., Adelhelm P. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013 –15. – 15876.
- [3] Lakshmi V., Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Zhang C., Ramireddy T., Rahman M.M., Cizek P., Golberg D., Chen Y., Lev O., Prikhodchenko P.V., Glushenkov A.M. // Mater. Chem. A. – 2020. – 8 – 11424.
- [4] Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Grishanov D.A., Edison E., Srinivasan M., Sladkevich S., Gun J., Prikhodchenko P.V., Lev O. // ACS Sustainable Chem. Eng. – 2020 – 8 – 5485.

\* corresponding author: [prikhman@gmail.com](mailto:prikhman@gmail.com) (P.V. Prikhodchenko) IGIC RAS



## Ni-based coordination polymer derived from benzenetetramine as an anode material for safe fast-charging Li-, Na- and K-ion batteries: electrochemistry and charge storage mechanisms

Roman R. Kapaev<sup>1,\*</sup>, Andriy Zhugayevych<sup>1</sup>, Keith J. Stevenson<sup>1</sup>

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



Fast-charging batteries are essential for solving the “range anxiety” issue of electric vehicles and are desirable for other applications, such as portable electronics. Unfortunately, conventional graphite anodes are unsuitable for such batteries because of the dendrite formation at low potentials. Fast charging can be enabled by using the anodes that operate at safe potentials ( $>0.5$  V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). For Li-ion batteries,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) can be applied. However, it has low specific capacity and high delithiation potential, which limits the battery energy density. For Na- and K-ion batteries, development of the anodes for reliable fast-charging batteries is still in its infancy.

An attractive anode material is **NiBTA**, a linear nickel-based coordination polymer derived from benzenetetramine (BTA). We present the first systematic study of this compound as the anode material for Li-, Na- and K-ion batteries operating in the safe potential ranges (0.5–2.0 V vs.  $\text{M}^+/\text{M}$ ,  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$  or  $\text{K}$ ). The material possesses high specific capacities (up to  $265 \text{ mA h g}^{-1}$ , which is  $\sim 1.5$  times higher than for LTO), excellent high-rate capabilities and remarkable cycling stability in all types of the batteries. This makes **NiBTA** a promising alternative for LTO that is compatible with various types of charge carriers ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ).

To study the redox reaction kinetics and the charge-discharge mechanisms, we used a combination of cyclic voltammetry, *operando* X-ray diffraction, *operando* Raman spectroscopy, UV-Vis-NIR spectroscopy and quantum chemistry calculations. With this set of advanced techniques, the work provides detailed insight into the redox chemistry of **NiBTA**. Particularly, intercalation pseudocapacitance was observed in the Na- and K-based systems for partially reduced materials. It is shown that differences in the electrochemical behavior of the material in the Li-, Na- and K-ion batteries is caused by distinct crystal structure rearrangements. On the molecular level, the charge storage mechanism was similar for all types of batteries, involving fully reversible two-electron reduction of the ligands accompanied by the bandgap increase of the polymer.

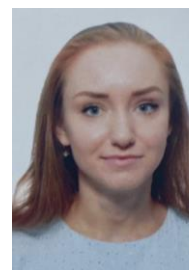
\*corresponding author: [roman.kapaev@skoltech.ru](mailto:roman.kapaev@skoltech.ru) (R. Kapaev) Skoltech



## Влияние температуры, состава и свойств электролитных систем на длительность циклирования металлического литиевого электрода

Д.А. Осипова\*, Д.В. Колосницын, А.Л. Иванов, В.С. Колосницын

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, 450054, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 69



Металлический литий является одним из наиболее перспективных материалов для отрицательного электрода энергоёмких аккумуляторов [1]. Он обладает наиболее отрицательным электродным потенциалом ( $-3,059$  В относительно стандартного водородного электрода) и наибольшей теоретической электрохимической ёмкостью ( $3,86$  А·ч/г). Основной проблемой при использовании металлического лития в качестве отрицательного электрода является то, что при катодном осаждении лития образуются мелкодисперсные осадки различной морфологии, что может привести как к образованию электрохимически «мёртвого» лития, так и к короткому межэлектродному замыканию. Диспергирование металлического лития при катодном осаждении связано с неравномерным распределением тока по поверхности электрода из-за неоднородности твёрдых электролитных плёнок (Solid Electrolyte Interface (SEI)), образующихся при взаимодействии металлического лития с компонентами электролитных систем – растворителями, анионами фоновых солей, специальными функциональными добавками и примесями.

Одним из способов увеличения длительности циклирования литиевого электрода может быть регулирование концентрационного профиля распределения ионов лития на поверхности литиевого электрода. Концентрационный профиль распределения ионов лития по поверхности электрода определяется плотностью поляризующего тока и соотношением подвижности ионов лития в электролите и плёнке поверхностного твёрдого электролита. Транспортные свойства электролитов и литий-ион проводящих плёнок на поверхности литиевого электрода определяются свойствами компонентов электролитных систем и температурой. Вследствие различия в энергиях активации литий-ионной подвижности в жидких электролитах и поверхностных плёнках увеличение температуры должно приводить к выравниванию концентрационного профиля ионов лития на поверхности литиевого электрода и тем самым к увеличению длительности циклирования литиевого электрода. Степень влияния температуры на длительность циклирования литиевого электрода будет определяться химической природой компонентов электролитных систем.

В докладе суммированы результаты исследований влияния температуры на длительность циклирования литиевого электрода в электролитных системах различного состава.

Литература:

[1] Yano A., Yoshii K., Takeuchi T., Sakaebe H. // *Electrochemistry*. – 2021, V. 89, I. 2. – P. 167.

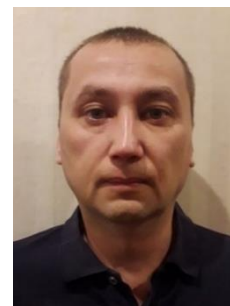
\* автор для переписки: e-mail: akimova.darya2013@yandex.ru (Д.А. Осипова) УФИХ УФИЦ РАН



## Метод определения состава осадков, образующихся при катодном осаждении металлического лития

А.Л. Иванов\*, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын

*Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, 450054, г. Уфа, пр. Октября, 69*



Металлический литий давно и заслуженно привлекает внимание в качестве активного материала отрицательного электрода энергоёмких аккумуляторов. Однако высокая химическая активность и склонность к образованию мелкодисперсных осадков при катодном осаждении не позволяет использовать металлический литиевый электрод в аккумуляторах. При катодном осаждении только часть лития образует компактные осадки, прочно сцепленные с поверхностью электрода и обладающие электрохимической активностью. Другая часть электрохимически осаждённого лития образует мелкодисперсные осадки дендритной или мшистой структуры. Часть мелкодисперсных осадков лития, теряя электрический контакт с поверхностью электрода, становятся электрохимически неактивными. Кроме того, в процессе электрохимического осаждения свежесформированный металлический литий вступает в химические взаимодействия с компонентами электролитных систем (растворителями, анионами фоновых солей, примесями, добавками и др.). В результате химического взаимодействия с компонентами электролитных систем происходит образование органических и неорганических литий содержащих соединений, приводящее к расходованию части электролита и электрохимически осажденного лития.

Таким образом при электрохимическом осаждении образуются три формы лития – электрохимически активный металлический литий (компактный и мелкодисперсный, имеющий электрический контакт с электродом), электрохимически неактивный металлический литий (преимущественно мелкодисперсный) и химически связанный литий (литий, входящий в состав неорганических и органических соединений). Литий, неспособный принимать участие в электрохимических реакциях, часто называют «мертвый» литий. Для понимания факторов, оказывающих влияние на закономерности электрохимического поведения литиевого электрода, важно знать распределение различных форм лития в катодных осадках, образующихся при длительном катодно/анодном циклировании электродов из различных материалов.

В докладе описан метод количественного определения различных форм лития в катодных осадках, образующихся в результате длительного катодно/анодного циклирования электрода из нержавеющей стали. Метод основан на измерении количества водорода, выделяющегося при взаимодействии катодных осадков с протон содержащими растворителями. Количество водорода определяется по изменению давления в барометрической ячейке (рис.). Представлены результаты анализа состава катодных осадков, образующихся на электроде из нержавеющей стали при циклировании в 1М растворах  $\text{LiClO}_4$  в сульфолане (СЛ) и пропиленкарбонате (ПК).



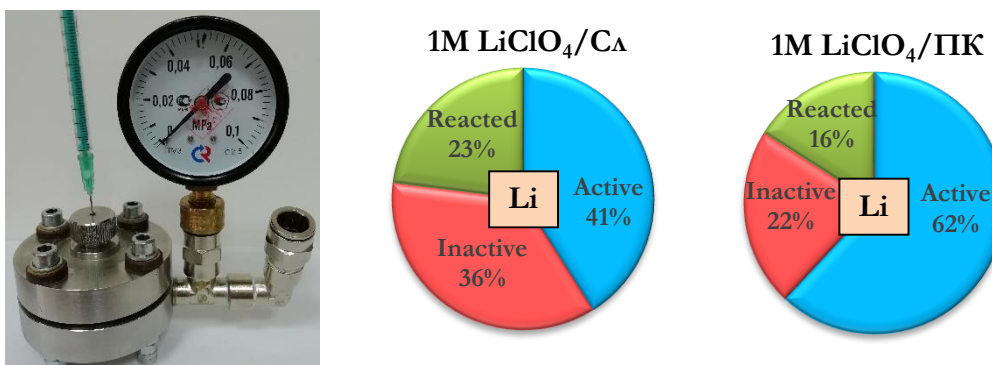


Рис.: Барометрическая ячейка и диаграммы состава катодных осадков, образовавшихся на электроде из нержавеющей стали при циклировании в 1М растворах LiClO<sub>4</sub> в сульфолане и пропиленкарбонате.

Active - электрохимически активный металлический литий  
 Inactive - электрохимически неактивный металлический литий  
 Reacted - химически связанный металлический литий

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме №АААА-А20-120012090022-1.

\* автор для переписки: [ivanov.chem@gmail.com](mailto:ivanov.chem@gmail.com) (А.Л. Иванов) УфИХ УФИЦ РАН



## Li-In сплав: получение, свойства и применение

Е.Д. Лялин<sup>1,2,\*</sup>, Е.А. Ильина<sup>1</sup>, А.А. Таланкин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ул. Академическая, д. 20, г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, д. 19, г. Екатеринбург, Россия



Полностью твердофазные источники тока могут быть востребованы в различных областях жизнедеятельности человека, поскольку способны решить актуальную проблему энергосбережения и повышения энергоэффективности. В подобном источнике тока анод, катод и электролит находятся в твёрдом состоянии. Поэтому возникает проблема, связанная с низкой удельной поверхностью контакта, приводящая к высокому поляризационному сопротивлению на электродах такого типа источника тока [1]. Это, в свою очередь, ведёт не только к повышению внутреннего сопротивления источника тока и понижению токовых характеристик, но также создаёт потенциальную опасность протекания деградиционных процессов на электродах. Предположительно решить данную проблему возможно с помощью применения сплавов на основе лития в качестве анода. Сплав Li-In обладает рядом преимуществ [2] и его использование вместо металлического Li может привести к снижению межфазного сопротивления в ячейке с перспективным твёрдым электролитом  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ .

Получение In-Li сплава с 10 и 18 ат% Li проводилось двух стадийным сплавлением Li и In при температуре 300 и 700 °С. После чего готовый расплав перемешивали и выливали на металлическую подложку. Поверхность сплава с 18 ат% лития была изучена с помощью атомно-силового микроскопа в динамическом полуконтактном режиме. Карта упругого микроотклика исследованного участка образца показывает наличие двух областей с чётко разделёнными границами. Так,  $\alpha$  фаза (твёрдый раствор 1,5 ат% Li в In) является преобладающей и характеризуется модулем упругости порядка 3,5 – 4,0 ГПа.  $\beta$  фаза представляет собой соединение, обозначаемое как LiIn и выглядит как хаотически расположенные доменные включения с размерами 0,5 – 3,0 мкм и модулем упругости 3,0 – 3,2 ГПа. Следует отметить, что  $\alpha$  и  $\beta$  фазы имеют модуль упругости ниже, чем у Li и In, следовательно, характеризуются повышенной по сравнению с исходными металлами пластичностью. Были собраны Li-In |  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  + 1 масс%  $40.2\text{Li}_2\text{O} \cdot 5.7\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 4.1\text{SiO}_2$  | Li-In симметричные ячейки и методом импедансной спектроскопии определены их сопротивления при 25 и 200 °С. Установлено, что увеличение температуры приводит к снижению общего сопротивления симметричной ячейки с 1100 до 68  $\Omega \text{ см}^2$ . Согласно данным РФА твёрдый электролит не деградирует в контакте с Li-In анодом. Таким образом, полученный Li-In сплав может быть использован в полностью-твёрдофазном источнике тока.

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

Литература:

[1] Sun C., Liu J., Gong Y., Wilkinson D.P., Zhang J. // Nano Energy. – 2017. – V. 33. – P. 363.

[2] Gu X., Dong J., Lai C. // Engineering Reports. – 2020. – V. e12339. – P. 1.

\* автор для переписки: [efim.lyalin.2013@inbox.ru](mailto:efim.lyalin.2013@inbox.ru) (Е.Д. Лялин)



## Отрицательные электроды для литий-ионных аккумуляторов. Ренессанс нефтяных коксов.

Е.В. Кузьмина\*, Н.В. Чудова, Н.В. Шакирова, Е.В. Карасева,  
В.С. Колосницын

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



Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) обладают наибольшей удельной энергией и получают все большее применение в различных областях современной техники. Однако широкое применение ЛИА сдерживается их высокой стоимостью и низкой пожаро-взрывобезопасностью. Низкая безопасность обусловлена возможностью образования при заряде ЛИА мелкодисперсных осадков металлического лития на отрицательном электроде, вызывающих короткие межэлектродные замыкания и, как следствие, разогрев и воспламенение аккумуляторов. Для снижения стоимости и повышения безопасности ЛИА необходима разработка дешевых активных материалов для отрицательных электродов ЛИА, способных к интеркаляции ионов лития при потенциалах выше потенциалов электрохимического осаждения металлического лития. Использование таких активных материалов отрицательных электродов позволит избежать проблемы образования дендритов лития и, следовательно, повысить безопасность ЛИА. В последние годы все большее внимание исследователей в качестве прекурсоров для синтеза активных материалов отрицательных электродов ЛИА привлекают продукты нефтехимической промышленности. Нами были изучены электрохимические свойства материалов, полученных термохимической модификацией нефтяного кокса. Показано, что термообработанные нефтяные коксы (НК) способны к интеркаляции лития при потенциалах выше потенциалов осаждения металлического лития и могут быть использованы в качестве активных материалов отрицательных электродов литий-ионных и литий-серных аккумуляторов (рис.).

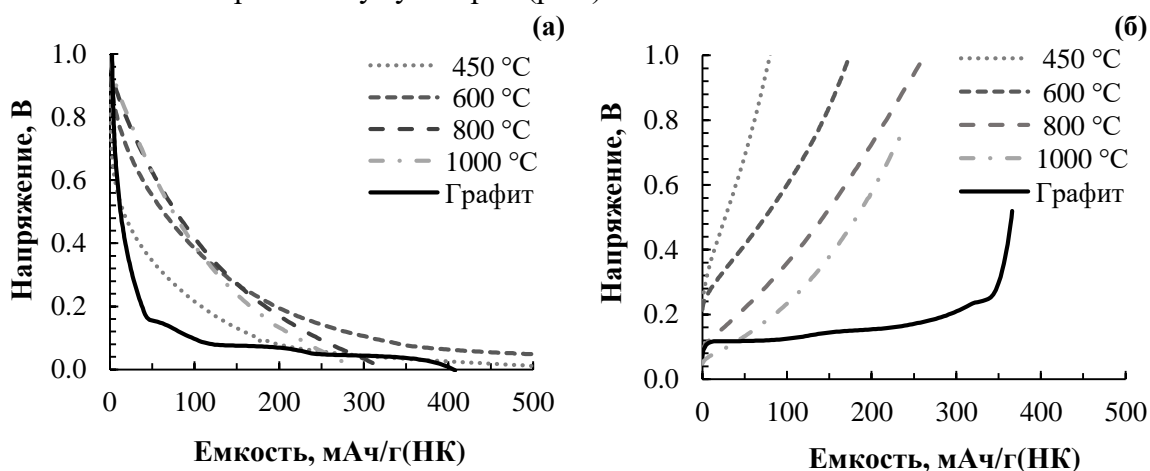


Рис.: Зарядные (а) и разрядные (б) кривые полу-ячеек Li || НК на 1 цикле.

Работа выполнена по теме № АААА-А20-120012090022-1 государственного задания.

\*автор для переписки: [kuzmina@anrb.ru](mailto:kuzmina@anrb.ru) (Е.В. Кузьмина) УФИХ УФИЦ РАН



## Структура и электрохимические свойства микротрубок диоксида титана, легированного гафнием, цирконием, азотом и фтором

А.А. Соколов\*, Д.П. Опра, С.В. Гнеденков, В.В. Железнов,  
Е.И. Войт, С.Л. Синябрюхов, А.Б. Подгорбунский, А.Ю. Устинов,  
В.Ю. Майоров, В.Г. Курявый

*Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,  
690022, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159*



Диоксид титана широко применяется в химической промышленности, например, при производстве белого пигмента, лекарственных препаратов, косметики, сенсоров, фотокатализаторов и пр. Некоторое время назад объектом внимания стало применение диоксида титана в качестве анодного материала для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), способных функционировать в режиме ускоренного заряда и в широком диапазоне температур. Однако замедленная диффузия ионов лития ( $10^{-15}$  см<sup>2</sup>/с) и низкая электропроводность ( $10^{-12}$  См/см) выступают ограничивающими факторами применения TiO<sub>2</sub> в ЛИА. Перспективным способом для улучшения характеристик TiO<sub>2</sub> является модифицирование за счет катионного и анионного замещения в узлах Ti<sup>4+</sup> и O<sup>2-</sup>.

В настоящей работе, методом темплатного золь-гель синтеза получены микротрубки на основе допированного гафнием, цирконием, и азотом и фтором диоксида титана в модификации анатаз. Согласно результатам РСА и КР-спектроскопии, введение обозначенных металлических примесей в TiO<sub>2</sub> приводит к искажению его кристаллической решетки, за счет разницы в значениях ионных радиусов Zr<sup>4+</sup> (0,72 Å), Hf<sup>4+</sup> (0,71 Å) и Ti<sup>4+</sup> (0,605 Å), и увеличению объема элементарной ячейки. По данным УФ-Вид спектроскопии допирование TiO<sub>2</sub> азотом и фтором приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны. Согласно методу ЭИС это способствует увеличению электропроводности микротрубок TiO<sub>2</sub>. Так, проводимость азот-, фтор-содержащего продукта составила  $1,7 \cdot 10^{-9}$  См/см, что на четыре порядка выше, чем в случае с недопированным TiO<sub>2</sub> ( $7,6 \cdot 10^{-13}$  См/см). Помимо того, присутствие фтора стабилизирует анатаз, сдвигая температуру фазового перехода анатаз–рутил. Электрохимические испытания полученных материалов на основе TiO<sub>2</sub> проводили в литиевых полуячейках в интервале потенциалов 1–3 В. В ходе циклирования при плотности тока 33,5 мА/г на электродах получены следующие значения удельной емкости: 60 мА·ч/г (недопированный TiO<sub>2</sub>), 155 мА·ч/г (Hf-TiO<sub>2</sub>), 140 мА·ч/г (Zr-TiO<sub>2</sub>). Для содопированного цирконием, фтором и азотом диоксида титана зафиксирована обратимая емкость на уровне 160 мА·ч/г при токовой нагрузке 335 мА/г.

Таким образом установлено, что допирование диоксида титана гафнием, цирконием, азотом и фтором оказывает благоприятное влияние на его рабочие показатели как анодного материала ЛИА. Основные причины тому следующие: 1) увеличение объема элементарной ячейки в результате введения гафния и циркония; 2) повышение проводимости и снижение доли рутила за счет модифицирования азотом и фтором.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10017).

\* автор для переписки: [alexsokol90@mail.ru](mailto:alexsokol90@mail.ru) (А.А. Соколов) ИХ ДВО РАН



## Металл координационные полимерные соединения на основе никеля и меди как перспективные анодные материалы

Г.Р. Баймуратова\*, Е.А. Комиссарова, П.А. Трошин, О.В. Ярмоленко

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка



В последнее время большой интерес представляет металл-органические координационные соединения, полученные из ариламинов и солей Ni(II) или Cu(II). Данные органические структуры содержат катионы переходных металлов, связанные с NH- и S-группами, что улучшает стабильность работы аккумуляторов. Однако эти координационные соединения мало изучены в литиевых аккумуляторах.

На первом этапе синтезированы координационные полимеры никеля (II) и меди (II) в качестве электродных материалов и собраны литиевые ячейки. Электроды из наноструктур Ni-Pol и Cu-Pol приготовлены путем смешивания с сажей и связующим поливинилиденфторидом в массовом соотношении 50:40:10, которые наносили на графитизированную алюминиевую фольгу. В качестве электролита брали смесь 1M LiTFSI в диоксолан/диметоксиэтан (2:1) и 1M LiPF<sub>6</sub> в этиленкарбонат/диметилкарбонат (1:1), так как данный состав электролита увеличивает емкость, стабильность ячейки и способствует уменьшению сопротивления на границе электрод/электролит.

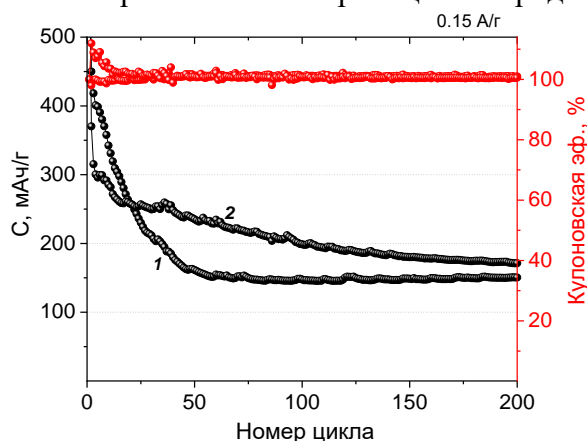


Рис.1: Зависимость разрядной ёмкости и кулоновской эффективности ячеек Li//Ni-Pol (1) и Li//Cu-Pol (2) в диапазоне 0.2-2.5В при плотности тока 0.15 А/г

Целью данного исследования было установить рабочие потенциалы и величины тока заряда-разряда электродных материалов Ni-Pol и Cu-Pol, при которых их емкости максимальны. Ресурсные испытания ячеек показали, что лучшие показатели разрядной емкости достигаются при плотности тока 0.15 А/г в диапазоне 0.2-2.5 В (рис.1). Разрядная емкость ячейки Ni-Pol//Li на первом цикле составляет 450 мАч/г, затем наблюдается стремительное падение емкости в течение 30 циклов и после она практически стабильна – 150 мАч/г. Разрядная емкость ячейки Cu-Pol//Li на третьем цикле равна 310 мАч/г и на 200 цикле она составляет – 170 мАч/г (рис.1).

Таким образом, показано, что материалы Ni-Pol и Cu-Pol в ячейках с металлическим литием лучше работают в анодной области 0.2-2.5 В.

Работа выполнена по теме гос.задания, № гос.регистрации АААА-А19-119071190044-3.

\*автор для переписки: [guzalia.rb@yandex.ru](mailto:guzalia.rb@yandex.ru) (Г.Р. Баймуратова) ИПХФ РАН



**СЕКЦИЯ 5.**  
**ПРОБЛЕМЫ БЕЗОПАСНОСТИ ЛИТИЕВЫХ**  
**И ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**







## Безопасность превыше всего: от литий-металлических аккумуляторов к литий-ионным и обратно

Д.М. Иткис<sup>1\*</sup>, А.А. Рулев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.4



Использование лития в химических источниках тока стало желанной целью еще с тех пор, как в 1913 году Льюисом был измерен потенциал литиевого электрода [1]. Показанная Виттингхэмом возможность интеркаляции  $\text{Li}^+$  в слоистые сульфиды переходных металлов [2] привела к созданию литий-металлических вторичных ХИТ, которые в 80-е годы прошлого столетия были коммерциализованы компанией Moli Energy. Их производство было быстро приостановлено из-за пожаров, которые как выяснилось, стали следствием неоднородного осаждения лития в ходе заряда литий-металлических аккумуляторов. Работы Гудэнафа и Ёшино [3,4] заложили основу для создания литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), в которых электродными материалами служили  $\text{LiCoO}_2$  и петролейный кокс, заменый позднее на графит. После коммерциализации ЛИА в 1991 году компанией Sony их удельная энергия значительно возросла – современные литий-ионные ячейки демонстрируют энергоёмкость свыше 280 Вт\*ч/кг, что и обуславливает их успех во все новых и новых областях применения. Однако, с ростом удельной энергии растет и обеспокоенность проблемами безопасного функционирования ЛИА.

Аварии, связанные с пожарами и взрывами ЛИА, часто происходят во всем мире, особенно с сотовыми телефонами, ноутбуками; существуют прецеденты с электромобилями и самолетами, некоторые из которых создали серьезную угрозу для жизни и здоровья людей и привели к многочисленным отзывам продукции со стороны производителей [5]. Недавнее возгорание на одном из блоков еще не введенного в эксплуатацию накопителя Tesla Megapack в Австралии (общая емкость 450 МВт\*ч) показало, насколько сложной может быть борьба с пожаром, вызванным ЛИА.

В докладе будут рассмотрены основные механизмы теплового разгона в литиевых и литий-ионных ХИТ и проанализирована роль материалов, которые способны понизить вероятность возгорания. Одним из основных триггеров, вызывающих тепловой разгон, является вызывающее короткие замыкания и точечный разогрев прораствание литиевых вискерсов (или т.н. «дендритов») в процессе заряда аккумуляторов. В связи с этим будут рассмотрены причины потери морфологической стабильности фронта электрокристаллизации лития и показана роль твердотельной диффузии в осаждении металла. В свете современных представлений о процессах осаждения лития будет критически обсуждены перспективы внедрения литий-металлических аккумуляторов с твердыми электролитами.

Литература:

[1] G.N. Lewis, F.G. Keyes, J. Am. Chem. Soc. 1913, 35, 340–344

[2] M.S. Whittingham, Science 1976, 192, 1126-1127

[3] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Mater. Res. Bull. 1980, 15, 783

[4] Патент 1989293, Япония (1985)

[5] X. Feng, M. Ouyang, X. Liu, L. Lu, Y. Xia, X. He, Energy Storage Mater. 2018, 10, 246–267



## Проблемы безопасности литий-ионных батарей и пути их решения

В.В. Жданов<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26



Обеспечение безопасности является одним из основных требований к накопителям электрической энергии на базе литий-ионных аккумуляторов. Переход от использования малогабаритных литий-ионных батарей с напряжением единицы или десятки вольт, состоящих из нескольких последовательно соединенных аккумуляторов, к высокоэнергоемким, высоковольтным литий-ионным батареям с напряжением сотни вольт, построенным с применением сотен или тысяч аккумуляторов, привел к существенному усложнению конструктивных и схемотехнических решений. Аварии с неясным механизмом отказа отрицательно отражаются на возможностях использования литий-ионных аккумуляторов в батареях большой энергоемкости. Наиболее опасным является тепловой разгон аккумулятора в составе батареи, когда количество тепла, выделяющееся из аккумулятора, существенно превышает количество тепла, отводящегося от его поверхности. Электролиты содержащие органические растворители, катодные материалы, выделяющие при перезаряде кислород, анодные материалы, взаимодействующие с электролитом, при повышенных температурах являются источником большого количества тепла. Ряд воздействующих факторов имеющих тепловой, электрический или механический характер (внешний источник тепла, перезаряд, переразряд, высокое напряжение, перегрузка по току при заряде и разряде, внешнее и внутреннее короткое замыкание, механический удар, механический пробой, производственные отказы, старение и др.) могут инициировать экзотермические реакции, с последующим тепловым разгоном, сопровождающимся существенным тепловыделением, разгерметизацией корпуса аккумулятора, выделением паров электролита и продуктов сгорания во внешнюю среду, задымлением, пожаром или взрывом.

В случае высоковольтных литий-ионных батарей, состоящих из большого числа аккумуляторов, выделение тепла из единичного аккумулятора при его тепловом разгоне может приводить к последовательному нагреву и тепловому разгону соседних аккумуляторов с выходом из строя всей батареи. Вероятность выхода из строя литий-ионной аккумуляторной батареи значительно снижается при использовании подходов, которые работают на уровне используемых материалов (катодные и анодные материалы, электролиты, функциональные добавки, сепарационные материалы и т.д.), единичных аккумуляторов, батарейных модулей и батареи в целом. Для повышения уровня безопасности литий-ионных батарей могут использоваться различные химические, механические, электрические или теплофизические подходы, при условии, что они способствуют выполнению любых из следующих функций: (1) уменьшение возможности возникновения опасного внешнего воздействия, (2) устранение причин опасного воздействия при их появлении, (3) повышение термостойкости аккумулятора в условиях неправильной эксплуатации, (4) уменьшение тепловыделения при тепловом разгоне, (5) предупреждение возникновения теплового разгона на ранней стадии, (6) уменьшения вероятности распространения теплового разгона на соседние аккумуляторы в батарее. При разработке новых активных материалов высокая удельная энергия и



плотность энергии, быстрый заряд и разряд, длительный срок эксплуатации обычно являются приоритетными, однако проблемы безопасности могут являться существенным препятствием для их применения в литий-ионных аккумуляторах.

В докладе рассмотрен ряд подходов к обеспечению безопасности литий-ионных накопителей электрической энергии на уровне материалов, аккумуляторов и высоковольтных батарей.



## Химия катастрофы: анализ пожароопасности литий-ионных аккумуляторов

А.И. Недолужко<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Сколковский институт науки и технологий, Большой бул., 30, стр. 1,  
Инновационный центр Сколково, г. Москва, Россия



Процессы возгорания литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) проанализированы с практической точки зрения применительно к коммерческим аккумуляторам зарубежного производства. Предпосылками к возгоранию аккумуляторов являются производственные дефекты в ЛИА, либо внешние воздействия на ЛИА за пределами диапазона нормальных условий эксплуатации. Часто возгорания происходят вследствие сочетания этих двух факторов.

Для защиты ЛИА от возгорания применяют специальные материалы (например, трехслойный сепаратор, добавки в электролит) и добавляют предохранительные устройства в конструкцию ячеек. На уровне литий-ионной аккумуляторной батареи (ЛИАБ) безопасность обеспечивается электронным устройством BMS, отключающим батарею от внешней цепи при достижении опасных условий эксплуатации. Хотя такая защита эффективно работает против перезаряда или короткого замыкания, возгорания ЛИАБ по-прежнему нередки.

В большинстве случаев возгорания ЛИА происходят в результате развития внутреннего короткого замыкания с последующим температурным разгоном. За возникновение внутреннего короткого замыкания ответственны точечные дефекты (металлическая частица в электродном слое, игловидные образования в месте приварки токосъемника), либо дендриты металлического лития, прорастающие со стороны отрицательного электрода. Защитные устройства не эффективны против внутреннего короткого замыкания, поскольку их действие сводится к отключению элемента или батареи от внешней цепи и стравливанию избыточного давления внутри ЛИА. Как правило, разогрев ЛИА становится необратимым при температуре около 150°C, в результате возгорания аккумулятор нагревается до 600-700°C, причём в области возникновения пробоя такая температура может достигаться за доли секунды. Эффективных способов тушения больших ЛИАБ не существует.

Хотя представление об «опасных» и «безопасных» электрохимических системах ЛИА широко распространено, реальный уровень безопасности ЛИА связан со множеством факторов, таких как – энергоёмкость ячейки, используемые материалы (электроды, электролит, сепаратор), наличие предохранительных устройств. Оценку последствий возможного внутреннего короткого замыкания ЛИА даёт тест на протыкание (nail penetration test), однако его практическая значимость критикуется, предложены альтернативные тесты.

Для конечного пользователя важен уровень безопасности не столько элементов ЛИА, сколько аккумуляторной батареи в сборе. Оценка безопасности ЛИАБ является сложной задачей и включает ряд дорогостоящих испытаний (например, краш-тесты). При их проведении нужно принимать во внимание разнообразные опасные факторы возгорания батареи (высокая температура, пламя, дым) по отношению к реальным условиям эксплуатации ЛИАБ (работа в помещении, присутствие людей, условия их эвакуации).

\* автор для переписки: [nedol@mail.ru](mailto:nedol@mail.ru) (А.И. Недолужко), Сколковский институт науки и технологий



## Материалы с переменным сопротивлением для повышения безопасности литий-ионных аккумуляторов

О.В. Левин<sup>1,\*</sup>, Е.В. Белецкий<sup>1</sup>, А.А. Фёдорова<sup>1</sup>, Д.В. Анищенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
198504, г. Санкт-Петербург, Университетский пр., 26



Побочные явления при перезаряде литий-ионных аккумуляторов являются серьезной проблемой с точки зрения безопасности. Несмотря на многочисленные усилия по предотвращению развития неблагоприятных процессов в условиях перезаряда с помощью систем управления батареями, химическая защита остается наиболее надежным решением. В данной работе мы описываем новый подход к защите от перезаряда литий-ионных аккумуляторов, который состоит в использовании электропроводящего полимера, изменяющего электрическую проводимость в зависимости от напряжения [1]. Слой такого полимера, нанесенный между катодным материалом на основе и токосъемником, увеличивает сопротивление электрода более чем в 20 раз, когда напряжение элемента превышает 4,2 В, действуя как химический выключатель. При перезаряде вплоть до напряжения в 5 В он обеспечивает обратимый заряд-разряд элемента без развития неблагоприятных процессов, а при перезаряде до 6 В и выше он прекращает работу элемента ещё до начала разложения электролита, уменьшая количество выделяемых газов в 4 раза по сравнению с незащищенным элементом. Электрохимические свойства и тепловой баланс защищенных ячеек 18650 и других стандартных типов были смоделированы с использованием подхода Ньюмана [2] в программе COMSOL Multiphysics, и показали масштабируемость предлагаемого подхода.

Работа выполнена при поддержке РФФ, грант № 19-19-00175.

Литература:

[1] E.V. Beletskii, A.A. Fedorova, D.A. Lukyanov, A.Y. Kalnin, V.A. Ershov, S.E. Danilov, D.V. Spiridonova, E.V. Alekseeva, O.V. Levin // *Journal of Power Sources* – 2021. – 490. – 229548.

[2] M. Doyle, J. Newman, A.S. Gozdz, C.N. Schmutz, J.M. Tarascon // *Journal of the Electrochemical Society* – 1996. – 141,1. – 1.

\*автор для переписки: e-mail [o.levin@spbu.ru](mailto:o.levin@spbu.ru) (О.В. Левин) СПбГУ



## Безопасные материалы для металл–ионных аккумуляторов

Р.Р. Самигуллин<sup>1,\*</sup>, О.А. Дрожжин<sup>1,2</sup>, Е.В. Антипов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Россия

<sup>2</sup> Skoltech Center for Energy Science and Technology, Skolkovo Institute of Science and Technology, 143026, г. Москва, Россия



Литий-ионные и находящиеся в стадии разработки натрий–ионные аккумуляторы являются наиболее перспективными новыми источниками энергии для компактных устройств и для крупногабаритных систем накопления энергии, соответственно. Возникающие при их эксплуатации проблемы пожарной безопасности вызывают большой исследовательский интерес. Известно, что в заряженном виде катодные материалы нестабильны и при высоких температурах разлагаются с выделением тепла и кислорода, что в свою очередь может спровоцировать возгорание электролита и привести к чрезвычайной ситуации. Стабильность электродных материалов для литий–ионных аккумуляторов хорошо изучена в литературе [1,2], тогда как для натрий–ионных аккумуляторов эта тема практически не освещена [3].

Была изучена термическая стабильность катодных и анодных материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов с помощью метода дифференцирующей сканирующей калориметрии (ДСК) (Netzsch DSC 204 F1 Phoenix) (Таблица 1).

Полученные данные по термической стабильности материалов были использованы для определения наиболее перспективных безопасных материалов для металл–ионных аккумуляторов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20–33–90161.

Таблица 1 – ДСК данные заряженных электродных материалов для металл–ионных аккумуляторов.

Материал	Температура начала, °С	Температура пика, °С	Энергия, Дж/г
LiNi <sub>1/3</sub> Co <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub>	230.1	251.8	187.3
	309.7	329.2	
LiFePO <sub>4</sub>	342.4	384.1	50.14
Графит	220.6	297.3	448.9
Hard carbon	288.2	364	990.1
Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	164.3	259.2	256.22
	344.1	415.9	
NaNi <sub>1/3</sub> Fe <sub>1/3</sub> Mn <sub>1/3</sub> O <sub>2</sub>	237.9	319.4	318.8
Na <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	345.1	379.7	102.4
β-NaVP <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-	-	-
Na <sub>3</sub> V <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	218.6	316.9	110.8
Hard carbon	151.3	192	610
	234	272.9	

Литература:

- [1] Dahn, J. R., Fuller, E. W., Obrovac, M. & von Sacken, U. // Solid State Ionics. – 1994. – 69. – 265.  
 [2] MacNeil, D. D., Lu, Z., Chen, Z. & Dahn, J. R. // J. Power Sources. – 2002. – 108. – 8.  
 [3] Shin, J.-W. & Son, J.-T. // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2018. – 19. – 1335.

\* автор для переписки: [ruslan.samigullin.rinatovich@ya.ru](mailto:ruslan.samigullin.rinatovich@ya.ru) (Р.Р. Самигуллин) МГУ им. М.В. Ломоносова

**СЕКЦИЯ 6.**  
**ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ И**  
**ЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ**  
**КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ,**  
**КВАНТОВОЙ ХИМИИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ**  
**ДИНАМИКИ**







## Методы компьютерного дизайна активных материалов для ионных батарей

В.А. Блатов<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Самарский государственный технический университет, г. Самара, 443100,  
ул. Молодогвардейская 244



Успех современных вычислительных методов в материаловедении открыл дверь так называемому дизайну материалов *in silico*, когда создание новых химических веществ для технологических приложений начинается с моделирования на атомарном микроуровне. Новые материалы часто можно прогнозировать, оценивать и настраивать их свойства путем теоретического моделирования до проведения лабораторного синтеза. Прогресс в области компьютерного дизайна уже сейчас существенно влияет на проектирование новых металл-ионных аккумуляторов, так как вычислительные методы широко используются в поиске новых перспективных активных материалов и в анализе процессов, протекающих в ионных батареях в циклах зарядки-разрядки. В этом докладе рассматриваются достоинства и ограничения современных теоретических методов анализа ионной проводимости в твердых телах (качественного кристаллохимического подхода, полуколичественного метода сумм валентных связей, прецизионных методов функционала плотности, молекулярной динамики и Монте Карло), обсуждаются возможности моделирования различных параметров активных материалов для ионных батарей и характеристик металл-ионных аккумуляторов, дается анализ имеющейся информации о новых перспективных ионных проводниках. Рассматриваются инструменты моделирования материалов: компьютерные программы, базы данных, элементы искусственного интеллекта. Дается представление о современных подходах к анализу больших данных и использованию методов машинного обучения в материаловедении. Обсуждение иллюстрируется примерами дизайна литий-проводящих материалов в сравнении с материалами, содержащими другие подвижные ионы.



## О применении методов квантовой химии для оценки свойств углеродных наноструктур, декорированных электрохимически активными материалами

А.В. Ушаков<sup>1,2\*</sup>, В.В. Шунаев<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов

<sup>2</sup> ООО «Научный центр «Автономные источники тока», г. Саратов

<sup>3</sup> ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт физики, г. Саратов



Возрастающий интерес к энергоаккумулирующим устройствам, способным к быстрому обмену энергией с питаемой ими или заряжающих их системами, обусловлен совместно расширяющимся перечнем отраслей, требующих автономных источников энергии. Удовлетворить этот спрос могут химические источники тока, принципиальной основой которых являются электрохимические системы, в форме аккумуляторов, способных к быстрым процессам заряда и разряда, и суперконденсаторов.

Функциональными составляющими подавляющего большинства реализуемых и перспективных в коммерческой реализации электрохимических систем являются твёрдые электродные материалы в составе композитов. Углеродные наноструктуры — функциональные составляющие суперконденсаторов, электродные материалы, способные к участию в высокоскоростных электродных реакциях внедрения, — основа функционирования аккумуляторов, способных к быстрому обмену энергией. Электрохимические системы на основе углеродных наноструктур, декорированных электрохимически активными материалами, могут объединить в себе преимущества двух разновидностей источников тока.

Результаты исследования таких сложных объектов методами квантовой химии представляются интересными. Так, по результатам расчётов для композитов маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) с углеродными нанотрубками (УНТ) наблюдается корреляция между значениями квантовой ёмкости композитов  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{УНТ}$  на уровне Ферми с теоретической удельной ёмкостью материала: квантовая ёмкость на уровне Ферми композита в расчёте на  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  меняется от 3550 до 3975 Ф/г, для чистого  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  составляет 3998 Ф/г, что для смещения напряжения на 1В соответствует значениям удельной ёмкости от 986 до 1104 мА·ч/г и 1111 мА·ч/г. Эти значения близки к теоретической фарадеевской ёмкости  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $n = 6$ , 1007 мА·ч/г) [1].

Подход к расчёту квантовой ёмкости с дальнейшим анализом её зависимости от напряжения в сочетании с экспериментальным исследованием может являться инструментом для оптимизации содержания электродного материала и добавок в композитах с целью уравнивания фарадеевских и нефарадеевских компонент в «гибридных» электродах, в том числе с литий-аккумулирующими материалами.

Исследование выполняется при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-10091).

Литература:

[1] Shunaev V. V., Ushakov A. V., Glukhova O. E. Increase of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CNT}$  composite quantum capacitance by structural design for performance optimization of electrode materials. *Int J Quantum Chem.* 2020; e26165.

\*автор для переписки: [arsenivushakov@ya.ru](mailto:arsenivushakov@ya.ru) (А. В. Ушаков), ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского»



## Эксперимент и квантово-химическая оценка параметров диффузии ионов лития в электродном материале

К.С. Рыбаков<sup>1,\*</sup>, А.В. Ушаков<sup>1,2</sup>, А.А. Кабанов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского», г. Саратов, ул. Астраханская, 83

<sup>2</sup> ООО «Научный центр «Автономные источники тока», г. Саратов

<sup>3</sup> Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, г. Самара, Россия, 443100



По данным ЕЭК ООН задачи по развитию концепции устойчивой энергетики с целью создания энергетически устойчивого будущего прописаны в первых строках национальных стратегий большинства прогрессивных стран. Концепция устойчивой энергетики предполагает создание эффективных, экономичных и экологически чистых технологий накопления и хранения электрической энергии, поэтому задачи, связанные с поиском подобных технологий, привлекают внимание все большего количества исследовательских групп.

В качестве таких технологий широкое распространение получили перезаряжаемые химические источники тока, такие как литий-ионные аккумуляторы, которые выгодно отличаются от других типов коммерчески реализованных энергоаккумулирующих систем. Это обусловлено тем, что данные системы являются одними из самых энергоёмких и энергоэффективных [1].

Данное исследование направлено на построение модели функционального электрохимического поведения полианионных материалов для литий-аккумулирующих систем. В работе рассматриваются особенности, выявленные в ходе исследования материала на основе  $\text{LiCoVO}_4$ , для построения общей модели, которая ляжет в основу подхода к разработке многих функциональных материалов.

В данном исследовании для определения энергии активации диффузии ионов лития в  $\text{LiCoVO}_4$  интерпретируются результаты, полученные квантово-химическими расчетами и экспериментальными методами, такими как: циклическая вольтамперометрия (ЦВА), прерывистое гальвано- и потенциостатическое титрование (GITТ, PITТ). Подобным согласованием результатов квантово-химических расчётов и эксперимента предполагается упростить и сократить экспериментальную работу.

Электрохимические методы не позволяют комплексно рассмотреть все ионы  $\text{Li}^+$ , имеющиеся в структуре, а дают лишь усреднённый результат для ионов, участвующих в электродном процессе. Теоретические методы позволяют рассмотреть выборку всех ионов лития. Значения энергии активации диффузии ионов лития для диапазона температур от 5 до 45°C составляют 0.51 и 0.77 эВ по данным ЦВА для анодного и катодного процессов соответственно, 0.36 эВ по данным PITТ, 0.23 эВ по данным GITТ. Значения, оценённые методами квантовой химии, варьируются в широком диапазоне от 0.20 до 3.05 эВ в зависимости от положения иона лития в структуре.

Исследование выполняется при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-10091).

Литература:

[1] Kharbachi A. El., Zavorotynska O., Latroche M., Cuevas F., Yartys V., Fichtner M. Exploits, advances and challenges benefiting beyond Li-ion battery technologies // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Т. 817. – С. 153261.

\* автор для переписки: [rybakov-ks@ya.ru](mailto:rybakov-ks@ya.ru) (К.С. Рыбаков) ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского»



## Structure, energetics, and dynamics of unexpected hydroxyl defects in LiFePO<sub>4</sub> cathode material

D.A. Aksyonov<sup>1,\*</sup>, A. Zhugayevych<sup>1</sup>, I. Trussov<sup>1</sup>, S.S. Fedotov<sup>1</sup>

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



Lithium iron phosphate, LiFePO<sub>4</sub>, a widely used cathode material in commercial Li-ion batteries, unveils a complex defect structure, which is still being deciphered. Using a combined computational and experimental approach comprising density functional theory (DFT)+U and molecular dynamics calculations and X-ray and neutron diffraction, we provide a comprehensive characterization of various OH point defects in LiFePO<sub>4</sub>, including their formation, dynamics, and localization in the interstitial space and at Li, Fe, and P sites. It is demonstrated that one, two, and four (five) OH groups can effectively stabilize Li, Fe, and P vacancies, respectively. The presence of D (H) at both Li and P sites for hydrothermally synthesized deuterium-enriched LiFePO<sub>4</sub> is confirmed by joint X-ray and neutron powder diffraction structure refinement at 5 K that also reveals a strong deficiency of P of 6%. The P occupancy decrease is explained by the formation of hydrogarnet-like P/4H and P/5H defects, which have the lowest formation energies among all considered OH defects. Molecular dynamics simulation shows a rich structural diversity of these defects, with OH groups pointing both inside and outside vacant P tetrahedra creating numerous energetically close conformers, which hinders their explicit localization with diffraction-based methods solely. The discovered conformers include structural water molecules, which are only by 0.04 eV/atom H higher in energy than separate OH defects [1].

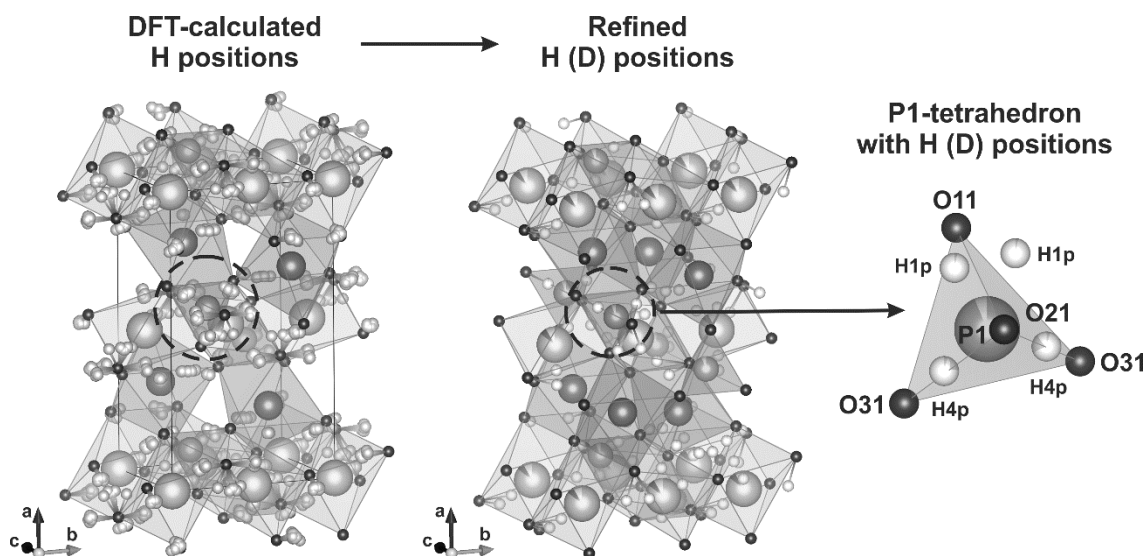


Рис.: Refined positions of hydrogen atoms in OH defects of LiFePO<sub>4</sub>

### Литература:

[1] Aksyonov D.A., Varlamova I., Trussov I.A., Savina A.A., Senyshyn A., Stevenson K.J., Abakumov A.M., Zhugayevych A., Fedotov S.S. // *Inorganic Chemistry* – 2021. – V. 60, No. 8 – P. 5497–5506.

\* автор для переписки: [d.aksenov@skoltech.ru](mailto:d.aksenov@skoltech.ru) (Д.А. Аксенов) Сколтех



## Исследования физико-химических свойств и строения растворов перхлората лития в сульфолане методом молекулярной динамики

Е.В. Кузьмина\*, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын

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



Понимание взаимосвязи структура - свойство необходимо для разработки электролитных систем высокоэнергоемких аккумуляторов. Метод молекулярной динамики (МД) широко используется для описания физико-химических и структурных свойств растворителей и электролитных систем литиевых и литий-ионных аккумуляторов. Методом МД преимущественно описывают строение электролитных растворов, а расчетные величины физико-химических свойств растворов применяют в качестве критерия корректности описания их структурных свойств.

Одним из перспективных растворителей для электролитов литий-ионных и литий-серных аккумуляторов является сульфолан. Однако теоретическим исследованиям структуры и физико-химических свойств растворов литиевых солей в сульфолане практически не уделено внимание.

В работе представлены результаты исследований методом МД физико-химических свойств растворов перхлората лития в сульфолане в широком диапазоне концентраций и строения сольватных оболочек катионов лития (рис.). Установлено, что с увеличением концентрации фоновой соли в сульфолане координационное число катионов лития уменьшается с 5.7 до 4.5. Сульфолан координируется с катионом лития одним атомом кислорода сульфоновой группы. При нехватке свободных молекул сульфолана атомы кислорода сульфоновой группы координируются с двумя катионами лития, т.е. сульфоновая группа является мостиковой.

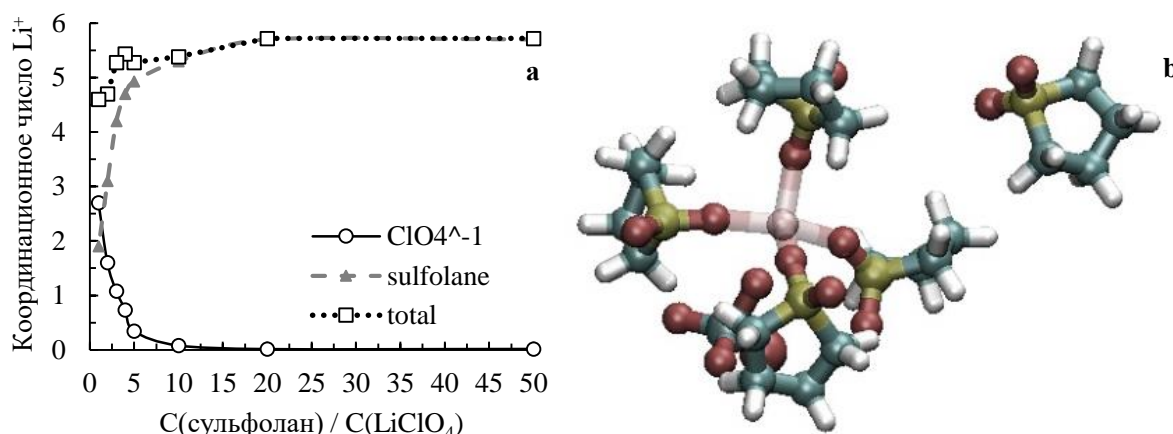


Рис.: Изменение расчетных координационных чисел катиона лития в растворах перхлората лития в сульфолане по сульфолану, аниону перхлората и общее (а) и сольватный комплекс катиона лития в растворе перхлората лития в сульфолане при  $C=1.93M$  (Сульфолан/LiClO<sub>4</sub> = 5/1) (b).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №21-53-46005.

\* автор для переписки: [kuzmina@anrb.ru](mailto:kuzmina@anrb.ru) (Е.В. Кузьмина) УФИХ УФИЦ РАН



## DFT моделирование комплексов полисульфидов лития с сульфофаном: строение и термодинамика электрохимических трансформаций

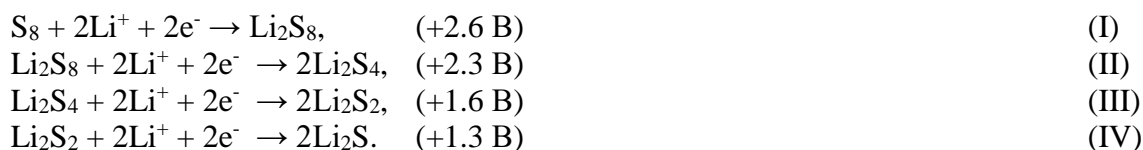
М.Ю. Овчинников<sup>\*</sup>, Е.В. Кузьмина, Е.В. Карасева, С.Л. Хурсан,  
В.С. Колосницын

*Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра  
РАН 450054, Россия, г. Уфа, проспект Октября, д. 69*



Электрохимическая система металлический литий-элементарная сера рассматривается как одна из наиболее перспективных для создания аккумуляторов с рекордными энергетическими характеристиками, поскольку характеризуется высокой теоретической удельной энергией ( $2600 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$ ). Восстановление серы, происходящее при разряде литий-серных ячеек (ЛСЯ), представляет собой сложный процесс и осуществляется в несколько стадий, сопровождающихся образованием полисульфидов лития общей формулой  $\text{Li}_2\text{S}_n$  ( $n = 1 \div 8$ ). Однако механизм восстановления серы в литий-серных ячейках до конца не изучен, несмотря на значительное внимание исследователей к электрохимической системе литий-сера. В представленной работе методами квантовой химии исследованы механизмы восстановления серы в литий-серных ячейках.

В качестве растворителя электролитных систем был выбран сульфофан из-за его высокой устойчивости к сильным кислотам, основаниям и окислителям, высокой термической стабильности, а также умеренной токсичности. С использованием теории функционала плотности изучено строение полисульфидов лития, оценены термодинамические характеристики их наиболее вероятных превращений в среде сульфофана. В приближении PBE/PBE/6-311+G(d,p) с учетом влияния сольватационного окружения методом IEF-PCM применены различные модели окисления лития и восстановления соединений серы. Рассмотрен наиболее вероятный механизм восстановления серы в системе Li-S:



Показано, что потенциал восстановления соединений серы в значительной степени определяется составом сольватных комплексов полисульфидов лития. Установлено строение наиболее стабильной конформации октасульфида лития с сульфофаном ( $\text{Li}_2\text{S}_8 \cdot 2\text{Сульфофан}$ ). В рамках граничных молекулярных орбиталей обоснована симметричная фрагментация окта- и тетрасульфидов лития при присоединении электрона.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №21-43-00006 «Ион-сольватные комплексы полисульфидов лития и их электрохимическое поведение в литий-серных аккумуляторах».

<sup>\*</sup>автор для переписки: [myuovchinnikov@gmail.com](mailto:myuovchinnikov@gmail.com) (М.Ю. Овчинников) УфИХ УФИЦ РАН



## Квантово-химическое и молекулярно-динамическое исследование структур ближнего порядка в растворах $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ в бинарном растворителе этиленкарбонат/сульфолан

С.С. Борисевич<sup>1,3\*</sup>, Э.М. Хамитов<sup>1</sup>, Т.В. Ярославцева<sup>2</sup>,  
О.В. Бушкова<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Уфимский институт химии УФИЦ РАН, 450054, г. Уфа, пр. Октября, 69

<sup>2</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН, 620108, г. Екатеринбург,  
ул. Первомайская, 91

<sup>3</sup> Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл.,  
г. Черноголовка, проспект академика Семёнова, 1



Бинарная смесь высококипящих растворителей этиленкарбонат (EC) – сульфолан (SL) с температурой эвтектики  $-16\text{ }^\circ\text{C}$  [1] представляет интерес как основа пожаро- и взрывобезопасного электролитного раствора для литиевых химических источников тока. Кроме того, эта смесь является хорошим пластификатором для литиевой формы мембраны Нафион и позволяет получить полимерные электролиты с интересным для практического использования комплексом свойств [2]. Соль лития  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  часто используется в неводных электролитных растворах для литиевых электрохимических систем. Целью данной работы было исследование структур ближнего порядка в системе  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  – EC – SL при варьировании соотношения растворителей методами квантовой химии и молекулярной динамики.

Квантово-химические расчёты выполнены методом функционала плотности M052X и базисным набором TZVP с использованием пакета Gaussian09 Rev: C.01. Все расчёты выполнены для стандартных условий (298.15 K, 1 атм). Учет влияния объёма растворителя на структуру исследуемого комплекса осуществляли в рамках модели поляризуемой среды (PCM), включающей в себя опцию SMD. Расчёты выполнены для катионных и анионных сольватных комплексов  $\text{Li}^+(\text{S})_n$  и  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-(\text{S})_n$ , а также для сольватированных контактных ионных пар  $\text{Li}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-(\text{S})_n$  (где S = EC и/или SL; n – число сольватации). Установлена тенденция к образованию контактных ионных пар, сольватированных преимущественно молекулами этиленкарбоната или одновременно EC и SL; показано, что сольватацией анионов в данной системе можно пренебречь. Результаты квантовохимических расчётов находятся в полном согласии с данными, полученными методом молекулярной динамики для той же модельной системы с помощью программного пакета Material Science by Schrodinger Release 2020-4 с использованием силового поля OPLS3e. Подтверждён синергетический эффект от использования смешанного растворителя EC/SL; при доминировании одного из компонентов растворителя система более склонна к образованию ионных ассоциатов и флуктуациям концентрации ионных частиц.

Литература:

[1] Резницких О.Г., Истомина А.С., Борисевич С.С., Евщик Е.Ю., Сангинов Е.А., Бушкова О.В., Добровольский Ю.А. // Журнал физической химии. - 2021. - Т. 95. - № 6. С. 867.

[2] Sanginov E.A., Borisevich S.S., Kayumov R.R., Istomina A.S., Evshchik E.Yu., Reznitskikh O.G., Yaroslavtseva T.V., Melnikova T.I., Dobrovolsky Yu.A., Bushkova O.V. // Electrochimica Acta. – 2021. – V. 373. – С. 137914.

\* автор для переписки: [monrel@mail.ru](mailto:monrel@mail.ru) (С.С. Борисевич) УФИХ УФИЦ РАН





**СЕКЦИЯ 7.  
ЛИТИЕВЫЕ И ЛИТИЙ-ИОННЫЕ  
АККУМУЛЯТОРЫ.  
ИССЛЕДОВАНИЯ, ПРОИЗВОДСТВО,  
ПРИМЕНЕНИЯ.**





## Литий-серные аккумуляторы. Направления развития, проблемы и достижения.

В.С. Колосницын\*, Е.В. Карасева, Е.В. Кузьмина

*Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра  
РАН, 450054, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 69*



Электрохимическая система металлический литий - элементарная сера является одной из наиболее привлекательных для создания нового поколения энергоёмких аккумуляторов, поскольку она обладает высокой теоретической удельной энергией (2600 Вт·ч/кг). Элементарная сера находится в твердофазном состоянии в широком температурном диапазоне, не токсична, дешева и доступна. Предполагается, что практическая удельная энергия литий-серных аккумуляторов (ЛСА) будет в 2-3 раза выше удельной энергии литий-ионных аккумуляторов, которые на сегодняшний день обладают наиболее высокой удельной энергией. Однако несмотря на привлекательность электрохимической системы литий-сера, коммерчески приемлемые ЛСА до сих пор не созданы. Сложность разработки литий-серных аккумуляторов обусловлена тем, что активный материал положительного электрода в окисленной форме (сера) и полностью восстановленной форме (сульфид лития) являются диэлектриками и в твердом состоянии не обладают электрохимической активностью. Однако сера растворима в апротонных электролитных растворах. Именно благодаря растворимости серы и промежуточных продуктов её восстановления - полисульфидов лития - в электролитах удаётся вовлечь серу в электрохимические реакции и достичь глубоких степеней её восстановления. Нахождение в растворенном состоянии в электролите активного материала положительного электрода (серы и полисульфидов лития) определяет механизмы химических, физико-химических и электрохимических процессов, протекающих в литий-серных аккумуляторах при их разряде, заряде и хранении, и приводит к ряду негативных процессов: быстрому саморазряду ЛСА, обусловленному прямым химическим взаимодействием с металлическим литиевым электродом серы и полисульфидов лития; снижению ёмкости положительного электрода в процессе циклирования вследствие перераспределения серы по объёму положительного электрода (вытеснение на лицевую поверхность электрода); уменьшению длительности циклирования ЛСА из-за деструкции компонентов электролитных систем на литиевом электроде и капсулирования серы в микро- и мезопорах углеродных материалов, входящих в состав положительного электрода.

В докладе рассмотрены ключевые проблемы, возникающие при разработке ЛСА, и возможные пути их решения. Большое внимание уделено закономерностям электрохимических превращений серы и полисульфидов лития, протекающих при заряде, разряде и хранении ЛСА. Подробно рассмотрены химические, физико-химические и электрохимические свойства полисульфидов лития - промежуточных продуктов электрохимического восстановления серы, поскольку именно свойства полисульфидов лития во многом определяют энергетические и эксплуатационные характеристики литий-серных аккумуляторов.

Электрохимические превращения серы и полисульфидов лития осуществляются на поверхности углеродных материалов, входящих в состав положительных электродов



ЛСА. Поэтому значительное внимание в обзоре уделено влиянию свойств углеродных материалов различного типа (углеродных саж, углеродных нановолокон и нанотрубок, графенов и функционализированных производных углеродных материалов) на глубину и закономерности электрохимических превращений серы и полисульфидов лития.

Поскольку сера и полисульфиды лития растворены в электролитах, электролиты являются ключевыми компонентами литий-серных аккумуляторов. Количество электролита, необходимого для полного восстановления серы, определяет удельную энергию литий-серных аккумуляторов. В докладе рассмотрено применение жидких, полимерных (гелевых и твёрдых) и твёрдых сульфидных электролитов в ЛСА, влияние фазового состояния и транспортных свойств электролитных систем на энергетические характеристики литий-серных аккумуляторов. В заключении сформулированы наиболее важные направления исследований и рассмотрены перспективы создания коммерчески востребованных литий-серных аккумуляторов.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме №АААА-А20-120012090022-1, гранта РФФИ, проект №16-29-06190 и гранта РНФ, проект №17-73-20115.

*\* автор для переписки: [kolos@anrb.ru](mailto:kolos@anrb.ru) (В.С. Колосницын) УФИХ УФИЦ РАН*



## О факторах, влияющих на скорость снижения емкости литий-серных аккумуляторов в процессе циклирования

Е.В. Карасева\*, Н.В. Шакирова, Е.В. Кузьмина, В.С. Колосницын

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, 450054, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 69



Одной из основных причин, препятствующей созданию коммерчески производимых литий-серных аккумуляторов (ЛСА), является снижение их ёмкости в процессе длительного зарядно-разрядного циклирования. Снижение ёмкости ЛСА может быть обусловлено одновременным действием нескольких факторов – перераспределением серы по объёму серного электрода; пассивацией поверхности серного электрода нерастворимыми продуктами электрохимических реакций; капсулированием серы в микропорах углеродной компоненты серного электрода; разложением компонентов электролитной системы при прямом химическом взаимодействии с образующимся мелкодисперсным металлическим литием и другими факторами [1-2]. Несмотря на многочисленные исследования, до сих пор не удалось достичь длительного циклирования литий-серных аккумуляторов с сохранением высоких энергетических характеристик.

В докладе представлены результаты исследований влияния различных факторов (потенциала заряда и времени разряда, плотности зарядно-разрядного тока и содержания серы в положительном электроде) на длительность циклирования ЛСА. На зависимостях изменения емкости ЛСА от количества зарядно-разрядных циклов можно выделить два участка. На первом участке (с 1 по ~30-50 циклы) происходит быстрое снижение как зарядной, так и разрядной емкости ЛСА. На втором участке скорость снижения емкости ЛСА в процессе циклирования снижается и практически не зависит от поверхностной емкости и режимов циклирования литий-серных аккумуляторов.

Показано, что быстрое снижение емкости ЛСА на начальных этапах циклирования обусловлено перераспределением серы по объёму положительного электрода. Более медленное снижение емкости ЛСА при дальнейшем циклировании является следствием капсулирования серы в виде труднорастворимых соединений в мезо- и микропорах углеродных материалов, входящих в состав положительного электрода, пассивации их поверхности, деструкции компонентов электролитных систем.

Уменьшение скорости снижения емкости литий-серных аккумуляторов в процессе циклирования может быть достигнуто оптимизацией составов положительного электрода и электролитных систем.

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме №АААА-А20-120012090022-1 и гранта РФФИ, проект №17-73-20115.

Литература:

- [1] Fotouhi A., Auger D.J., O'Neill L., Cleaver T., and Walus S. // *Energies*. – 2017. – V.10. – article ID 1937. DOI: 10.3390/en10121937.  
[2] Robinson J.B. et al. // *J. Phys. Energy*. – 2021. – V.3, I.3. – article ID 031501.

автор для переписки: [karaseva@anrb.ru](mailto:karaseva@anrb.ru) (Е.В. Карасева) УФИХ УФИЦ РАН



## Методические подходы к оценке технического состояния литий-ионной аккумуляторной батареи низкоорбитального космического аппарата в процессе эксплуатации

А.И. Груздев<sup>1,\*</sup>, С.В. Давыдов<sup>1</sup>, А.Н. Ильин<sup>1</sup>, С.В. Пушко<sup>1</sup>,  
М.С. Шевцов<sup>1</sup>

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



В докладе уточнено понятие технического ресурса аккумуляторной батареи (АБ), определены цели и используемые критерии при его оценке на борту космического аппарата (КА). Основные задачи: 1) корректировка уставок параметров, по которым производится управление циклированием АБ; 2) оптимизация токовых и температурных режимов работы АБ; 3) раннее обнаружение, профилактика и парирование нарушений в состоянии АБ, которые могут поставить под угрозу работоспособность системы электроснабжения (СЭС) КА; 4) оценка остаточного ресурса АБ для принятия решения о корректировке полетного задания, уменьшении или увеличении назначенного срока активного существования КА.

Основными критериями оценки является возможность сохранения АБ в процессе ее эксплуатации: 1) способности в заданном диапазоне напряжений накапливать и отдавать определенное количество электрической энергии (з зарядная и разрядная энергоемкость) при определенном профиле энергоприхода и энергопотребления; 2) возможности принимать и отдавать определенную электрическую мощность в заданном интервале времени и диапазоне напряжений; 3) максимального значения мощности тепловыделения при работе в заданном профиле циклического заряда/разряда.

Оценки ее технического состояния производится на основе сравнения данных телеметрической информации о наиболее важных параметрах АБ с значениями, определяемыми из математической модели, разработанной по результатам ее квалификационных (в том числе ресурсных) испытаний. При этом АБ считается работоспособной, если не только количественная оценка ухудшения ее основных характеристик (доступной разрядной емкости ( $C_p$ ) и внутреннего сопротивления ( $R_{вн}$ )), но и скорость этого снижения, ниже или равны значениям, прогнозируемым согласно модели на момент проведения оценки.

Реализация в полном объеме на борту низкоорбитального КА наземных методик измерение  $C_p$  и  $R_{вн}$ , невозможна, так как в его системе электроснабжения (СЭС) имеется только одна АБ, которая непрерывно работает в режиме заряда/разряда с продолжительностью цикла порядка 90–100 минут. Поэтому простой мониторинг параметров АБ позволяет оценить их изменение в процессе эксплуатации только в рабочем диапазоне разрядных емкостей, обычно не превышающий 20 % от номинального значения. При этом контроль полной энергоемкости АБ невозможен, так как угрожает эксплуатационной безопасности КА.

Кроме того, реализация объективной оценки состояния АБ при эксплуатации на борту КА требует учета отличий условий и режимов эксплуатации АБ от использованных при ее наземных квалификационных испытаниях. Поэтому математическая модель должна обеспечивать корректировку текущих значений



параметров АБ для приведения их к нормированным при построении модели условиям работы АБ (степени заряженности, температуре, току), а получаемая с борта КА телеметрическая информация имеет достаточный объем, точность (разрядность) и синхронизацию значений связанных параметров.

\*автор для переписки: [a\\_gruzdev@mail.ru](mailto:a_gruzdev@mail.ru) (А.И. Груздев) АО «Корпорация «ВНИИЭМ»



## Исследование деградации литий-ионных аккумуляторов в процессе длительного зарядно-разрядного циклирования и хранения

А.М. Брынцев<sup>1</sup>, А.И. Груздев<sup>1</sup>, А.Н. Ильин<sup>1,\*</sup>, С.В. Пушко<sup>1</sup>

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



Целью исследования является определить:

- влияние напряжения заряда, тока заряда и разряда на скорость деградации литий-ионных аккумуляторов (ЛИА);
- возможность использования результатов ресурсных испытаний для оценки ресурса работы ЛИА;
- количество зарядно-разрядных циклов, которое может выдержать ЛИА до достижения заданного значения ёмкости;
- влияние длительного хранения на скорость деградации.

Испытания ЛИА проходили в нормальных климатических условиях. В исследовании участвовало несколько групп аккумуляторов одной даты изготовления. Для каждой группы были заданы различные режимы испытаний – напряжение заряда, ток заряда, разряда, условия прекращения разряда (по времени или по напряжению). Режимы испытаний групп приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Режимы испытаний

№ группы	Режим заряда				Режим разряда		
	I ступень		II ступень		Ток, А	Время разряда, мин.	Конечное напряжение, В
	Ток, А	Конечное напряжение, В	Ток, А	Конечное напряжение, В			
1	1,00	4,05	0,30	4,05	1,00	35,00	3,00
2	3,00	4,05	0,30	4,05	1,00	35,00	3,00
3	1,00	4,15	0,30	4,15	1,00	35,00	3,00
4	1,00	4,05	0,30	4,05	1,00	-	3,00
5	1,00	4,15	0,30	4,15	1,00	-	3,00
6	3,00	4,05	0,30	4,05	1,00	-	2,50
7	3,00	4,05	0,30	4,05	3,00	-	2,50
8	3,00	4,05	0,30	4,05	10,00	-	2,50

Каждые 1000 или 2000 циклов заряда-разряда определяли значение ёмкости ЛИА и внутреннее сопротивление ЛИА при различных напряжениях на этапах заряда и разряда.

Отдельную группу представляют аккумуляторы, испытания которых проводились с целью определения влияния продолжительности и температуры хранения на их ёмкость и внутреннее сопротивление.

Полученные данные позволяют выбрать наиболее оптимальные условия эксплуатации аккумуляторной батареи для сохранения необходимой ёмкости на конец срока активного существования космического аппарата.

\*автор для переписки: [saaan-il@yandex.ru](mailto:saaan-il@yandex.ru) (А.Н. Ильин), АО «Корпорация «ВНИИЭМ»





## Моделирование работы литий-ионной аккумуляторной батареи в системе электроснабжения космического аппарата

А.И. Груздев<sup>1</sup>, Е.Н. Прокофьев<sup>1</sup>, С.В. Пушко<sup>1\*</sup>, М.С. Шевцов<sup>1</sup>

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



Система электроснабжения (СЭС) является одной из важнейших бортовых систем космического аппарата (КА), любые сбои в работе которой приводят к нарушению работы других систем, а ее отказ делает невозможной дальнейшую работу всего КА. В общем случае в состав СЭС входят следующие основные элементы: разделенная на несколько фотоэлектрических генераторов (ФЭГ) солнечная батарея (СБ); аккумуляторная батарея (АБ), выполняющая функцию электрического накопителя; силовые преобразователи напряжения и (или) коммутаторы; электронный блок контроля и управления системы электропитания (КСП); силовая кабельная сеть. Параметры и характеристики составных частей СЭС во многом определяют конструктивное исполнение КА, его габаритные размеры и массу. При этом эффективная работа бортовой аппаратуры требует поддержания положительного энергодолга во всех режимах работы течение всего срока активного существования КА.

В связи со сказанным выше актуальной задачей является разработка новых подходов к построению СЭС НОО КА для улучшения их основных технико-эксплуатационных характеристик: повышения надежности, отказоустойчивости, энергоэффективности, радиационной стойкости, снижения тепловыделения и электромагнитных моментов в составных частях и кабельной сети СЭС.

В АО «Корпорация «ВНИИЭМ» разработана концепция построения распределенной СЭС с модульной структурой на базе фотоэлектрических генераторов, интегрированных с литий-ионными аккумуляторами». СЭС включает АБ, состоящую из соединенных последовательно аккумуляторных модулей, к каждому из которых через диодную развязку подключена своя СБ. На КА АБ является единственным источником электропитания бортовой аппаратуры, а несколько низковольтных СБ выполняют функции подзарядных устройств.

При проектировании СЭС начальная рабочая точка на вольт-амперной характеристики (ВАХ) СБ при выходе на световой участок орбиты КА выбирается вблизи точки максимальной мощности с последующим переходом на падающий участок ВАХ по мере заряда АБ. За счет этого организуется отрицательная обратная связь, которая при оптимальном выборе электрической конфигурации СБ и АБ обеспечивает защиту АБ от перезаряда и переразряда без применения работающих под управлением микроконтроллеров силовых электронных блоков и другой использующей полупроводниковые элементы с высокой степенью интеграции аппаратуры.

Разработанная концепция построения распределенной СЭС с модульной структурой предусматривает для выбора оптимальных электрических конфигураций СБ и АБ математическое моделирование ее работы по типовым графикам энергопотребления бортовой аппаратуры для различных сроков активного существования КА. В расчетах используются разработанные на основе анализа экспериментальных данных математические модели СБ и АБ, описывающие изменение их напряжения в зависимости от рабочего тока, температуры, срока службы на орбите и др. В докладе приведены подходы и результаты моделирования АБ, СБ и СЭС в целом.

\*автор для переписки: [pushkosv@hq.vniiem.ru](mailto:pushkosv@hq.vniiem.ru) (С.В. Пушко) АО «Корпорация «ВНИИЭМ»

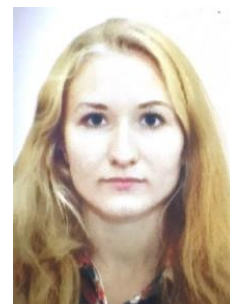


## Комплексные методы контроля и исследования материалов в производстве литий-ионных аккумуляторов на АО «Энергия»

А. Семенкова<sup>1\*</sup>, В.В. Новоселов<sup>1</sup>, Г.В. Самсонов<sup>1</sup>, М.С. Липкин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> АО «Энергия», 39977; Россия, Липецкая область, г. Елец, пос. Электрик, 1

<sup>2</sup> Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, 346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132



Контроль и исследование качества материалов производства литий-ионных аккумуляторов является важнейшим направлением развития литий-ионной энергетики.

Анодные углеродные материалы и катодные материалы ЛИА проходят контроль гранулометрического состава, удельной поверхности, кислотно-основных свойств в совокупности с локальным электрохимическим анализом, дающим возможность оценить природу и количество поверхностных функциональных групп на поверхности графита. Испытание углеродных материалов в электролитах ЛИА включает экспресс-контроль методами циклической вольтамперометрии и потенциостатической кулонометрии, а также циклирование материалов в различных типах электрохимических ячеек.

Для электролитов кроме контроля содержания воды эффективно применение методов вольтамперометрического контроля на платиновых электродах. Для этих задач применяются методы контроля электролита на разных этапах хранения с каждым из электродных материалов, что позволяет устанавливать и предотвращать саморазряд, повышать пожаровзрывобезопасность ЛИА.

В контроле сепарационных материалов большое значение имеет оценка физико-механических (прочность, пористость и т.п.) свойств. Оценка пористости сепарационных материалов и их механической прочности включает также измерения импеданса ячеек с индифферентными электродами, а также микроскопию на предмет включения в сепарационный материал мелкодисперсных фракций электродных материалов.

В диагностике и прогнозировании емкости аккумулятора в целом большие перспективы открывает использование методов электрохимического импеданса в широком частотном диапазоне, а также пошаговых потенцио- и гальваностатических включений, позволяющих оценивать отдельные составляющие внутреннего сопротивления аккумулятора [1].

Литература:

[1] Липкин М.С., Бураков М.А. Семенкова А.В., Вильбицкая Н. А. Электрохимические методы контроля углеродных материалов литий-ионных аккумуляторов // Студенческая научная весна - 2019: материалы региональной научн.-техн. конф. (конкурса научн.-техн. работ) студентов, аспирантов и молодых ученых вузов Рост. обл., г. Новочеркасск, 13-14 мая 2019 г. / Юж.- Рос. гос. Политехн. ун-т (НПИ) им. М.И. Платова – Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2019. – С.257.

\*автор для переписки: [semenkovaanastasiya@mail.ru](mailto:semenkovaanastasiya@mail.ru) (А. Семенкова) АО «Энергия»



## Electrochemical performance of $V_2O_5$ cathodes in zinc (2+)-containing aqueous electrolytes

Veniamin V. Kondratiev<sup>1\*</sup>, Alexey I. Volkov<sup>1</sup>, Andrey S. Sharlaev<sup>2</sup>,  
Olga Ya. Berezina<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Saint Petersburg State University, Institute of Chemistry, 7/9 Universitetskaya nab.,  
Saint Petersburg, Russia, 199034

<sup>2</sup> Petrozavodsk State University, Lenin Street 33, Petrozavodsk, Russia, 185910



Aqueous Zn-ion batteries (AZIBs) are considered as one of the promising energy storage devices due to their intrinsic safety, environmental friendless, and the Zn abundance. The main bottleneck is at the choice of acceptable cathode materials for Zn ion because of their unsatisfactory charging property, low energy density and poor cycling stability. Vanadium pentoxide has been considered as a promising cathode material for AZIBs, due to its unique layered structure with high interlayer distance providing possibility to reversibly intercalate  $Zn^{2+}$  ions, abundant resources and relatively high theoretical capacity.

In this work, the  $V_2O_5 \cdot nH_2O$  was obtained by the sol-gel method and then, vanadium pentoxide nanofibers have been manufactured by the electrospinning method followed by thermal treatment in air. The morphology and structural characterization was performed by an optical and scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray elemental analysis, X-ray diffraction. XRD pattern of  $V_2O_5$  demonstrated its high purity and good crystallinity and obtained data are in agreement with card ICDD № 01-077-2418.  $V_2O_5$  has a layered structure, where each layer of phase is built by edge- and corner-sharing  $VO_5$  pyramids and the large interlayer distance is beneficial for  $Zn^{2+}$  ions insertion/extraction.

The electrochemical properties of  $V_2O_5$  based electrodes were investigated by cycling voltammetry and galvanostatic charge-discharge curves both in standard three-electrode cells and CR2016-type cells with aqueous solution of 3M  $ZnSO_4$ . Cyclic voltammograms recorded for initial several cycles show the gradual redox peaks redistribution which is related to the phase transformation and it agrees with results commonly reported for  $V_2O_5$ . After first cycles of "activation" CVs in the stabilized form shows two pair of peaks at 1,0 and 0,7 V.

These peaks are attributed to formation of new Zn-containing phases of  $Zn_xV_2O_5$ . The specific capacity and rate performance of the Zn/ $V_2O_5$  system were tested by galvanostatic charge and discharge curves at different current density. It was found that the  $V_2O_5$  electrodes deliver of max capacity 357 mAh·g<sup>-1</sup> at currents densities of 0.05 A·g<sup>-1</sup>, 303 mAh·g<sup>-1</sup> at currents densities of 0.1 A·g<sup>-1</sup> and 190 mAh·g<sup>-1</sup> at currents densities of 2 A·g<sup>-1</sup>, respectively. The results showed a high reversible capacity of electrode, good rate capability and enhanced cycle performance.

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



## V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@PEDOT as high-performance cathode material for aqueous zinc-ion batteries

S.N. Eliseeva<sup>1,\*</sup>, F.S. Volkov<sup>1</sup>, M.A. Kamenskii<sup>1</sup>, E.G. Tolstopjatova<sup>1</sup>,  
V.V. Kondratiev<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Saint Petersburg State University, Institute of Chemistry 7/9 Universitetskaya nab.,  
Saint Petersburg, Russia, 199034



Among the various candidates of the new type of metal-ions batteries as an alternative power sources, rechargeable aqueous zinc-ion batteries (AZIB) has received much attention last decade due to their safety and cost-effectiveness.

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> has been regarded as a promising cathode material for AZIBs, attributed to its unique layered structure providing possibility to reversibly intercalate Zn<sup>2+</sup> ions and relatively high theoretical capacity. However, there are several drawbacks of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> like its dissolution, structural instability, low electronic conductivity. Different strategies can be applied to overcome these problems: 1) nanostructuring the materials with specific architecture; 2) introducing other metal ions; 3) selection the electrolyte; 4) surface modification by graphene, carbon nanotubes, conducting polymers.

Vanadium oxide coated by poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@PEDOT) was successfully synthesized by chemical oxidation of EDOT. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@PEDOT was characterized by energy dispersive X-ray and thermogravimetric analyses to evaluate the amount of PEDOT on the oxide surface and by scanning electron microscopy. Electrode materials were prepared by mixing of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PEDOT (70 wt.%) with carbon black (20 wt.%) and polyvinylidene fluoride (10 wt.%) dissolved in N-methylpyrrolidone. The resulting viscous slurry was cast on the titan foil, dried under vacuum and pressed. Coin cells CR 2032 were assembled vs. Zn foil as anode with 3 M ZnSO<sub>4</sub> as electrolyte. Comparative study of electrochemical properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@PEDOT electrodes was performed by cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge in a potential range 0.3 – 1.4 V vs. Zn/Zn<sup>2+</sup>.

The gradual transformation of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> material structure and the corresponding development of cyclic voltammograms shapes were observed for first several cycles (1-5 cycles). Finally, two pairs of anodic/cathodic peaks in the CV curves. For V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@PEDOT electrode the two pairs of peaks were observed right after first cycle, their potentials were at 1.05/0.95 and 0.75/0.65 V, respectively. These peaks are attributed to the formation of new Zn-containing phases of Zn<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, corresponding to the different degree of intercalation of Zn<sup>2+</sup> ions.

Enhanced specific capacities of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@PEDOT-electrodes were observed immediately from the first cycles compare to V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> at different current (see Table 1, *Q* for 1<sup>st</sup> / 10 cycles).

Table 1. Specific capacities of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@PEDOT-electrodes.

	<i>Q</i> , mAh·g <sup>-1</sup>			
	0.1 A·g <sup>-1</sup>	0.3 A·g <sup>-1</sup>	1 A·g <sup>-1</sup>	5 A·g <sup>-1</sup>
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100 / 260	125 / 187	62 / 110	32 / 64
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> @PEDOT	320 / 280	300 / 360	333	265

Acknowledgements: The financial support from RFBR (grant № 21-53-53012) is gratefully acknowledged. The authors would like to thank the Research Park of Saint Petersburg State University: 1) the Center for X-ray Diffraction Methods, 2) the Interdisciplinary Center for Nanotechnology, the Center for Thermogravimetric and Calorimetric Research.

\*corresponding author: [svetlana.eliseeva@spbu.ru](mailto:svetlana.eliseeva@spbu.ru) (Eliseeva S.N.) SPbU



## Synthesis and electrochemical performance of $\delta$ -MnO<sub>2</sub> as cathode material for aqueous zinc-ion batteries

M.A. Kamenskii<sup>1,\*</sup>, S.N. Eliseeva<sup>1</sup>, V.V. Kondratiev<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Saint Petersburg State University, Institute of Chemistry, 7/9 Universitetskaya nab., Saint Petersburg, Russia, 199034



Lithium-ion batteries (LIBs) dominate as portable power sources among many other different energy storage systems in many applications like electric vehicles and portable devices due to their excellent electrochemical performance, high energy density and cycling life. However, the further development of LIBs is facing some challenges because of limited lithium resources in Earth's crust, high costs, potential safety risks, and possible environmental problems, related to flammable and toxic organic-based electrolytes. As consequence, novel types of metal-ions batteries are considered as alternative power sources for some applications. Among the various electrochemical systems, aqueous zinc ion batteries (AZIB) have attracted significant attention as one of the research fields of energy storage systems because of their high intrinsic safety and cost effectiveness.

Manganese dioxide MnO<sub>2</sub> has been regarded as a promising cathode material for AZIBs, attributed to its environmental friendliness, abundant resources, high theoretical capacity, and relatively wide working voltage. Herein, we reported on the electrochemical performance of hydrothermally synthesized  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> reported as a cathode material for AZIBs.

The morphology, structure, and chemical composition of the product were analyzed by X-ray diffraction measurements using Cu K $\alpha$  radiation. Morphology of the materials was investigated by scanning electron microscopy. For electrochemical measurements, CR2032 coin cells were assembled with glassy fiber filter paper as separator (filled with a mixed aqueous solution of 2M ZnSO<sub>4</sub> and 0.1M MnSO<sub>4</sub> as the electrolyte) between MnO<sub>2</sub> cathode and zinc foil anode. The electrochemical performance of coin cells was tested by galvanostatic charge/discharge and cyclic voltammetry.

It was shown that Zn/MnO<sub>2</sub> cells with aqueous electrolyte demonstrated a moderate specific capacity about 160 mAh·g<sup>-1</sup> at 0.1 A·g<sup>-1</sup> and the cycling stability with 82% capacity retention after 100 cycles. It was confirmed that the electrochemical reaction proceeds as two intercalation steps with concurrent insertion of protons and zinc ions into structure of manganese oxide which commonly reported in many paper. However, the mechanism of charge storage with participation of zinc ions still controversial and needs further investigations.

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

\*corresponding author: [kamenskymisha@yandex.ru](mailto:kamenskymisha@yandex.ru) (M.A. Kamenskii) SPbU



## Сульфидно-литиевые аккумуляторы, удельная энергия и перспективы применения

Д.В. Колосницын\*, Е.В. Карасева, Л.В. Шеина, Е.В. Кузьмина,  
В.С. Колосницын

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра  
РАН, 450054, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 69



Электрохимическая система металлический литий-элементарная сера в настоящее время рассматривается как одна из наиболее перспективных систем для создания аккумуляторов с высокой удельной энергией, поскольку её теоретическая удельная энергия составляет порядка 2600 Вт·ч/кг, что позволяет ожидать создание аккумуляторов с практической удельной энергией 500 Вт·ч/кг и более. На основе системы литий-сера активно разрабатываются литий-серные аккумуляторы (ЛСА), в которых активным материалом отрицательного электрода является металлический литий, а положительного – элементарная сера. Важнейшими характеристиками аккумуляторов, определяющими масштабы их применения, помимо удельной энергии, являются безопасность, срок службы, стоимость. Стоимость ЛСА в значительной мере определяется стоимостью металлического лития, поэтому снизить их стоимость возможно, отказавшись от его применения. Отказаться от применения металлического лития можно, если использовать в качестве активного материала положительного электрода сульфид лития [1]. Такие аккумуляторы называют литий-сульфидными или сульфидно-литиевыми аккумуляторами. Использование в качестве активного материала положительного электрода сульфида лития позволяет существенно повысить безопасность аккумуляторов и снизить их стоимость.

Сульфид лития может быть получен карботермическим восстановлением сульфата лития различными углеродными материалами, например, нефтяным коксом [2]. При использовании избытка углеродного материала в одном технологическом процессе могут быть получены композиты сульфида лития с углеродом, являющиеся, по сути дела, готовыми активными материалами положительных электродов сульфидно-литиевых аккумуляторов. В качестве основы отрицательного электрода могут быть использованы различные материалы - медная фольга без каких-либо функциональных слоев, медная фольга со слоем графита, либо твёрдого углерода, способных интеркалировать ионы лития, маты из углеродных нанотрубок, углеродные втулки и многие другие.

В докладе представлены результаты экспериментальных исследований электрохимических характеристик сульфидно-литиевых ячеек и дана расчетная оценка энергетических параметров сульфидно-литиевых аккумуляторов. Проведённые расчетные оценки показали, что удельная энергия сульфидно-литиевых аккумуляторов может достигать 250-300 Вт·ч/кг, а стоимость 70-80 USD/Вт·ч.

Литература:

[1] US-8361652-B2 Lithium Sulphide Battery and Method of Producing the Same

[2] Карасева Е.В., Шеина Л.В., Колосницын В.С. // Журнал прикладной химии. – 2021. – Т. 94. Вып. 1. – С. 5-12. DOI: 10.31857/S0044461821010011.

\*автор для переписки: e-mail: [DKolosnitsyn@gmail.com](mailto:DKolosnitsyn@gmail.com) (Д.В. Колосницын) УфИХ УФИЦ РАН



## Особенности циклирования литий-серных аккумуляторов с электролитами на основе тетрафторбората лития

Л.А. Храмцова\*, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, 450054, г. Уфа, пр. Октября, 69



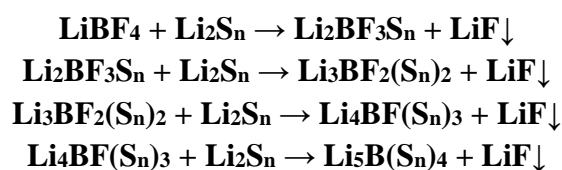
Литий-серные аккумуляторы (ЛСА) являются аккумуляторами с жидким катодом, так как электроактивные вещества положительного электрода – сера и промежуточные продукты её электрохимического восстановления, полисульфиды лития, – растворимы в электролите [1]. В качестве электролитов в ЛСА используют растворы хорошо ионизирующихся литиевых солей в апротонных диполярных растворителях (АДР). Природа аниона литиевой соли может оказывать существенное влияние на закономерности электрохимических превращений серы и полисульфидов лития и тем самым на характеристики ЛСА. Высокой степенью электролитической диссоциации обладают литиевые соли с объёмными анионами, такие как  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ . Однако применение литиевых солей с комплексными фторсодержащими анионами в электролитах ЛСА может быть осложнено их взаимодействием с полисульфидами лития.

В докладе суммированы результаты сопоставительных исследований гальваностатического циклирования литий-серных ячеек с электролитами на основе тетрафторбората, гексафторфосфата и перхлората лития в сульфолане. Электролиты на основе этих литиевых солей в сульфолане обладают высокими значениями электропроводности, которые сопоставимы между собой – при 30 °С для 1М растворов  $\text{LiBF}_4$  в сульфолане удельная электропроводность составляет 1,66 мСм/см, для  $\text{LiClO}_4$  - 2,22 мСм/см и для  $\text{LiPF}_6$  - 2,80 мСм/см [2].

Как видно из полученных данных (рис.), закономерности циклирования литий-серных ячеек, содержащих в качестве электролита сульфолановый раствор  $\text{LiBF}_4$  и сульфолановые растворы  $\text{LiPF}_6$  и  $\text{LiClO}_4$ , различны.

В процессе циклирования (после 250 цикла) литий-серные ячейки с 1М раствором  $\text{LiBF}_4$  в сульфолане перестают заряжаться до заданных значений потенциала. Это приводит к резкому уменьшению кулоновской эффективности циклирования литий-серных ячеек. Ограничение времени заряда литий-серных ячеек позволяет несколько увеличить кулоновскую эффективность циклирования, однако затем она продолжает снижаться.

Мы полагаем, что образующиеся в процессе электрохимических превращений серы полисульфиды лития взаимодействуют с анионом  $\text{BF}_4^-$ , что приводит к последовательному замещению анионов фтора на анионы полисульфида и образованию электрохимически активных борфторполисульфидов лития:



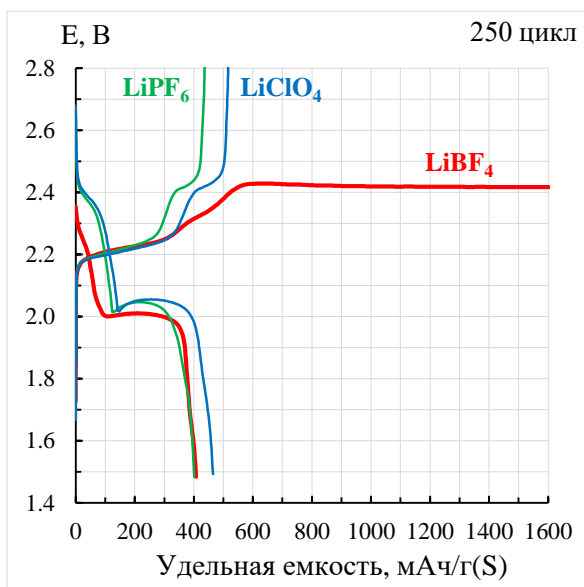
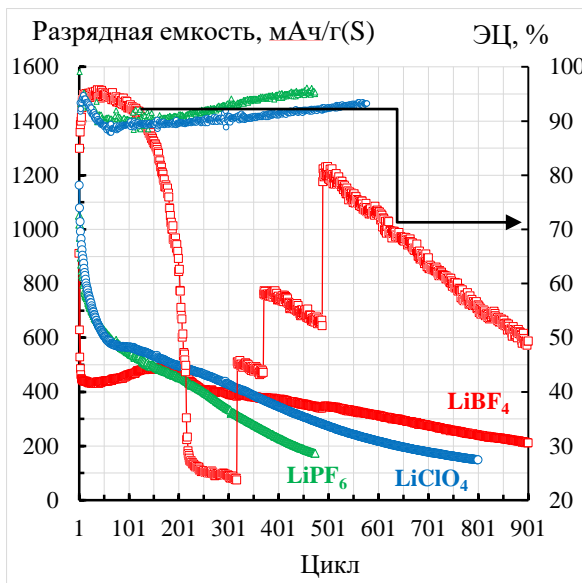
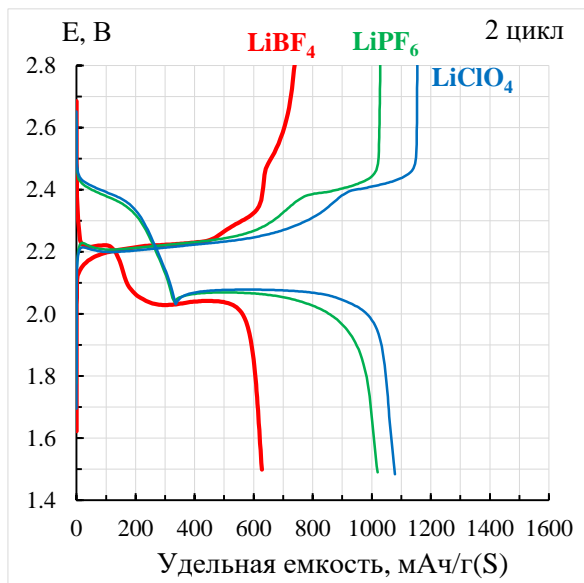


Рис.: Зарядно-разрядные зависимости (слева) и кривые изменения емкости и кулоновской эффективности циклирования (ЭЦ) литий-серных ячеек в процессе циклирования (справа). Содержание серы в положительном электроде: 2 мАч/см<sup>2</sup>; количество электролита: 4 мкл/мАч(S) Режимы циклирования: ток заряда = 0,1 мА/см<sup>2</sup>, ток разряда=0,2 мА/см<sup>2</sup>, ΔE=1,5-2,8В, t=30 °С

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №21-53-46005.

Литература:

- [1] Колосницын В.С., Карасева Е.В. // Электрохимия. - 2008. - Т.44, №5. - С.548.
- [2] Колосницын В.С., Шеина Л.В., Мочалов С.Э. // Электрохимия. - 2008. - Т. 4, №5. - С.620.

\*автор для переписки: [khramtsovala@mail.ru](mailto:khramtsovala@mail.ru) (Л.А. Храмцова) УфИХ УФИЦ РАН





## Особенности двойного электрического слоя на углероде в широком интервале температур

Д.Ю. Грызлов<sup>1</sup>, А.Ю. Рычагов<sup>1</sup>, А.М. Скундин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4*

Среди накопителей электрической энергии большое значение имеют симметричные суперконденсаторы с углеродными электродами. Температурный предел работоспособности суперконденсаторов с водными электролитами составляет от  $-20$  до  $+60^\circ\text{C}$ . В последнее время определённую популярность приобрели электролиты на основе ионных жидкостей. Ионные жидкости используются или сами по себе, или в виде растворов в традиционных органических растворителях, в результате предельно низкая температура работоспособности суперконденсаторов была доведена до  $-50^\circ\text{C}$ . В настоящей работе исследована возможность расширения температурного диапазона двойнослойного суперконденсатора в сторону низких температур за счет использования в качестве электролита раствора ионной жидкости в хладагенте. При не слишком низких температурах суперконденсатор работает при повышенном давлении.

Измерения проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке-автоклаве (до 600 атм), изготовленной из нержавеющей стали. Электрохимическая группа представляла собой симметричный электрохимический конденсатор, состоящий из двух электродов, разделенных волокнистым стеклянным сепаратором (толщиной 1 мм). Электроды изготавливались из активированной углеродной ткани CN900 («Kugagau», Япония), имеющей площадь удельной поверхности более  $1500\text{ м}^2/\text{г}$ . Электроды размером  $20\times 20$  мм и массой около 0.04 г, разделенные сепаратором, сжимались токовыми коллекторами из нержавеющей стали давлением около  $5\text{ кг}/\text{см}^2$ , что позволяло обеспечить хороший контакт. В качестве электролита использована бинарная система дифторхлорметан (фреон 22) – ионная жидкость (тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия). Концентрация ионной жидкости составляла 1 и 2 М. Для измерений при повышенных температурах ячейка нагревалась с помощью программируемого ленточного нагревателя до нужных значений температур с одновременным контролем и регистрацией давления. Для измерений при пониженных температурах ячейка помещалась в криотермостат и охлаждалась с помощью жидкого азота. Значения ёмкости рассчитывали по данным вольтамперометрии. Вольтаперограммы снимались с помощью потенциостата-гальваностата Р-20Х8 фирмы «Элинс» (Россия).

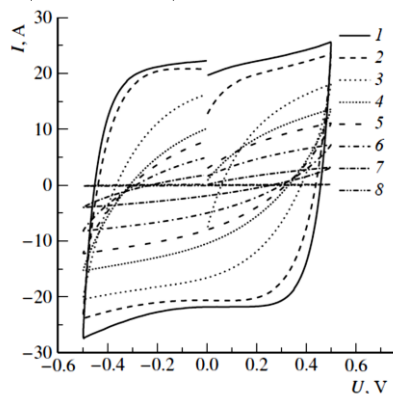


Рис.: Циклические вольтаперограммы при температурах  $+130$  (1),  $+90$  (2),  $+50$  (3),  $-40$  (4),  $-60$  (5),  $-80$  (6),  $-100$  (7) и  $-140^\circ\text{C}$  (8)

На рисунке приведены циклические вольтаперограммы, полученные в 1М растворе ионной жидкости в фреоне при скорости развертки напряжения  $10\text{ мВ}/\text{с}$  при температурах от  $-140$  до  $+130^\circ\text{C}$ . При температурах  $+90$  и  $+130^\circ\text{C}$  форма вольтаперограмм близка к идеальной для чистой ёмкости, составляющей около  $100\text{ Ф}/\text{г}$  или  $6\text{ мкФ}/\text{см}^2$ . По мере снижения температуры уменьшается ёмкость и возрастает резистивная составляющая, что приводит к закономерному изменению вида вольтаперограммы.



## Materials and technology for fabrication of thin-film solid-state lithium-ion batteries

A.S. Rudy<sup>1</sup>, A.M. Skundin<sup>2</sup>, V.V. Naumov<sup>1</sup> and Yu.S. Tortseva<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Nanotechnologies in Electronics, P.G. Demidov Yaroslavl State University, Sovetskaya Street 14, Yaroslavl 150003, Russia

<sup>2</sup> Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Laboratory of processes in batteries, 31, Leninsky ave., 119071;



Currently the most common chemical power sources for portable electronics are lithium-ion batteries (LIB). The electrodes of such batteries are manufactured by the method of squeegee application of pastes on the down conductor made of metal foil, and have a thickness of several tens of microns. Industrial LIBs are produced in the form of cylindrical and prismatic elements, as well as in the form of pouches. The last two types of batteries structurally are stacks of electrodes separated by sheets of non-woven polypropylene 15-20 microns thick, impregnated with electrolyte. These stacks are placed in a sealed metal can or polymer pouch. Thus, the minimum thickness of pouches with liquid electrolyte exceeds several millimeters, and the thickness of prismatic LIBs is even higher. At the same time, to feed miniature electronic devices, smart cards, RFID tags, wearable gadgets, implants, etc. batteries of significantly less thickness are required, i.e. less than one millimeter. Such thicknesses is attainable only for thin-film solid-state lithium-ion batteries (SSLIB).

In present report the results on the study of functional layers of solid-state thin-film lithium-ion batteries are presented. According to the charge-discharge characteristics of SSLIB, anode and cathode layers of a porous, large-block and columnar structure have an advantage over dense defect-free films. They provide the penetration of lithium to the entire depth of the film, which allows to use charge-discharge modes of more than 10C without noticeable degradation of battery layers. On the contrary, in dense defect-free films, lithium diffuses only into the near-surface volume of the electrode layer.

The study of the elemental composition of functional layers carried out by the energy dispersive method has shown that the Si@O@Al anode layer is efficient at oxygen concentrations 13-23 at.%, aluminium concentration 12-42 at.% and silicon concentration 40-70 at.%. For solid electrolyte LiPON, the N/O ratio at which SSLIBs are efficient is defined as 0.08-0.29. According to the results of SSLIB studies by the XPA method, it was confirmed that LiPON and Si@O@Al after their deposition by the magnetron method, are always amorphous. Carrying out high-temperature anneals at 500°C did not reveal crystallization of LiPON. The cathode material LiCoO<sub>2</sub>, after deposition by magnetron sputtering, usually has a microcrystalline structure, as indicated by diffraction peaks. High-temperature annealing at 500 °C and higher has little effect on the degree of crystallization of these films.

### Acknowledgments

This work was carried out with financial support from the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of the state assignment of P.G. Demidov Yaroslavl State University No. 0856-2020-0006.

\*corresponding author: [rudy@uniyar.ac.ru](mailto:rudy@uniyar.ac.ru)

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

### А

Абакумов А.М.	9, 37
Агафонов Д.В.	74
Аксёнов Д.А.	98
Аксенова С.В.	40
Алексеева А.М.	20, 37, 41
Анищенко Д.В.	91
Антипов Е.В.	20, 34, 36, 37, 41, 42, 48, 92
Апостолова М.О.	45
Астрова Е.В.	72, 73

### Б

Баймуратова Г.Р.	27, 83
Белецкий Е.В.	91
Березина О.Я.	113
Блатов В.А.	52, 95
Бобриков И.А.	21
Бобылёва З.В.	37, 45, 46
Борисевич С.С.	101
Брынцев А.М.	110
Булдашов И.А.	38
Буряк Н.С.	36, 42
Бушкова О.В.	13, 24, 51, 58, 101

### В

Войт Е.И.	82
Волков А.И.	113, 114
Вольфкович Ю.М.	12

### Г

Гаврилин И.М.	23, 60
Гамаюмова И.М.	26
Гаркушин И.К.	64
Герасименко А.В.	70
Глазкова И.С.	34
Глушенков А.М.	75
Гнеденков С.В.	39, 47, 70, 82
Гридина Н.А.	26
Груздев А.И.	108, 110, 111
Грызлов Д.Ю.	43, 44, 119

### Д

Давыдов С.В.	108
Дзюба М.Ю.	61

Диксит А.	26
Добровольский Ю.А.	51, 58, 59, 71
Донец М.Е.	21
Дрожжин О.А.	20, 32, 34, 36, 37, 41, 45, 46, 48, 92
Дружинин К.В.	62

### Е

Евщик Е.Ю.	51, 59, 71
Егорова Е.М.	64
Елисеева С.Н.	114, 115

### Ж

Жаров Н.В.	40
Жданов В.В.	88
Железнов В.В.	39, 82
Жугаевич А.	76, 98
Журавлев В.Д.	13

### З

Захаркин М.В.	36, 41, 42
Зиатдинов А.М.	39, 70

### И

Иваненко В.И.	40
Иванов А.Л.	67, 77, 78
Иванов Г.А.	67
Иванищев А.В.	26
Иванищева И.А.	26
Ильин А.Н.	108, 110
Ильина Е.А.	55, 62, 80
Истомина А.С.	51, 58
Иткис Д.М.	87

### К

Кабанов А.А.	17, 52, 55, 97
Кабанова Н.А.	52
Каменский М.А.	114, 115
Капаев Р.Р.	25, 76
Карасева Е.В.	56, 57, 78, 81, 99, 100, 105, 107, 116, 117
Каюмов Р.Р.	51, 58
Киреева Н.	53

Кирсанова М.А.	10
Колмаков В.Г.	59
Колосницын В.С.	56, 57, 67, 77, 78, 81, 99, 100, 105, 107, 116, 117
Колосницын Д.В.	77, 116
Комиссарова Е.А.	27, 83
Кондратьев В.В.	113, 114, 115
Коржаков А.А.	26
Корнейков Р.И.	40
Корчун А.В.	59, 71
Косова Н.В.	10, 12, 17, 35, 69
Кошкина А.А.	24
Кубарьков А.В.	16, 18
Кудряшова Ю.О.	43, 44, 60
Кузнецов М.В.	24
Кузьмина А.А.	23, 43, 68
Кузьмина Е.В.	81, 99, 100, 105, 107, 116
Кулова Т.Л.	23, 31, 43, 44, 60, 68
Курашкина А.А.	20
Курявый В.Г.	39, 47, 70, 82
<b>Л</b>	
Лакиенко Г.П.	46
Лакшми В.	75
Лев О.	38, 75
Левин О.В.	91
Левин Э.Е.	42
Липкин М.С.	112
Ложкина Д.А.	73
Лончакова О.В.	18
Луценко Д.С.	48
Лялин Е.Д.	80
<b>М</b>	
Майоров В.Ю.	39, 47, 70, 82
Маслова М.В.	40
Махов Д.В.	26
Махов С.В.	26
Медведев А.Г.	38, 75
Мельник Е.А.	38
Мироненко А.А.	63
Михайлов А.А.	38, 75
Мищенко К.В.	10, 17
Морхова Е.А.	17, 52
Мочалов С.Э.	67

<b>Н</b>	
Наумов В.В.	120
Недолужко А.И.	90
Неумоин А.И.	47
Нефедова К.В.	13
Никитина В.А.	11, 42
Николаев В.	38
Новожилова А.В.	63
Новоселов В.В.	112
<b>О</b>	
Обрезков Ф.А.	15
Овчинников М.Ю.	100
Опра Д.П.	39, 47, 70, 82
Осипова Д.А.	77
Охотников К.	55

<b>П</b>	
Парфеньева А.В.	72, 73
Первов В.С.	53
Перфильева Т.И.	36, 41
Першина С.В.	61
Петерс Г.С.	37
Подгорбунский А.Б.	39, 47, 70, 82
Подгорнова О.А.	10, 12, 17
Полякова Л.С.	74
Пресняков И.А.	34
Приходченко П.В.	38, 75
Прокофьев Е.Н.	111
Пушко С.В.	108, 110, 111

<b>Р</b>	
Резницких О.Г.	24, 51, 58
Ромадина Е.И.	19
Руди А.С.	63, 120
Рулев А.А.	87
Румянцев А.М.	72, 73
Рыбаков К.С.	26, 97
Рычагов А.Ю.	119
Рязанцев С.В.	37

<b>С</b>	
Саввина А.А.	56
Самигуллин Р.Р.	92
Самойлова Н.Ю.	21
Самсонов Г.В.	112
Сангинов Е.А.	51
Саповский И.М.	39

Семенихин О.А.	18	Федотов С.С.	33, 98
Семенкова А.	112		
Семькина Д.О.	10, 12, 17	<b>Х</b>	
Сергеев В.Г.	16	Хамитов Э.М.	101
Синебрюхов С.Л.	39, 47, 70, 82	Харченко А.В.	64
Скундин А.М.	43, 44, 119, 120	Храмцова Л.А.	117
Сладкевич С.	38	Хурсан С.Л.	100
Слободюк А.Б.	10, 39		
Соболев А.В.	34	<b>Ц</b>	
Соколов А.А.	39, 47, 70, 82	Цыдыпылов Д.З.	69
Сосенкин В.Е.	12		
Стенина И.А.	68	<b>Ч</b>	
Стивенсон К.Дж.	14, 15, 19, 25, 76	Чернюк С.Д.	58
Суловикин Ю.В.	74	Чиркова Е.В.	23
<b>Т</b>		Чудова Н.В.	81
Таланкин А.А.	80		
Тимошина Е.И.	16	<b>Ш</b>	
Ткаченко И.А.	39, 70	Шакирова Н.В.	81, 107
Толстопятова Э.Г.	114	Шарлаев А.С.	113
Торцева Ю.С.	63, 120	Шевцов М.С.	108, 111
Трипольская Т.А.	38	Шевченко В.А.	34
Трошин П.А.	27, 83	Шеина Л.В.	57, 116
Труссов И.	98	Шестаков А.Ф.	27
		Шиндров А.А.	10, 17, 35
<b>У</b>		Шмыглёва Л.В.	51, 58
Улин В.П.	72, 73	Шунаев В.В.	96
Устинов А.Ю.	70, 82		
Ушаков А.В.	26, 96, 97	<b>Я</b>	
		Ягодин В.В.	24
<b>Ф</b>		Ярмоленко О.В.	27, 83
Фазлиев Т.М.	38	Ярославцева Т.В.	24, 51, 101
Файзуллин Р.З.	59		
Фёдорова А.А.	91		

## СПИСОК УЧАСТНИКОВ КОНФЕРЕНЦИИ

### А

- Абакумов А.М. Центр энергетических наук и технологий, Сколковский институт науки и технологий, 143026, г. Москва, Московская обл., Россия
- Агафонов Д.В. Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 26
- Аксёнов Д.А. Skolkovo Institute of Science and Technology, Bolshoy Boulevard 30, bld. 1, Moscow, Russia 121205
- Аксенова С.В. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН), Академгородок, 26а, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209
- Алексеева А.М. Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Россия
- Анищенко Д.В. Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, 198504, г. Санкт-Петербург, Университетский пр., 26
- Антипов Е.В. Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Россия  
Skoltech Center for Energy Science and Technology, Skolkovo Institute of Science and Technology, 143026, Moscow
- Апостолова М.О. Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Россия
- Астрова Е.В. Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая улица, 26

### Б

- Баймуратова Г.Р. Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Семёнова, 1
- Батрак Д.В. АО «ЦКБ МТ «Рубин», 191119, Санкт-Петербург, ул. Марата, д. 90
- Белецкий Е.В. Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, 198504, г. Санкт-Петербург, Университетский пр., 26
- Березина О.Я. Petrozavodsk State University, Lenin Street 33, Petrozavodsk, Russia, 185910
- Блатов В.А. Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, ул. Московское шоссе 34, г. Самара, Россия, 443086  
Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская 244, Самара, Россия, 443100
- Бобриков И.А. Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований, 141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, д.6
- Бобылёва З.В. Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Россия
- Борисевич С.С. Уфимский институт химии УФИЦ РАН, 450054, Уфа, пр. Октября, 71  
Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Семёнова, 1
- Брынцев А.М. АО «Корпорация «ВНИИЭМ», 107078, РФ, г. Москва, Хоромный тупик, дом 4, строение 1
- Булдашов И.А. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Leninskii Prosp 31, Moscow 119991, Russia
- Буряк Н.С. МГУ им. Ломоносова, Ленинские горы 1/3, Москва, 119991, Россия
- Бушкова О.В. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91  
Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Семёнова, 1

## В

- Войт Е.И. Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690022, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159
- Волков А.И. Saint Petersburg State University, Institute of Chemistry, 7/9 Universitetskaya nab., Saint Petersburg
- Вольфкович Ю.М. Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

## Г

- Гаврилин И.М. Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4  
Национальный исследовательский университет «МИЭТ», 124498, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, дом 1
- Гамаюмова И.М. Институт химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, 410012, Саратов, ул. Астраханская, 83, Россия
- Гаркушин И.К. Самарский государственный технический университет, г. Самара, Молодогвардейская, 244
- Герасименко А.В. Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 690022 Vladivostok, Russia
- Глазкова И.С. Department of Chemistry, Moscow State University, 119991 Moscow, Russia
- Глушенков А.М. Research School of Chemistry, The Australian National University, Canberra, ACT, 2601, Australia
- Гнеденков С.В. Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия Владивостока, 159, г. Владивосток, 690022, Россия
- Гридина Н.А. Институт химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, 410012, Саратов, ул. Астраханская, 83, Россия
- Груздев А.И. АО «Корпорация «ВНИИЭМ», 107078, РФ, г. Москва, Хоромный тупик, дом 4, строение 1
- Грызлов Д.Ю. Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

## Д

- Давыдов С.В. АО «Корпорация «ВНИИЭМ», 107078, РФ, г. Москва, Хоромный тупик, дом 4, строение 1
- Дзюба М.Ю. Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, Россия
- Диксит А. Департамент физики и центр солнечной энергетики, Индийский институт технологий Джодхпур 342011, Раджастан, Индия
- Добровольский Ю.А. ИПХФ РАН, Россия, Московская область, г. Черноголовка, проспект академика Семенова, 1
- Донец М.Е. Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, 119991, г. Москва, Ленинские горы, д.1
- Дрожжин О.А. Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Россия  
Skoltech Center for Energy Science and Technology, Skolkovo Institute of Science and Technology, 143026, Moscow
- Дружинин К.В. Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ул. Академическая, 20, Екатеринбург, Россия  
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, г. Екатеринбург, Россия

## Е

- Евдокимов М.И. Южный федеральный университет, химический факультет, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 7
- Евщик Е.Ю. ИПХФ РАН, Россия, Московская область, г. Черноголовка, проспект академика Семенова 1
- Егорова Е.М. Самарский государственный технический университет, г. Самара, Молодогвардейская, 244

- Ежов И.С. Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого" (ФГАОУ ВО "СПбПУ"), 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29
- Елисеева С.Н. Saint Petersburg State University, Institute of Chemistry, 7/9 Universitetskaya nab., Saint Petersburg, Russia, 199034

## Ж

- Жаров Н.В. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН), Академгородок, 26а, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209
- Жданов В.В. Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, ул. Политехническая 26, г. Санкт-Петербург, 194021, Россия
- Железнов В.В. Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690022, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159
- Жугаевич А. Skolkovo Institute of Science and Technology, Bolshoy Boulevard 30 bld. 1, 121205, Moscow, Russia
- Жужельский Д.В. ООО «ОмЛиберСайнс», 190005, г. Санкт-Петербург, Набережная обводного канала, дом 118А, литера Х, офис 328А
- Журавлев В.Д. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

## З

- Захаркин М.В. Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Россия, г. Москва, Ленинские горы, 1 стр.3  
Сколковский институт науки и технологий, Россия, г. Москва, Инновационный центр Сколково, Большой бульвар, 30, стр.
- Зиятдинов А.М. Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690022, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159

## И

- Иваненко В.И. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН), Академгородок, 26а, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209
- Иванов А.Л. Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, 450054, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 69
- Иванов Г.А. (Ivanov G.A.) Sigma Lithium Ltd, D5 Culham Science Centre, Abingdon, Oxfordshire, OX14 3DB
- Иванищев А.В. Институт химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, 410012, Саратов, ул. Астраханская, 83, Россия
- Иванищева И.А. Институт химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, 410012, Саратов, ул. Астраханская, 83, Россия
- Ильин А.Н. АО «Корпорация «ВНИИЭМ», 107078, РФ, г. Москва, Хоромный тупик, дом 4, строение 1
- Ильина Е.А. Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ул. Академическая 20, г. Екатеринбург, Россия, 62013
- Истомина А.С. Институт химии твердого тела УрО РАН, 620108, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91



- Иткис Д.М. Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991 г. Москва, ул. Косыгина, д.4
- К**
- Кабанов А.А. Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская 244, г. Самара, Россия, 443100  
ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе 18, г. Новосибирск, Россия, 630090
- Кабанова Н.А. Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская 244, г. Самара, Россия, 443100
- Каменский М.А. Saint Petersburg State University, Institute of Chemistry, 7/9 Universitetskaya nab., Saint Petersburg, Russia, 199034
- Капаев Р.Р. Skolkovo Institute of Science and Technology, Bolshoy Boulevard 30 bld. 1, 121205, Moscow, Russia
- Карасева Е.В. Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, 450054, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 69
- Каюмов Р.Р. Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Семёнова, 1
- Киреева Н. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, 31, Leninsky prospekt, 119071, Moscow, Russian Federation
- Кирсанова М.А. Сколковский институт науки и технологий, 121205, г. Москва, Нобеля, 3
- Колмаков В.Г. ИПХФ РАН, Россия, Московская область, г. Черноголовка, проспект академика Семенова, 1
- Колосницын В.С. Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, 450054, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 69
- Колосницын Д.В. Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, 450054, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 69
- Кольцов С.А. ПАО «Химико-металлургический завод» Россия, г. Красноярск, ул. Александра Матросова, 30, стр.1
- Комиссарова Е.А. ИПХФ РАН, Россия, Московская область, г. Черноголовка, проспект академика Семенова, 1
- Кондратьев В.В. Saint Petersburg State University, Institute of Chemistry, 7/9 Universitetskaya nab., Saint Petersburg
- Коржаков А.А. Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского. 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83
- Корнейков Р.И. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН), Академгородок, 26а, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209
- Корнилов Д.Ю. ООО "НПО "Графеника". 107143, г. Москва, ул. Пермская, д. 1, с. 7-8
- Корчун А.В. ИПХФ РАН, Россия, Московская область, г. Черноголовка, проспект академика Семенова 1
- Косова Н.В. ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, г. Новосибирск, 630128
- Кошкина А.А. Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
- Крупин А.В. АО «Спектроскопические системы», 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31
- Кубарьков А.В. Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3
- Кудряшова Ю.О. Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Ленинский пр-т д.31, к.4
- Кузнецов М.В. Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
- Кузьмина А.А. Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
- Кузьмина Е.В. Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, 450054, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 69

- Кукушкина О.В. ООО «ОмЛиберСайнс», 190005, г. Санкт-Петербург, Набережная обводного канала, дом 118А, литера Х, офис 328А
- Кулова Т.Л. Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4
- Курашкина А.А. МГУ им. Ломоносова, Ленинские горы 1/3, г. Москва, 119991, Россия
- Куравый В.Г. Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия Владивостока, 159, г. Владивосток 690022, Россия

## Л

- Лакиенко Г.П. Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Россия
- Лакшми В. Institute for Frontier Materials, Deakin University, Geelong Campus at Waurn Ponds, VIC 3216, Australia
- Лев О. Hebrew University of Jerusalem, Casali Ctr, Edmond J Safra Campus, IL-91904 Jerusalem, Israel
- Левин О.В. Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, 198504, г. Санкт-Петербург, Университетский пр., 26
- Левин Э.Е. МГУ им. Ломоносова, Ленинские горы 1/3, г. Москва, 119991, Россия
- Липкин М.С. Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, 346428, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132
- Ложкина Д.А. Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая улица, 26
- Лончакова О.В. МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
- Луценко Д.С. Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, Россия, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
- Лялин Е.Д. Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ул. Академическая, д. 20, г. Екатеринбург, Россия  
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, д. 19, г. Екатеринбург, Россия

## М

- Майоров В.Ю. Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия Владивостока, 159, г. Владивосток 690022, Россия
- Маслова М.В. Институт химии и технологий редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН), Академгородок, 26а, г. Апатиты, Мурманская обл., Россия, 184209
- Махов Д.В. Институт химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, 410012, Саратов, ул. Астраханская, 83, Россия
- Махов С.В. Институт химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, 410012, Саратов, ул. Астраханская, 83, Россия
- Медведев А.Г. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Leninskii Prosp 31, Moscow 119991, Russia
- Медведева А.Е. Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН. 119991, Москва, Ленинский проспект, 31
- Мельник Е.А. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Leninskii Prosp 31, Moscow 119991, Russia
- Мещеряков К.Н. АО «ЦКБ МТ «Рубин», 191119, Санкт-Петербург, ул. Марата, д. 90
- Мироненко А.А. Department of Nanotechnologies in Electronics, P.G. Demidov Yaroslavl State University, Sovetskaya Street 14, Yaroslavl 150003, Russia
- Михайлов А.А. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Leninskii Prosp 31, Moscow 119991, Russia
- Мищенко К.В. ИХТТМ СО РАН, 630128, г. Новосибирск, Кутателадзе, 18

- Мороз А.В.  
Морхова Е.А. ООО "АКА-ЛОДЖИК", г. Красногорск, Ильинское шоссе, д.1А, пом. 14.2 Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, ул. Московское шоссе 34, г. Самара, Россия, 443086 Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская 244, г. Самара, Россия, 443100
- Мочалов С.Э. ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе 18, г. Новосибирск, Россия, 630090 Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, 450054, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 69

## Н

- Наумов В.В. Department of Nanotechnologies in Electronics, P.G. Demidov Yaroslavl State University, Sovetskaya Street 14, Yaroslavl 150003, Russia
- Недолужко А.И. Сколковский институт науки и технологий, Большой бул., 30, стр. 1, Инновационный центр Сколково, г. Москва, Россия
- Неумоин А.И. Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия Владивостока, 159, г. Владивосток 690022, Россия
- Нефедова К.В. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
- Нижниковский Е.А. Секция прикладных проблем при Президиуме РАН, 119333, г. Москва, ул. Губкина, 3
- Никитина В.А. МГУ им. Ломоносова, Ленинские горы 1/3, г. Москва, 119991, Россия Сколковский институт науки и технологий, Нобеля 3, г. Москва, 143025, Россия
- Николаев В. Hebrew University of Jerusalem, Casali Ctr, Edmond J Safra Campus, IL-91904 Jerusalem, Israel
- Новожилова А.В. Department of Nanotechnologies in Electronics, P.G. Demidov Yaroslavl State University, Sovetskaya Street 14, Yaroslavl 150003, Russia
- Новоселов В.В. АО «Энергия», 39977, Россия, Липецкая область, г. Елец, пос. Электрик, 1

## О

- Обрезков Ф.А. Сколковский Институт Науки и Технологий, Большой бульвар д.30, стр.1, г. Москва 121205, Россия
- Овчинников М.Ю. Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, 450054, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 69
- Опра Д.П. Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия Владивостока, 159, г. Владивосток 690022, Россия
- Осипова Д.А. Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, 450054, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 69
- Охотников К.С. Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская 244, г. Самара, Россия, 443100

## П

- Парфеньева А.В. Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая улица 26
- Первов В.С. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, 31, Leninsky prospect, 119071, Moscow, Russian Federation
- Перфильева Т.И. Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Россия, г. Москва, Ленинские горы, д.1 стр.3
- Першина С.В. Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ул. Академическая, 20, г. Екатеринбург, Россия
- Петерс Г.С. Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", 123182, г. Москва, Россия
- Подгорбунский А.Б. Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия Владивостока, 159, г. Владивосток 690022, Россия
- Подгорнова О.А. Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18
- Полякова Л.С. Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 26

- Порошина К.Е. ПАО «Химико-металлургический завод» Россия, г. Красноярск, ул. Александра Матросова, 30, стр.1
- Пресняков И.А. Department of Chemistry, Moscow State University, 119991 Moscow, Russia
- Приходченко П.В. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Leninskii Prosp 31, Moscow 119991, Russia
- Прокофьев Е.Н. АО «Корпорация «ВНИИЭМ», 107078, РФ, г. Москва, Хоромный тупик, дом 4, строение 1
- Пушко С.В. АО «Корпорация «ВНИИЭМ», 107078, РФ, г. Москва, Хоромный тупик, дом 4, строение 1

## Р

- Резницких О.Г. Институт химии твердого тела УрО РАН, 620108, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
- Ромадина Е.И. Сколковский институт науки и технологий, Территория Инновационного Центра «Сколково», Большой бульвар д.30, стр.1, г. Москва, 121205, Россия
- Руди А.С. (Rudy A.S.) Department of Nanotechnologies in Electronics, P.G. Demidov Yaroslavl State University, Sovetskaya Street 14, Yaroslavl 150003, Russia
- Рулев А.А. Исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991 г. Москва, ул. Косыгина, д.4
- Румянцев А.М. Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая улица 26
- Рыбаков К.С. ФГБОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского», г. Саратов, ул. Астраханская, 83
- Рычагов А.Ю. Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4
- Рязанцев С.В. Центр энергетических наук и технологий, Сколковский институт науки и технологий, 143026, г. Москва, Московская обл., Россия

## С

- Саввина А.А. Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, 450054, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 69
- Савенко И.В. АО «ЦКБ МТ «Рубин», 191119, г. Санкт-Петербург, ул. Марата, д. 90
- Самигуллин Р.Р. Химический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Россия
- Самойлова Н.Ю. Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, Объединенный институт ядерных исследований, 141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, д.6
- Сангинов Е.А. Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Семёнова, 1
- Саповский И.М. Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690022, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159
- Семенихин О.А. МГУ имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
- Семенкова А. АО «Энергия», 39977, Россия, Липецкая область, г. Елец, пос. Электрик, 1
- Семькина Д.О. Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18
- Сергеев В.Г. Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3
- Синебрюхов С.Л. Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия Владивостока, 159, г. Владивосток 690022, Россия
- Скундин А.М. Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Ленинский пр-т 31к4
- Сладкевич С. Hebrew University of Jerusalem, Casali Ctr, Edmond J Safra Campus, IL-91904 Jerusalem, Israel
- Слободюк А.Б. Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690022, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159
- Соболев А.В. Department of Chemistry, Moscow State University, 119991 Moscow, Russia
- Соколов А.А. Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, проспект 100-летия Владивостока, 159, г. Владивосток 690022, Россия

- Сосенкин В.Е. Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4
- Стенина И.А. Институт общей и неорганической химии РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.31
- Стивенсон К.Дж. (Stevenson K.J.) Skolkovo Institute of Science and Technology, Bolshoy Boulevard 30 bld. 1, 121205, Moscow, Russia
- Суровикин Ю.В. Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, г. Омск, ул. Нефтезаводская, дом 54

## Т

- Таланкин А.А. Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, ул. Академическая, д. 20, г. Екатеринбург, Россия  
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, д. 19, г. Екатеринбург, Россия
- Тимошина Е.И. Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 г. Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3
- Ткаченко И.А. Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690022, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159
- Толстопятова Э.Г. Saint Petersburg State University, Institute of Chemistry, 7/9 Universitetskaya nab., Saint Petersburg, Russia, 199034
- Торцева Ю.С. Department of Nanotechnologies in Electronics, P.G. Demidov Yaroslavl State University, Sovetskaya Street 14, Yaroslavl 150003, Russia
- Трипольская Т.А. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Leninskii Prosp 31, Moscow 119991, Russia
- Трошин П.А. Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Семёнова, 1
- Трусов И. Skolkovo Institute of Science and Technology, Bolshoy Boulevard 30, bld. 1, Moscow, Russia 121205

## У

- Улин В.П. Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, 194021, г. Санкт-Петербург, Политехническая улица, 26
- Устинов А.Ю. Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, 690022, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159
- Ушаков А.В. ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт химии, г. Саратов  
ООО «Научный центр «Автономные источники тока», г. Саратов

## Ф

- Фазлиев Т.М. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Leninskii Prosp 31, Moscow 119991, Russia
- Файзуллин Р.З. Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, проспект академика Семёнова, 1
- Фёдорова А.А. Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, 198504, г. Санкт-Петербург, Университетский пр., 26
- Федотов С.С. Skolkovo Institute of Science and Technology, Bolshoy Boulevard 30, bld. 1, Moscow, Russia 121205
- Федотова А.А. АО «ЦКБ МТ «Рубин», 191119, г. Санкт-Петербург, ул. Марата, д. 90

## Х

- Хамитов Э.М. Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, 450054, г. Уфа, пр. Октября, 69
- Харченко А.В. Самарский государственный технический университет, г. Самара, Молодогвардейская, 244
- Храмцова Л.А. Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, 450054, г. Уфа, пр. Октября, 69
- Хурсан С.Л. Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, 450054, г. Уфа, пр. Октября, 69

## Ц

Цыдыпылов Д.З. Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18  
Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск, ул. Пирогова  
2

## Ч

Чернюк С.Д. Институт химии твердого тела УрО РАН, 620108, г. Екатеринбург,  
ул. Первомайская, 91  
Чигарев А.В. АО " ЦКБ МТ "Рубин". 191119, г. Санкт-Петербург, ул. Марата, д. 90  
Чиркова Е.В. Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119071, г. Москва, Ленинский проспект, д.31, корп.4  
Чудова Н.В. Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского  
центра РАН, 450054, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 69

## Ш

Шакирова Н.В. Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского  
центра РАН, 450054, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 69  
Шарлаев А.С. Petrozavodsk State University, Lenin Street 33, Petrozavodsk, Russia, 185910  
Шачиков Д.В. Частное предприятие "ИлПа Тех", Беларусь  
Шевцов М.С. АО «Корпорация «ВНИИЭМ», 107078, РФ, г. Москва, Хоромный тупик, дом  
4, строение 1  
Шевченко В.А. Department of Chemistry, Moscow State University, 119991 Moscow, Russia  
Center for Electrochemical Energy Storage, Skolkovo Institute of Science and  
Technology, Nobel Str. 3, 143026 Moscow, Russia  
Шейна Л.В. Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского  
центра РАН, 450054, Россия, г. Уфа, пр. Октября, 69  
Шестаков А.Ф. Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г.  
Черноголовка, проспект академика Семёнова, 1  
Шиндров А.А. ИХТТМ СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, г. Новосибирск, 630128  
Шмыглёва Л.В. Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г.  
Черноголовка, проспект академика Семёнова, 1  
Шунаев В.В. ФГБОУ ВО «СГУ имени Н. Г. Чернышевского», Институт физики,  
г. Саратов

## Щ

Щадилов Е.В. ООО «РУСТОР», 121205, г. Москва, территория Инновационного центра  
«Сколково», Большой бульвар, д.42, стр.1, пом.332

## Я

Ярославцева Т.В. Институт химии твердого тела УрО РАН, 620108, г. Екатеринбург,  
ул. Первомайская, 91  
Ярмоленко О.В. Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г.  
Черноголовка, проспект академика Семёнова, 1  
Ягодин В.В. Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии  
наук, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

## СОДЕРЖАНИЕ

### **Секция 1. Материалы положительных электродов для литиевых и литий-ионных аккумуляторов**

<i>Слоистые оксидные катодные материалы для литий-ионных аккумуляторов</i>	9
А.М. Абакумов	
<i>Катодные материалы с разупорядоченной структурой каменной соли для литий-ионных аккумуляторов</i>	10
Н.В. Косова, Д.О. Семькина, А.А. Шиндров, О.А. Подгорнова, К.В. Мищенко, А.Б. Слободюк, М.А. Кирсанова	
<i>Кинетика зародышеобразования и распространения межфазной границы в процессах интеркаляции, сопровождающихся фазовыми переходами</i>	11
В.А. Никитина	
<i>Получение пористых катодных материалов с использованием механической активации и различных прекурсоров углерода</i>	12
О.А. Подгорнова, Д.О. Семькина, Ю.М. Вольфович, В.Е. Сосенкин, Н.В. Косова	
<i>Синтез <math>LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2</math> в реакциях горения</i>	13
К.В. Нефедова, В.Д. Журавлев, О.В. Бушкова	
<i>High Resolution In Situ Studies of Beyond Lithium-ion Based Energy Storage Chemistries</i>	14
К.К. Stevenson	
<i>Перспективные катодные материалы на основе полимерных ароматических аминов для двухионных аккумуляторов</i>	15
Ф.А. Обрезков, К.Дж. Стивенсон	
<i>Влияние полимерных связующих и углеродных нанотрубок на электрохимические и физико-химические свойства катодов на основе <math>LiFePO_4</math></i>	16
А.В. Кубарьков, Е.И. Тимошина, В.Г. Сергеев	
<i>Теоретическое и экспериментальное исследование диффузионных свойств DRX оксидов: <math>Li_{1+0.5x}Ti_xMn_{1-1.5x}O_2</math> и <math>Li_{1+y}Nb_yMn_{1-2y}O_2</math></i>	17
Д.О. Семькина, А.А. Шиндров, О.А. Подгорнова, К.В. Мищенко, Е.А. Морхова, А.А. Кабанов, Н.В. Косова	
<i>Анализ импеданса литий-ионных аккумуляторов методом распределения времен релаксации (DRT)</i>	18
О.А. Семенихин, А.В. Кубарьков, О.В. Лончакова	
<i>Дизайн новых органических редокс-активных соединений для неводных проточных аккумуляторов</i>	19
Е.И. Ромадина, К.Дж. Стивенсон	

<i>Разработка новой методики синтеза катодных материалов со структурой оливина из натрийсодержащих прекурсоров и исследование их электрохимических свойств</i>	20
А.А. Курашкина, О.А. Дрожжин, А.М. Алексеева, Е.В. Антипов	
<i>Влияние механического помола различной интенсивности на структурные и электрохимические свойства катодных материалов на основе литий-никель-марганец-кобальтового оксида</i>	21
И.А. Бобриков, М.Е. Донец, Н.Ю. Самойлова	
<i>Исследование электрохимических характеристик положительных электродов литий-ионного аккумулятора при пониженных температурах</i>	23
А.А. Кузьмина, И.М. Гаврилин, Е.В. Чиркова, Т.Л. Кулова	
<i>Исследование деградации электрода на основе литий-марганцевой шпинели</i>	24
А.А. Кошкина, Т.В. Ярославцева, О.Г. Резницких, В.В. Ягодин, М.В. Кузнецов, О.В. Бушкова	
<i>A conjugated ladder-type polymer with hexaazatriphenylene units as a cathode material for lithium, sodium and potassium batteries</i>	25
R.R. Karaev, K.J. Stevenson	
<i>Взаимосвязь структурных и электрохимических свойств полианионных соединений лития и переходных металлов</i>	26
А.В. Иванищев, А.В. Ушаков, И.А. Иванищева, Н.А. Гридина, И.М. Гамаюмова, С.В. Махов, А.А. Коржаков, К.С. Рыбаков, Д.В. Махов, А. Диксит	
<i>Электродные материалы на основе координационных полимеров Ni(II) и Cu(II), совместимость с электролитами</i>	27
Г.Р. Баймуратова, Е.А. Комиссарова, П.А. Трошин, А.Ф. Шестаков, О.В. Ярмоленко	
<b>Секция 2. Натрий-ионные аккумуляторы</b>	
<i>Высокоёмкие анодные материалы на основе германия для литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов</i>	31
Т.Л. Кулова	
<i>Натрий-ионные аккумуляторы: от материалов к прототипам аккумуляторов</i>	32
О.А. Дрожжин	
<i>Высокоэнергоемкие электродные материалы для натрий-ионных аккумуляторов</i>	33
С.С. Федотов	
<i>Electrochemical properties and structural transformations in <math>O3\text{-NaFe}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{O}_2</math> as cathode materials for Na-ion batteries</i>	34
V.A. Shevchenko, O.A. Drozhzhin, I. S. Glazkova, A.V. Sobolev, I.A. Presniakov, E.V. Antipov	



<i>Смешанно-анионные железо-натрийсодержащие соединения как матрицы для обратимой интеркаляции ионов щелочных металлов</i>	35
А.А. Шиндров, Н.В. Косова	
<i>Связь электрохимических свойств и фазовых превращений в катодных материалах со структурой NASICON</i>	36
М.В. Захаркин, Т.И. Перфильева, Н.С. Буряк, О.А. Дрожжин, Е.В. Антипов	
<i>Определение механизма запасания энергии в неграфитизируемом углероде как анодном материале для металл-ионных аккумуляторов</i>	37
З.В. Бобылёва, О.А. Дрожжин, С.В. Рязанцев, А.М. Алексеева, Г.С. Петерс, А.М. Абакумов, Е.В. Антипов	
<i>Zinc sulfide-reduced graphene oxide composite: green synthesis and application in Na-ion batteries</i>	38
А.А. Mikhaylov, A.G. Medvedev, I.A. Buldashov, T.M. Fazliev, E.A. Mel'nik, T.A. Tripol'skaya, S. Sladkevich, V. Nikolaev, O. Lev, P.V. Prikhodchenko	
<i>Электрофизические и магнитные свойства нанотрубок допированного никелем <math>Na_2Ti_3O_7</math>, полученных гидротермальным способом</i>	39
А.Б. Подгорбунский, Д.П. Опра, В.В. Железнов, И.А. Ткаченко, А.М. Зиатдинов, А.Б. Слободюк, А.А. Соколов, В.Ю. Майоров, В.Г. Курявый, И.М. Саповский, С.Л. Синябрюхов, С.В. Гнеденков	
<i>Ионообменный синтез твердого электролита <math>Li_{0.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3</math> структуры NASICON с высокой литий-ионной проводимостью</i>	40
В.И. Иваненко, М.В. Маслова, Р.И. Корнейков, Н.В. Жаров, С.В. Аксенова	
<i>Новый катодный материал для натрий-ионных аккумуляторов <math>Na_3VSc(PO_4)_3</math> со структурой типа NASICON</i>	41
Т.И. Перфильева, А.М. Алексеева, М.В. Захаркин, О.А. Дрожжин, Е.В. Антипов	
<i>Природа кинетической поляризации при интеркаляции натрия в структуру <math>Na_4MnV(PO_4)_3</math></i>	42
Н.С. Буряк, В.А. Никитина, М.В. Захаркин, Э.Е. Левин, Е.В. Антипов	
<i>Синтез и электрохимические свойства фосфида германия при обратимом внедрении натрия</i>	43
А.М. Скундин, Д.Ю. Грызлов, О.Ю. Кудряшова, А.А. Кузьмина, Т.Л. Кулова	
<i>Композитный материал фосфор-углерод для натрий ионных аккумуляторов</i>	44
Д.Ю. Грызлов, Ю.О. Кудряшова, Т.Л. Кулова, А.М. Скундин	
<i>Влияние типа органических прекурсоров на основе сахаров на свойства неграфитизируемого углерода как анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов</i>	45
М.О. Апостолова, З.В. Бобылёва, О.А. Дрожжин	

<i>Синтез и функциональные свойства композитов на основе углерода для натрий-ионных аккумуляторов</i>	46
Г.П. Лакиенко, З.В. Бобылёва, О.А. Дрожжин	
<i>Синтез и свойства мезопористого нанотрубчатого <math>Na_2Ti_3O_7</math> для отрицательных электродов натрий-ионных аккумуляторов</i>	47
А.И. Неумоин, Д.П. Опра, С.Л. Синебрюхов, А.А. Соколов., А.Б. Подгорбунский, В.Ю. Майоров, В.Г. Курявый, С.В. Гнеденков	
<i>Изучение низкотемпературных свойств материалов и электролитов металл-ионных аккумуляторов</i>	48
Д.С. Луценко, О.Д. Дрожжин, Е.В. Антипов	
<b>Секция 3. Электролиты для литиевых и литий-ионных аккумуляторов</b>	
<i>Полимерные электролиты на основе литиевой формы мембраны Нафион</i>	51
О.В. Бушкова, Е.А. Сангинов, А.С. Истомина, Р.Р. Каюмов, О.Г. Резницких, Т.В. Ярославцева, Л.В. Шмыглёва, Е.Ю. Евщик, Ю.А. Добровольский	
<i>База данных ионных проводников Battery Materials Database</i>	52
Е.А. Морхова, А.А. Кабанов, Н.А. Кабанова, В.А. Блатов	
<i>Modeling ionic conductivities and activation energies in garnet-structured electrolytes: composition, disorder and processing influence</i>	53
N. Kireeva, V.S. Pervov	
<i>Теоретическое и экспериментальное исследование ионной проводимости в системе <math>Li_{7-x}La_3Zr_{2-x}Ta_xO_{12}</math></i>	55
А.А. Кабанов, Е.А. Ильина, К.С. Охотников	
<i>Состав и свойства электролитных систем на основе сольватных комплексов литиевых солей с сульфоланом</i>	56
А.А. Саввина, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын	
<i>Сольватные ионные жидкости на основе сульфолана – перспективные электролиты для литиевых и литий-ионных аккумуляторов</i>	57
Л.В. Шеина, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын	
<i>Фазовые равновесия и литий-ионная проводимость в системе Нафион-<math>Li^+</math> – этиленкарбонат</i>	58
А.С. Истомина, О.Г. Резницких, С.Д. Чернюк, Р.Р. Каюмов, Л.В. Шмыглёва, Ю.А. Добровольский, О.В. Бушкова	
<i>Литированная форма Нафиона, пластифицированная в растворах солей лития, в качестве электролита литий-ионного аккумулятора</i>	59
Е.Ю. Евщик, Р.З. Файзуллин, А.В. Корчун, В.Г. Колмаков, Ю.А. Добровольский	

- Улучшение электрохимических характеристик германиевых электродов при циклировании в электролитах с добавкой виниленакарбоната* 60  
Ю.О. Кудряшова, И.М. Гаврилин, Т.Л. Кулова
- Стеклокерамические электролиты на основе системы  $Li_2O-Al_2O_3-B_2O_3-GeO_2-P_2O_5$*  61  
С.В. Першина, М.Ю. Дзюба
- Оптимизация границы раздела между Li анодом и  $Li_{6.6}Al_{0.05}La_3Zr_{1.75}Nb_{0.25}O_{12}$  твердым электролитом* 62  
Е.А. Ильина, К.В. Дружинин
- Model of a polarized Pt-LiPON-Pt structure discharge through an external load in the range of low temperatures* 63  
A.S. Rudy, A.A. Mironenko, A.V. Novozhilova and Yu.S. Tortseva
- Анализ ряда трехкомпонентных взаимных систем  $Li^+, Rb^+ // HaI^-, CrO_4^{2-}$  ( $HaI^- - F^-, Cl^-, Br^-, I^-$ ) и исследование системы  $Li^+, Rb^+ // Br^-, CrO_4^{2-}$*  64  
А.В. Харченко, И.К. Гаркушин, Е.М. Егорова
- Секция 4. Материалы отрицательных электродов для литиевых и литий-ионных аккумуляторов**
- Проблемы и перспективы изготовления металлических литиевых электродов методами вакуумного осаждения* 67  
С.Э. Мочалов, А.Л. Иванов, В.С. Колосницын, Г.А. Иванов
- Электрохимическое поведение титаната лития, легированного галлием, в широком диапазоне потенциалов* 68  
А.А. Кузьмина, Т.Л. Кулова, И.А. Стенина
- Структурно-морфологические и электрохимические свойства  $TiNb_2O_7$  – нового анодного материала для литий-ионных аккумуляторов* 69  
Д.З. Цыдыпылов, Н.В. Косова
- Enhancing lithium and sodium storage properties of  $TiO_2(B)$  nanobelts by doping with nickel and zinc* 70  
D.P. Opra, S.V. Gnednikov, S.L. Sinebryukhov, A.V. Gerasimenko, A.M. Ziatdinov, A.A. Sokolov, A.B. Podgorbunsky, A.Yu. Ustinov, V.G. Kuryavyi, V.Yu. Mayorov, I.A. Tkachenko
- Кремний-углеродные материалы отрицательного электрода для литий-ионных аккумуляторов* 71  
А.В. Корчун, Е.Ю. Евщик, Ю.А. Добровольский
- Кремний-углеродные нанокмозиты для анодов литий-ионных аккумуляторов* 72  
А.М. Румянцев, А.В. Парфеньева, Е.В. Астрова, В.П. Улин
- Аноды литий-ионных аккумуляторов на основе монооксида кремния, карбонизированной фторуглеродом* 73

Д.А. Ложкина, Е.В. Астрова, В.П. Улин, А.М. Румянцев, А.В. Парфеньева	
<i>Наноконпозиционные анодные материалы на основе технического углерода для литий-ионных аккумуляторов</i>	74
Л.С. Полякова, Д.В. Агафонов, Ю.В. Суловикин	
<i>Conversion/alloying anode materials for metal-ion batteries obtained by peroxide method</i>	75
P.V. Prikhodchenko, V. Lakshmi, A.M. Glushenkov, A.G. Medvedev, A.A. Mikhaylov, O. Lev	
<i>Ni-based coordination polymer derived from benzenetetramine as an anode material for safe fast-charging Li-, Na- and K-ion batteries: electrochemistry and charge storage mechanisms</i>	76
R.R. Караев, A. Zhugayevych, K.J. Stevenson	
<i>Влияние температуры, состава и свойств электролитных систем на длительность циклирования металлического литиевого электрода</i>	77
Д.А. Осипова, Д.В. Колосницын, А.Л. Иванов, В.С. Колосницын	
<i>Метод определения состава осадков, образующихся при катодном осаждении металлического лития</i>	78
А.Л. Иванов, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын	
<i>Li-In сплав: получение, свойства и применение</i>	80
Е.Д. Лялин, Е.А. Ильина, А.А. Таланкин	
<i>Отрицательные электроды для литий-ионных аккумуляторов. Ренессанс нефтяных коксов.</i>	81
Е.В. Кузьмина, Н.В. Чудова, Н.В. Шакирова, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын	
<i>Структура и электрохимические свойства микротрубок диоксида титана, легированного гафнием, цирконием, азотом и фтором</i>	82
А.А. Соколов, Д.П. Опра, С.В. Гнеденков, В.В. Железнов, Е.И. Войт, С.Л. Синябрюхов, А.Б. Подгорбунский, А.Ю. Устинов, В.Ю. Майоров, В.Г. Курявый	
<i>Металл координационные полимерные соединения на основе никеля и меди как перспективные анодные материалы</i>	83
Г.Р. Баймуратова, Е.А. Комиссарова, П.А. Трошин, О.В. Ярмоленко	
<b>Секция 5. Проблемы безопасности литиевых и литий-ионных аккумуляторов</b>	
<i>Безопасность превыше всего: от литий-металлических аккумуляторов к литий-ионным и обратно</i>	87
Д.М. Иткис, А.А. Рулев	
<i>Проблемы безопасности литий-ионных батарей и пути их решения</i>	88
В.В. Жданов	
<i>Химия катастрофы: анализ пожароопасности литий-ионных аккумуляторов</i>	90

А.И. Недолужко

*Материалы с переменным сопротивлением для повышения безопасности литий-ионных аккумуляторов* 91

О.В. Левин, Е.В. Белецкий, А.А. Фёдорова, Д.В. Анищенко

*Безопасные материалы для металл-ионных аккумуляторов* 92

Р.Р. Самигуллин, О.А. Дрожжин, Е.В. Антипов

**Секция 6. Исследования электродных и электролитных материалов методами компьютерного моделирования, квантовой химии и молекулярной динамики**

*Методы компьютерного дизайна активных материалов для ионных батарей* 95

В.А. Блатов

*О применении методов квантовой химии для оценки свойств углеродных наноструктур, декорированных электрохимически активными материалами* 96

А.В. Ушаков, В.В. Шунаев

*Эксперимент и квантово-химическая оценка параметров диффузии ионов лития в электродном материале* 97

К.С. Рыбаков, А.В. Ушаков, А.А. Кабанов

*Structure, energetics, and dynamics of unexpected hydroxyl defects in  $\text{LiFePO}_4$  cathode material* 98

D.A. Aksyonov, A. Zhugayevych, I. Trussov, S.S. Fedotov

*Исследования физико-химических свойств и строения растворов перхлората лития в сульфолане методом молекулярной динамики* 99

Е.В. Кузьмина, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын

*DFT моделирование комплексов полисульфидов лития с сульфоланом: строение и термодинамика электрохимических трансформаций* 100

М.Ю. Овчинников, Е.В. Кузьмина, Е.В. Карасева, С.Л. Хурсан, В.С. Колосницын

*Квантовохимическое и молекулярно-динамическое исследование структур ближнего порядка в растворах  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  в бинарном растворителе этиленкарбонат/сульфолан* 101

С.С. Борисевич, Э.М. Хамитов, Т.В. Ярославцева, О.В. Бушкова

**Секция 7. Литиевые и литий-ионные аккумуляторы. Исследования, производство, применения.**

*Литий-серные аккумуляторы. Направления развития, проблемы и достижения.* 105

В.С. Колосницын, Е.В. Карасева, Е.В. Кузьмина

<b><i>О факторах, влияющих на скорость снижения емкости литий-серных аккумуляторов в процессе циклирования</i></b>	<b>107</b>
Е.В. Карасева, Н.В. Шакирова, Е.В. Кузьмина, В.С. Колосницын	
<b><i>Методические подходы к оценке технического состояния литий-ионной аккумуляторной батареи низкоорбитального космического аппарата в процессе эксплуатации</i></b>	<b>108</b>
А.И. Груздев, С.В. Давыдов, С.В. Пушко, М.С. Шевцов	
<b><i>Исследование деградации литий-ионных аккумуляторов в процессе длительного зарядно-разрядного циклирования и хранения</i></b>	<b>110</b>
А.М. Брынцев, А.И. Груздев, А.Н. Ильин, С.В. Пушко	
<b><i>Моделирование работы литий-ионной аккумуляторной батареи в системе электроснабжения космического аппарата</i></b>	<b>111</b>
А.И. Груздев, Е.Н. Прокофьев, С.В. Пушко, М.С. Шевцов	
<b><i>Комплексные методы контроля и исследования материалов в производстве литий-ионных аккумуляторов на АО «Энергия»</i></b>	<b>112</b>
А. Семенкова, В.В. Новоселов, Г.В. Самсонов, М.С. Липкин	
<b><i>Electrochemical performance of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cathodes in zinc (2+)-containing aqueous electrolytes</i></b>	<b>113</b>
V.V. Kondratiev, A.I. Volkov, A.S. Sharlaev, O.Y. Berezina	
<b><i>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@PEDOT as high-performance cathode material for aqueous zinc-ion batteries</i></b>	<b>114</b>
S.N. Eliseeva, F.S. Volkov, M.A. Kamenskii, E.G. Tolstopjatova, V.V. Kondratiev	
<b><i>Synthesis and electrochemical performance of δ-MnO<sub>2</sub> as cathode material for aqueous zinc-ion batteries</i></b>	<b>115</b>
M.A. Kamenskii, S.N. Eliseeva, V.V. Kondratiev	
<b><i>Сульфидно-литиевые аккумуляторы, удельная энергия и перспективы применения</i></b>	<b>116</b>
Д.В. Колосницын, Е.В. Карасева, Л.В. Шеина, Е.В. Кузьмина, В.С. Колосницын	
<b><i>Особенности циклирования литий-серных аккумуляторов с электролитами на основе тетрафторбората лития</i></b>	<b>117</b>
Л.А. Храмова, Е.В. Карасева, В.С. Колосницын	
<b><i>Особенности двойного электрического слоя на углероде в широком интервале температур</i></b>	<b>119</b>
Д.Ю. Грызлов, А.Ю. Рычагов, А.М. Скундин	
<b><i>Materials and technology for fabrication of thin-film solid-state lithium-ion batteries</i></b>	<b>120</b>
A.S. Rudy, A.M. Skundin, V.V. Naumov and Yu.S. Tortseva	
<b>Авторский указатель</b>	<b>121</b>
<b>Список участников конференции</b>	<b>124</b>
<b>Содержание</b>	<b>133</b>



Исследовательские потенциостаты-гальваностаты с опциями измерения импеданса;  
Внешние усилители тока и напряжения;  
Измерители импеданса;  
Тестирование материалов;  
Промышленные и исследовательские станции тестирования батарей;  
Станции тестирования топливных элементов;  
Сканирующие системы;  
Устройства вращающегося электрода;  
Устройства кварцевого микробаланса;  
Аксессуары для тестирования батарей и ХИТ;  
Широкий спектр ячеек, электродов и т.д.  
Спектрометры кругового дихроизма.



**Официальный представитель в РФ**  
**ООО "АКА-ЛОДЖИК"**  
г. Красногорск, Ильинское ш, дом № 1А, пом 14.2  
+7 (969) 077-72-72;  
[www.ilpa-tech.ru](http://www.ilpa-tech.ru), [www.aka-logic.ru](http://www.aka-logic.ru)





# Сухие герметичные перчаточные боксы СПЕКС ГБ

- основа любой современной химической, физической лаборатории или производства. Они собрали в своей конструкции последние достижения фундаментальной науки и инженерной мысли.

В несколько раз дешевле европейских аналогов, они существенно превосходят их по качеству и стоимости обслуживания.

Современная элементная база, сенсорная панель управления системами откачки, автоматический запуск и регенерация позволяют автоматизировать процесс работы с боксом по заданной программе.

Инновационное производство компании позволяет изготавливать их в любых типоразмерах, с различными конфигурациями шлюзов, соединять между собой, интегрировать вакуумные камеры, напылительные установки, пневматические системы, оптическое и электронное оборудование.

Боксы незаменимы при получении высокочистых материалов в микроэлектронике, тонких пленок и катализаторов, литий-ионных батарей и конденсаторов, а также при проведении лабораторных и методических исследований с гигроскопичными или токсичными веществами.

## Базовые типоразмеры (мм) боксов СПЕКС ГБ и систем очистки СПЕКС ГБСО:

Одна сторона (две стороны) 2 перчатки  
Одна сторона (две стороны) 3 перчатки  
Одна сторона (две стороны) 4 перчатки  
Одинарная система газоочистки  
Двойная система газоочистки

~ 1200\*760\*900  
~ 1500\*760\*900  
~ 1900\*760\*900  
~ 600\*800\*850  
~ 600\*900\*850



## Рабочие характеристики:

Блок питания	- 220 В (АС), 50 Гц
Предельная мощность	- 3000 Вт
Рабочий газ	- N <sub>2</sub> , Ar, He, инертные газы
Управляющий газ	- сжатый воздух или инертный газ
Регенерационный газ	- смесь рабочего газа с водородом
Содержание воды и кислорода при стандартных условиях (200С, 1 атм)	- не более 1 ppm
Вакуумирование шлюза	- до 100 Па
Датчик содержания воды	MITCHELL
Датчик содержания кислорода	GNL-B5

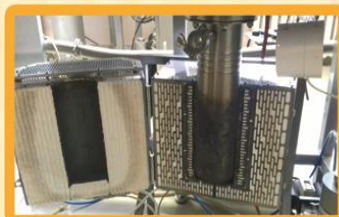




## Реализованные проекты



**Изготавливаем и интегрируем дополнительное оборудование**



Печь распашная с ретортой



Пылесос



Выкатные и подвижные полки



# RUSTOR

Разработка и производство передовых катодных материалов  
на основе сложных  
оксидов лития, никеля, марганца и кобальта

## КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ

Поликристаллический  
агломерированный NMC111

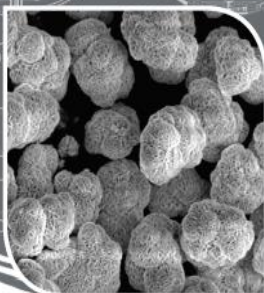
Ёмкость	155 мАч/г
Рабочий потенциал	3,7 В
Энергоёмкость	570 Втч/кг
Насыпная плотность	1,9 г/см <sup>3</sup>

Поликристаллический  
агломерированный NMC622

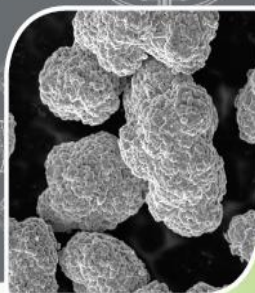
Ёмкость	175 мАч/г
Рабочий потенциал	3,7 В
Энергоёмкость	665 Втч/кг
Насыпная плотность	2,2 г/см <sup>3</sup>

Поликристаллический  
агломерированный LiRichNMC

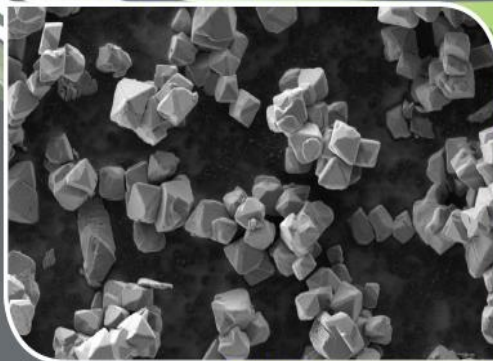
Ёмкость	240 мАч/г
Рабочий потенциал	3,8 В
Энергоёмкость	912 Втч/кг
Насыпная плотность	1,7 г/см <sup>3</sup>



NMC622 прекурсор



NMC622 поликристаллический



NMC622 монокристаллический

## РАЗРАБАТЫВАЕМЫЕ КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Поликристаллический агломерированный  
NMC532

Ёмкость	170 мАч/г
Рабочий потенциал	3,7 В
Энергоёмкость	630 Втч/кг

Поликристаллический агломерированный  
NMC811

Ёмкость	195 мАч/г
Рабочий потенциал	3,7 В
Энергоёмкость	712 Втч/кг
Насыпная плотность	2,0 г/см <sup>3</sup>

Монокристаллический NMC622

Ёмкость	160 мАч/г
Рабочий потенциал	3,7 В
Энергоёмкость	592 Втч/кг
Высокая насыпная плотность	>3 г/см <sup>3</sup>
Сохранение ёмкости после 300 циклов	91%

Монокристаллический NMC952525

Ёмкость	215 мАч/г
Рабочий потенциал	3,7 В
Энергоёмкость	795 Втч/кг
Сохранение ёмкости после 100 циклов	95%

Общество с ограниченной  
ответственностью «РУСТОР»

121205, Москва, территория  
Инновационного центра Сколково,  
Большой бульвар, дом 42, стр. 1, пом. 332.  
<https://russianstorage.org/>  
Контакты: [taba88@inbox.ru](mailto:taba88@inbox.ru)





# OhmLiberScience

## лабораторное оборудование

для разработки и изготовления макетов различных типов аккумуляторов



## анодные материалы

LTO, SiO<sub>2</sub>, графит, углеродные нанотрубки и др.



## катодные материалы

LMO, LCO, NMC, LFP, Li<sub>2</sub>O, Li(OH)<sub>2</sub>, графит и др.

## промышленное оборудование

пилотные и промышленные линии производства



## связующие и электролиты

PVDF, CMC, LA132, PAA, SBR и др.



## вспомогательное оборудование

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



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



СЕРВИС И КОНСУЛЬТАЦИИ

ГАРАНТИЯ ОТ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

ПУСКО-НАЛАДОЧНЫЕ РАБОТЫ

ВОЗМОЖНОСТЬ ПОСТОПЛАТЫ



+79111659550  
+79111659434



sales@olsci.com  
marketing@olsci.com



190005, г. Санкт-Петербург, Набережная Обводного канала, дом 118А,  
литера X, офис 328, БЦ "Малевич"







Научное издание

**АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ  
В ЛИТИЕВЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ**

*Материалы XVI Международной конференции  
20 – 24 сентября 2021 года  
Уфа, Россия*

Под редакцией В.С. Колосницына

---

Подписано в печать 02.09.2021.  
Формат 60x84<sup>1</sup>/<sub>8</sub> Усл. печ. л.16,28. Бумага мелованная 115 г/м<sup>2</sup>.  
Гарнитура Times New Roman  
Печать цифровая.  
Тираж 120 экз. Заказ №1352

---

Отпечатано в соответствии с предоставленными оригинал-макетами  
в типографии ООО «Лайм»  
450037, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Комсомольская, 82А  
тел.: +7 (347) 241-47-80

