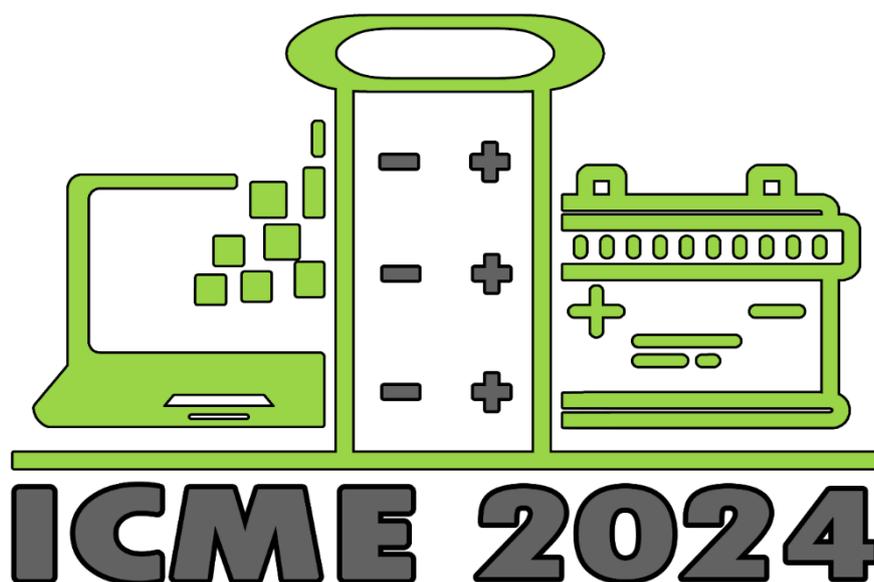


# ИОННЫЕ ПРОВОДНИКИ: ОТ МОДЕЛИРОВАНИЯ К ЭКСПЕРИМЕНТУ

Материалы школы-конференции  
молодых ученых с международным участием

1–4 октября 2024 года, г. Самара



Самара  
Самарский государственный технический университет  
2024



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

---

# ИОННЫЕ ПРОВОДНИКИ: ОТ МОДЕЛИРОВАНИЯ К ЭКСПЕРИМЕНТУ

*Материалы школы-конференции  
молодых ученых с международным участием*

*1–4 октября 2024 года, г. Самара*

*Школа-конференция посвящается 110-летию СамГТУ*

Самара  
Самарский государственный технический университет  
2024

Печатается по решению методического совета химико-технологического факультета СамГТУ (протокол № 1 от 13.09.2024 г.).

УДК 544.6(06)

ББК 24.5я4

И 75

**Ионные проводники: от моделирования к эксперименту:** материалы школы-конференции молодых ученых с международным участием / Под ред. *В.А. Блатова, А.А. Кабанова, Е.А. Морховой.* – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2024. – 75 с.

ISBN 978-5-7964-2476-6

Публикуются материалы школы-конференции молодых ученых с международным участием «Ионные проводники: от моделирования к эксперименту» (ICME), которая была проведена на базе СамГТУ 1–4 октября 2024 г. В материалах школы-конференции авторы представляют оригинальные результаты исследований различных аспектов в области электрохимических систем хранения энергии, полученные с помощью современных теоретических и экспериментальных методов. В материалах обсуждаются актуальные вопросы развития систем электрохимического хранения энергии, синтеза и исследования новых материалов и результаты моделирования ионной проводимости в кристаллах.

**Рецензенты:** д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры «Общая и теоретическая физика» Самарского национального исследовательского университета им. акад. С.П. Королева *Е.К. Башикиров*, д-р хим. наук, профессор с возложением обязанностей зав. кафедрой электрохимии, доцент Санкт-Петербургского государственного университета *В.В. Кондратьев*

УДК 544.6(06)

ББК 24.5я4

И 75

ISBN 978-5-7964-2476-6

© Авторы, 2024

© Самарский государственный  
технический университет, 2024

## СОСТАВ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА

*Председатель организационного комитета:*

Блатов В.А. – зав. кафедрой СамГТУ, д.х.н.

*Заместитель председателя:*

Кабанов А.А. – доцент СамГТУ, к.ф.-м.н.

*Ответственный секретарь:*

Морхова Е.А. – старший преподаватель СамГТУ, к.х.н.

*Члены оргкомитета:*

Антонюк А.В. – магистрант СамГТУ

Афанасьева А.Д. – аспирант СамГТУ

Барабанова Е.Д. – аспирант СамГТУ

Бурчаков А.В. – доцент СамГТУ, к.х.н.

Гаркушин И. К. – профессор СамГТУ, д.х.н.

Дворянова Е.М. – доцент СамГТУ, к.х.н.

Крутов А.Ф. – профессор СамГТУ, д.ф.-м.н.

Медриш О.И. – заместитель директора МНИЦТМ СамГТУ

Осипов В.Т. – магистрант СамГТУ

Плешаков К.Д. – магистрант СамГТУ

Филатова О.А. – инженер СамГТУ

Фролов Е.И. – доцент СамГТУ, к.х.н.

## **THE ORGANIZING COMMITTEE**

### *Conference Chair*

Vladislav Blatov – Chair, Samara State Technical University, Russia

### *Vice-chair*

Artem Kabanov – Samara State Technical University, Russia

### *Executive Secretary*

Yelizaveta Morkhova – Samara State Technical University, Russia

### *Committee members*

Alexander Antonyuk – Samara State Technical University, Russia

Anastasiya Afanasyeva – Samara State Technical University, Russia

Ekaterina Barabanova – Samara State Technical University, Russia

Aleksandr Burchakov – Samara State Technical University, Russia

Ivan Garkushin – Samara State Technical University, Russia

Ekaterina Dvoryanova – Samara State Technical University, Russia

Alexander Krutov – Samara State Technical University, Russia

Oleg Medrish – Samara State Technical University, Russia

Vladislav Osipov – Samara State Technical University, Russia

Konstantin Pleshakov – Samara State Technical University, Russia

Olga Filatova – Samara State Technical University, Russia

Evgeniy Frolov – Samara State Technical University, Russia

## СОСТАВ ПРОГРАММНОГО КОМИТЕТА

*Председатель программного комитета:*

Блатов В.А. – зав. кафедрой СамГТУ, д.х.н.

*Члены программного комитета:*

Абакумов А.М. – директор Центра по энергетическим наукам и технологиям в Сколковском институте науки и технологий, к.х.н.

Анимица И.Е. – профессор УрФУ, д.х.н.

Антипов Е.В. – зав. кафедрой МГУ, д.х.н., чл.-корр. РАН

Жилинский В.В. – доцент БГТУ (Белоруссия), к.х.н.

Иванов-Шиц А.К. – профессор НИЦ «Курчатовский институт», д.х.н.

Немудрый А.П. – директор ИХТТМ СО РАН, д.х.н., чл.-корр. РАН

Ненашев М.В. – первый проректор-проректор по научной работе СамГТУ, д.т.н.

Пийр И.В. – г.н.с. Института Химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, д.х.н.

Golov A.A. – researcher CIC energiGUNE (Spain), к.х.н.

Singh R.K. – Professor of Banaras Hindu University (India), PhD

Leisegang T. – Researcher TU Bergakademie Freiberg (Germany), PhD

## **PROGRAM COMMITTEE**

### *Conference Chair*

Blatov V.A. – Samara State Technical University, Russia

### *Committee members*

Abakumov A.M. – Skoltech, Russia

Animitsa I.E. – Ural Federal University, Russia

Antipov E.V. – Moscow State University, Russia

Golov A.A. – CIC energiGUNE, Spain

Ivanov-Schitz A.K. – NRC “Kurchatov Institute”, Russia

Leisegang T. – TU Bergakademie Freiberg, Germany

Nemudry A.P. – ISSCM SB RAS, Russia

Nenashev M.V. – Samara State Technical University, Russia

Piir I.V. – Institute of Chemistry, FRC Komi Science Center, UB RAS, Russia

Singh R.K. – Banaras Hindu University, India

Zhylinski V.V. – Belarusian State Technological University, Belarus

## **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

# Ионообменные и миграционные свойства природных титано- и цирконосиликатов: экспериментальные и теоретические данные

Аксенов С.М.<sup>1,@</sup>

<sup>1</sup>ФИЦ Кольский научный центр РАН, г. Апатиты, Россия

@ [aks.crys@gmail.com](mailto:aks.crys@gmail.com)

Микропористые титаносиликаты семейства гетерофиллосиликатов с общей формулой  $A_k[M_{(3n+1)}O_{2n}(Ti_2O_2\{Si_{2n}O_{(5n+2)}\}_2O_m)]$  [1] состоят из трехслойных *НОН*-модулей, где центральный *O*-слой образован реберносвязанными *M*-октаэдрами, а внешние *H*-слои представлены сеткой из  $SiO_4$ -тетраэдров и  $TiO_6$ -октаэдров, характеризуются наличием систем широких пересекающихся (группа перротита;  $n = 1$ ) или параллельных [надгруппа астрофиллита ( $n = 2$ ), группа нафертисита ( $n = 3$ ), вебленит ( $n = 1; n = 4$ )] каналов. Такие соединения представляют интерес как перспективные материалы, обладающие сорбционными и ионообменными свойствами [2].

По данным теоретического топологического анализа установлено, что каркасные представители надгруппы астрофиллита обладают одномерными каналами проводимости ионов  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$  и  $Rb^+$  вдоль направления (100), тогда как ион  $Cs^+$  слишком крупный и не может мигрировать вдоль канала. Аналогичный характер проводимости установлен также и для структурного типа нафертисита, что подтверждается экспериментальными данными [3]. Характер ионной проводимости изменяется с одномерного на двумерный при использовании ионов  $Li^+$ , так как благодаря малому радиусу возможна их миграция между соседними каналами. В кристаллической структуре вебленита присутствуют два типа каналов: узкий и широкий. В узком канале возможна миграция ионов достаточно малого радиуса, например  $Na^+$ , но с увеличением радиуса иона его ширина становится недостаточной, в то время как эффективные размеры широкого канала в структуре вебленита позволяют обеспечить ионный обмен во встречных потоках для всех ионов, включая крупный  $Cs^+$ .

Анализ возможных путей миграции ионов  $\text{Na}^+$  в цирконосиликатах группы эвдиалита показал, что все возможные типы каркасов эвдиалитового типа пригодны при значении  $Rad(\text{min}) = 1.85 \text{ \AA}$  [4]. В восьми типах каркасов эвдиалитового типа миграция ионов  $\text{Na}^+$  возможна при нормальных температурах и давлениях [ $Rad(\text{min}) = 2.0 \text{ \AA}$ ]. Анализ базовой сетки эвдиалитового типа показал, что ионы  $\text{Na}^+$  мигрируют через шести- и семичленные кольца, в то время как остальные являются слишком узкими. Данные расчеты находятся в согласии с наблюдаемыми сростками минералов группы эвдиалита, для которых характерно концентрически-зональное строение. При этом минералы контактируют друг с другом по четким границам и находятся в гомоосевых взаимоотношениях, что фиксируется по их одновременному погасанию.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ № 20-77-10065-П.*

- [1] Modularity, poly-typism, topology, and complexity of crystal structures of inorganic compounds (Review) / Aksenov S.M. [et al.] // J. Struct. Chem. 2023. Vol. 64. Pp. 1797–2028.
- [2] Layered titanosilicates – A review and some results on the hydrothermal synthesis of bafertisite / G. Ferraris [et al.] // Micropor. Mesopor. Mater. 2008. Vol. 107. Pp. 108–112.
- [3] Ion exchange properties of natural titanium silicate caryochroite  $(\text{Na},\text{Sr})_3\{(\text{Fe},\text{Mg})^{2+}_{10}(\text{OH})_6[\text{TiO}(\text{Si}_6\text{O}_{17})(\text{OH})_{0.5}]_2\} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  with a 1D system of parallel wide channels: Experimental study and theoretical analysis of the topochemical mechanisms / N.V. Chukanov [et al.] // Micropor. Mesopor. Mater. 2021. Vol. 312. P. 110776.
- [4] Aksenov S.M. The role of local heteropolyhedral substitutions in the stoichiometry, topological characteristics and ion-migration paths in the eudialyte-related structures: a quantitative analysis / S.M. Aksenov // Acta Crystallogr. B. 2022. Vol. 78. Pp. 80–90.

**Квантово-химическое исследование влияния допирования  
дисульфида молибдена ( $\text{MoS}_2$ ) атомами азота  
на электрохимические свойства**

Алексеев В.А.<sup>1,®</sup>, Булушева Л.Г.<sup>1</sup>, Окотруб А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
пр. Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090, Россия*

<sup>®</sup>[alekseev@niic.nsc.ru](mailto:alekseev@niic.nsc.ru)

Дисульфид молибдена ( $\text{MoS}_2$ ) – самый доступный представитель класса дихалькогенидов переходных металлов.  $\text{MoS}_2$  имеет гексагональную слоистую структуру, обладает высокой теоретической электрохимической емкостью 669 мАм/ч [1]. Эти свойства делают  $\text{MoS}_2$  перспективной платформой для дизайна электрохимических накопителей энергии.

Использование чистого  $\text{MoS}_2$  в литий-ионных аккумуляторах ограничено низкой электронной проводимостью, быстрым падением емкости из-за плохой обратимости конверсии. Для улучшения целевых параметров можно применять гетероатомное допирование. Например, элемент азот интересен благодаря своей доступности. В работах [2, 3] показано увеличение электрохимической емкости после введения допанта. Этот эффект можно связать с появлением дополнительных энергоемких центров интеркаляции вблизи гетероатомов, увеличением отклика образца из-за лучшей проводимости, переносом заряда. Целью данной работы является исследование влияния упомянутых факторов на свойства N- $\text{MoS}_2$  с помощью методов квантовой химии.

В ходе работы было выбраны энергетически выгодные распределения азота в структуре N- $\text{MoS}_2$  при концентрациях 4,2, 12,5 ат. %. Исследована возможность концентрирования лития вблизи атомов азота в ходе интеркаляции. Изучено поведение N- $\text{MoS}_2$  в ходе глубокого литирования путем проведения молекулярно-динамических симуляций. Работа выполнена с помощью пакета программ открытого кода Quantum ESPRESSO.

*Работа поддержана Российским научным фондом, грант № 23-73-00048.*

- [1] Electrochemical Reaction Mechanism of the MoS<sub>2</sub> Electrode in a Lithium-Ion Cell Revealed by in Situ and Operando X-ray Absorption Spectroscopy / L. Zhang [et al.] // Nano Lett. American Chemical Society, 2018. Vol. 18. No. 2. Pp. 1466–1475.
- [2] Effect of molybdenum disulfide doping with substitutional nitrogen and sulfur vacancies on lithium intercalation / A.A. Kotsun [et al.] // J. Alloys Compd. 2023. Vol. 947. P. 169689.
- [3] The origin of the enhanced performance of nitrogen-doped MoS<sub>2</sub> in lithium ion batteries / Q. Liu [et al.] // Nanotechnology. Institute of Physics Publishing. 2016. Vol. 27. No. 17.

## Протонные проводники на основе гексагональных перовскитов

Анимитца И.Е.<sup>1,®</sup>, Андреев Р.Д.<sup>1</sup>, Корона Д.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет  
им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
г. Екатеринбург, Россия  
® [irina.animitsa@urfu.ru](mailto:irina.animitsa@urfu.ru)

Высокотемпературные протонные проводники, впервые описанные Х. Ивахарой более 40 лет назад [1, 2], до сих пор интенсивно исследуются, поскольку являются перспективными электролитами для твердооксидных топливных элементов – высокоэффективных, экологически безопасных и экономически привлекательных электрохимических устройств. В настоящий момент на основе акцепторно-допированных перовскитов – цератов и цирконатов бария  $\text{Ba}(\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_3$  достигнуты высокие значения протонной проводимости, но их химическая стабильность является неудовлетворительной из-за деградации в атмосферах, содержащих  $\text{CO}_2$ .

В 20-х гг. также был обнаружен высокотемпературный протонный перенос в более сложном структурном типе – гексагональных перовскитоподобных соединениях, построенных по блочному принципу из фрагментов различных структурных типов. Например, соединения составов  $\text{Ba}_5\text{M}_2\text{Al}_2\text{ZrO}_{13}$  ( $\text{M} = \text{Gd}–\text{Lu}, \text{Y}, \text{Sc}, \text{In}$ ),  $\text{Ba}_5\text{M}_2\text{Al}_2\text{SnO}_{13}$  ( $\text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Tm}, \text{and Yb}$ ) могут быть представлены как срастание перовскитного блока  $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Sn})\text{O}_3$  и двух кислород-дефицитных слоев  $\text{Ba}_2\text{M}^{3+}\text{AlO}_5$ . Более сложный пример срастания – это соединения состава  $\text{Ba}_7(\text{In}, \text{Sc})_6\text{Al}_2\text{O}_{19}$ , в которых можно выделить такие же кислород-дефицитные блоки  $\text{Ba}_2\text{M}^{3+}\text{AlO}_5$ , но сращенные с перовскитоподобным блоком  $\text{Ba}_3\text{M}^{3+}_4\text{O}_9 \equiv \text{Ba}_3\Box\text{M}^{3+}_4\text{O}_9\Box_3$ , содержащим вакансии бария и кислорода. В структуре всех этих соединений присутствуют тетраэдры, соединенные вершинами и образующие  $[\text{Al}_2\text{O}_7]$ -димеры, которые чередуются с октаэдрически координированными катионами  $\text{M}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  или  $\text{Sn}^{4+}$  [3, 4]. Для таких структур процесс инкорпорирования  $\text{OH}^-$ -групп реализуется без акцепторного

допирования и обусловлен присутствием координационно-ненасыщенных  $Ba^{2+}$ -содержащих полиэдров в h'-слоях. Степень гидратации определяется размерами межслоевого пространства (то сеть h'-слоя), достаточного для размещения ОН-групп. Протонный транспорт в значительной степени зависит от природы катиона, стоящего в октаэдре и от степени упорядочения катионов в тетраэдрах и октаэдрах. Важной особенностью изученных фаз является их химическая устойчивость при термообработке в атмосфере  $CO_2$ .

*Работа выполнена при поддержке гранта «РНФ», проект № 24-13-20026.*

- [1] Takahashi T. Solid-state ionics: Protonic conduction in perovskite-type oxide solid solution / T. Takahashi, H. Iwahara // Rev. Chem. Mineral. 1980. Vol. 17. P. 243.
- [2] Proton conduction in sintered oxides and its application to steam electrolysis for hydrogen production / H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda // Solid State Ionics. 1981. Vol. 3. P. 359.
- [3] Structural study of the new complex oxides  $Ba_{5-y}Sr_yR_{2-x}Al_2Zr_{1+x}O_{13+x/2}$  (R = Gd-Lu, Y, Sc) / R.V. Shpanchenko, A.M. Abakumov, E.V. Antipov, L. Nistor, G. van Tendeloo, S. Amelinckx // J. Solid State Chem. 1995. Vol. 118. P. 180.
- [4] High-resolution electron micro-scopic study of  $Ba_7Sc_6Al_2O_{19}$  and related phases / R.V. Shpanchenko, L. Nistor, G. van Tendeloo, S. Amelinckx, E.V. Antipov, L.M. Kovba // J. Solid State Chem. 1994. Vol. 113 (1). P. 193.

# Механизмы кислородной проводимости перовскитов $ABO_{3-d}$ на примере феррита стронция по оценкам теории функционала плотности

Афимченко Н.А.<sup>1,®</sup>, Зильберберг И.Л.<sup>1</sup>

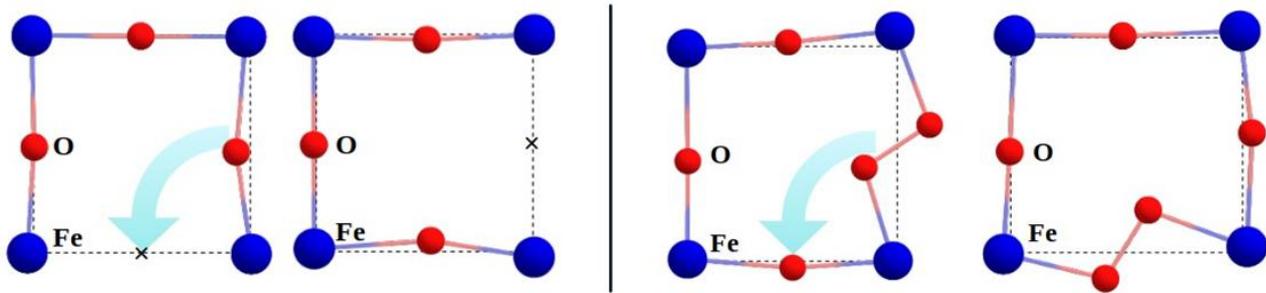
<sup>11</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
ул. Кутателадзе, 18, г. Новосибирск, 630090, Россия

® [n.afimchenko@solid.nsc.ru](mailto:n.afimchenko@solid.nsc.ru)

Перовскиты  $ABO_{3-d}$  с высокой ионной проводимостью широко используются для ТОТЭ, очистки кислорода воздуха и окисления углеводородов. При этом остается проблема отсутствия ясного понимания механизма транспорта кислорода [1].

Общепринято мнение о вакансионном механизме транспорта кислорода. Однако этот механизм предполагает наличие только одной формы кислорода (решеточный  $O^{2-}$ ), тогда как O1s РФЭС спектры также указывают на кислород в электронном состоянии  $O^-$  [2].

В данной работе исследуется гипотеза значимой роли пероксогруппы  $O_2^{2-}$  или  $O_2^-$  в кислородном транспорте [3]. Барьеры миграции вакансии и пероксогруппы в объеме по DFT-расчетам оказались близкими по значению (0,4 и 0,6 эВ). Однако в отличие от движения моноатомного кислорода миграция пероксогруппы не нуждается в наличии вакансии. Учитывая, что обычно  $d \leq 0,3$ , статистически преобладают (в 5 раз) каналы  $OO$ , обеспечивающие миграцию пероксогруппы, над каналами  $O-V_O$  вакансионной миграции. Более того, при вхождении молекулярного кислорода в перовскит на поверхности с необходимостью образуется пероксогруппа (наиболее вероятно – без существенного барьера), и далее она перемещается по решетке. Аналогично при выделении молекулярного кислорода выход пероксогруппы на поверхность более предпочтителен по сравнению с моноатомным кислородом, который обязан ассоциировать в пероксогруппу (с барьером 1,2 эВ) перед отрывом от поверхности. Описанный маршрут миграции объясняет более высокую ионную проводимость для  $SrFeO_{3-d}$  по пероксидному сценарию (см. рисунок).



Механизмы миграции: вакансионный (слева), через пероксогруппу (справа)

- [1] Li W. [et al.] Strategies for improving oxygen ionic conducting in perovskite oxides and their practical applications // *Energy Reviews*. 2024. Vol. 3. P. 100085. DOI: 10.1016/j.enrev.2024.100085.
- [2] Isupova L.A., Prosvirin I.P. X-ray photoelectron spectroscopy investigation of perovskites  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  ( $0 \leq x < 1.0$ ), prepared via a mechanochemical route // *Russ. Chem. Bull.* 2013. Vol. 62. P. 7. DOI: 10.1007/s11172-013-0225-8.
- [3] Афимченко Н.А., Шубин А.А., Зильберберг И.Л., Немудрый А.П. Confinement of electron holes via the peroxy group formation in the negative charge-transfer materials on the example of  $\text{SrFeO}_3$ : plane-wave density functional theory predictions. URL: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2312.08665>

# Симметричные водородные связи в кристаллической структуре берборита $\text{Be}_2(\text{VO}_3)(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (семейство **КВВФ**) и возможная протонная проводимость

Банару Д.А.<sup>1,2,@</sup>, Аксенов С.М.<sup>2</sup>, Чуканов Н.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва, Россия

@[banaru@geokhi.ru](mailto:banaru@geokhi.ru)

<sup>2</sup>ФИЦ Кольский научный центр РАН, г. Апатиты, Россия

<sup>3</sup>ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, Россия

Симметричные водородные связи (ВС), в которых протон располагается посередине между двумя идентичными лигандами, достаточно редки [1]. Среди минералов можно отметить преображенскит  $\text{Mg}_3[\text{B}_{11}\text{O}_{15}(\text{OH})_9]$ , калиборит  $\text{KMg}_2\text{H}[\text{B}_6\text{O}_8(\text{OH})_5]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и агардит-(Се)  $\text{CeCu}_6(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . В синтетических соединениях симметричные ВС установлены в борофосфатах с общей формулой  $A\{M[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$ , а также соединениях со структурным типом кренкита:  $\text{K}[\text{Mg}(\text{H}_{0.5}\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  и  $\text{CsM}^{3+}(\text{H}_{1.5}\text{AsO}_4)(\text{H}_2\text{AsO}_4)$  ( $M = \text{Ga}, \text{Cr}$ ). В семействе кристаллов с общей формулой  $M_m\text{H}_n(\text{XO}_4)_{(m+n)/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ;  $X = \text{S}, \text{Se}, \text{P}$ ) наличие протонов  $\text{H}^+$ , связанных с двумя атомами кислорода (акцепторами), в отсутствие атомов кислорода (доноров) создает предпосылки для суперпротонной проводимости [1].

Минерал берборит  $\text{Be}_2(\text{VO}_3)(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$  относится к известному структурному семейству **КВВФ** и является единственным известным боратом бериллия, содержащим в своем составе молекулы воды [3]. Основу кристаллической структуры составляют электронейтральные слои  $\{\text{Be}_2(\text{VO}_3)\varphi\}$  ( $\varphi = \text{OH}, \text{H}_2\text{O}$ ), образованные  $\text{VO}_3$ -треугольниками и  $\text{BeO}_3\varphi$ -тетраэдрами. Новые данные о кристаллической структуре берборита, с использованием монокристалльного рентгеноструктурного анализа, <sup>1</sup>H ЯМР- и ИК-спектроскопии позволили проанализировать особенности водородных связей между соседними слоями и оценить их вклад в формирование кристаллических структур различных поли типов берборита, в частности политипов  $-1T$ ,  $-2T$  и  $-2H$ .

Анализ распределения электронной плотности в кристаллической структуре берборита-1*T* при 90 К позволил установить особенности распределения протона между молекулами воды и ОН-группами с образованием симметричных ВС. Установлено, что в кристаллической структуре берборита существуют две независимые системы водородных связей с участием подвижных протонов. При этом на основе данных <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии было показано, что понижение температуры приводит к полной стабилизации протонов при критической «температуре замерзания» 243 К.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №20-77-10065-П.*

- [1] Steiner Th. The hydrogen bond in the solid state / Th. Steiner // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002. Vol. 41. Pp. 48–76.
- [2] New superprotonic crystals with dynamically disordered hydrogen bonds: cation replacements as the alternative to temperature increase / V. Selezneva, I.P. Makarova, I.A. Malyshkina, N.D. Gavrilova, V.V. Grebenev, V.K. Novik, V.A. Komornikov // *Acta Crystallographica B.* 2017. Vol. 73. Pp. 1105–1113.
- [3] The local state of hydrogen atoms and proton transfer in the crystal structure of natural berborite, Be<sub>2</sub>(BO<sub>3</sub>)(OH)·H<sub>2</sub>O: low-temperature single crystal X-ray analysis, IR and <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, and crystal chemistry and structural complexity of beryllium borates / S.M. Aksenov, N.V. Chukanov, V.P. Tarasov [et al.] // *J. Phys. Chem. Solids.* 2024. Vol. 189. P. 111944.

**Влияние сегрегации Ti на поверхностные дефекты  
и миграцию лития в LiCoO<sub>2</sub> в контакте с электролитом:  
моделирование из первых принципов**

Боев А.О.<sup>1,2@</sup>, Аксенов Д.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Сколковский институт науки и технологий, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>ООО Геотех, г. Белгород, Россия

@ [a.boev@skoltech.ru](mailto:a.boev@skoltech.ru)

Слоистые оксиды 3d-металлов, используемые в качестве катодов в литий-ионных аккумуляторах, склонны к образованию кислородных вакансий и реконструкции поверхности. Плохая ионная проводимость реконструированного слоя приводит к росту межфазного сопротивления, что влечет за собой ухудшение электрохимических характеристик. Одним из способов минимизации этого негативного эффекта является допирование сильно сегрегирующими элементами для улучшения стабильности поверхности. Ранее нами было показано, что из ряда рассмотренных элементов Ti демонстрирует наиболее сильную склонность к сегрегации в LiCoO<sub>2</sub> (LCO) [1].

В данной работе мы исследовали влияние сегрегации титана на энергетику поверхностных дефектов в LCO, включая кислородные вакансии и антиструктурные дефекты, а также миграцию лития. Для более качественного описания поверхности катода помимо классических модельных ячеек с вакуумом нами были рассмотрены модельные системы «катод / жидкий электролит», в которых электролит задавался в рамках модели поляризационного континуума, а также в виде молекулярного жидкого сольвента с полноценным ТФП-описанием. Было обнаружено, что сегрегация титана оказывает амбивалентный эффект. С одной стороны, титан затрудняет выделение кислорода из структуры LCO, что положительно влияет на длительную циклируемость аккумулятора, с другой стороны – он облегчает реконструкцию поверхности, что может приводить к снижению скорости заряда/разряда, но в то же время выполнять защитную функцию. Таким образом, при помощи компьютерного моделирования мы

показали, что поверхностная сегрегация может быть использована для модификации свойств поверхности материалов электродов, однако установление связи с электрохимическими характеристиками требует дальнейших исследований.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-01258.*

[1] Boev A. [et al.] Origin of surface segregation in  $\text{LiCoO}_2$ : A DFT+ $U$  study // Phys. Rev. Mat. 2024. Vol. 8. P. 055403.

**Моделирование переноса заряда  $\text{Li}^+$  через границу  
раздела металлический литий/твердотельный электролит  
с помощью молекулярной динамики  
и машинно-обучаемых потенциалов**

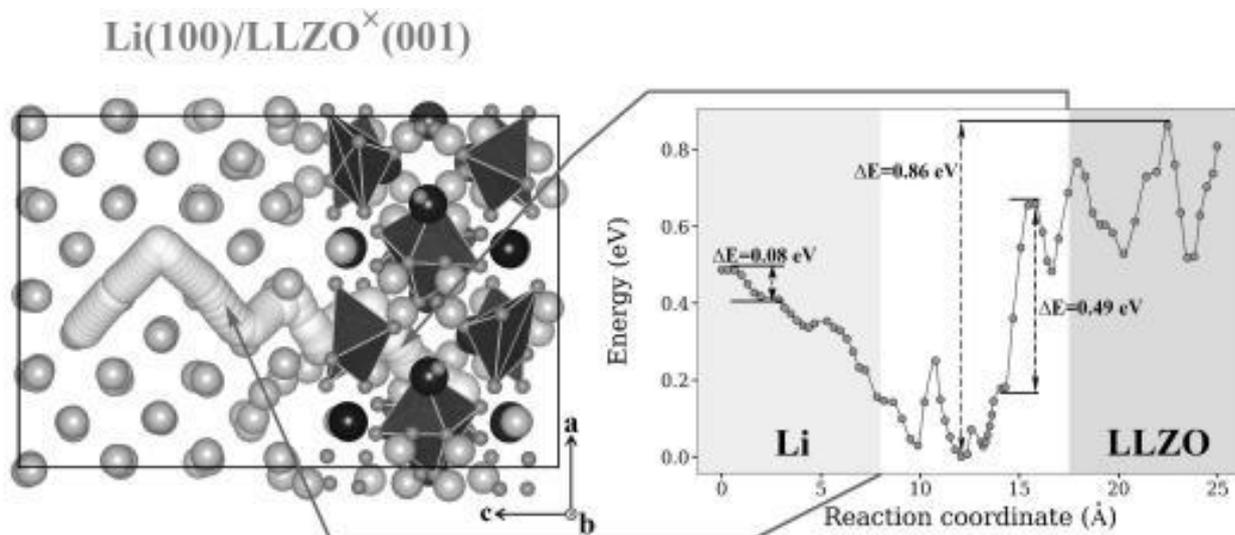
Буров А.С.<sup>1, @</sup>, Абакумов А.М.<sup>1</sup>, Аксёнов Д.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Сколковский институт науки и технологий, г. Москва, Россия*

<sup>@</sup> [a.burov@skoltech.ru](mailto:a.burov@skoltech.ru)

Использование твердотельных электролитов позволяет повысить удельную плотность энергии и безопасность металл-ионных аккумуляторов, что крайне важно для портативной электроники и автомобилестроения [1]. Однако одним из основных ограничивающих факторов их коммерциализации является проблема создания границ раздела электрод/электролит с низким сопротивлением и высокой стабильностью при циклировании. Изучение указанных границ раздела экспериментально затруднено.

В данной работе мы исследовали транспорт  $\text{Li}^+$  в системе с границей раздела между  $\text{Li}$  и перспективным твердотельным электролитом  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) со структурой типа граната. Чтобы учесть влияние температуры, динамики решетки, кооперативных эффектов, а также обеспечить качественное статистическое усреднение, в работе был использован метод молекулярно-динамического моделирования (МД) с использованием машинно-обучаемых межатомных потенциалов [2]. Наши результаты показывают, что МТР-потенциалы успешно воспроизводят кооперативную миграцию  $\text{Li}^+$ , демонстрируя хорошее согласие с экспериментом. Исследование переноса  $\text{Li}^+$  через границу  $\text{Li}/\text{LLZO}$  с помощью МД-МТР-моделирования также показало отличное согласие с нашими предыдущими ТФП-NEB-расчетами [3]. Полученные результаты составят основу для целенаправленного дизайна стабильных границ раздела  $\text{Li}/\text{LLZO}$  (см. рисунок).



Транспорт ионов  $\text{Li}^+$  через границу раздела Li/LLZO

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 24-73-10204.*

- [1] Liu Q. [et al.] Challenges and perspectives of garnet solid electrolytes for all solid-state lithium batteries // J. Power Sources. 2018. Vol. 389. Pp. 120–134.
- [2] Podryabinkin E.V., Shapeev A.V. Active learning of linearly parametrized interatomic potentials // Comput. Mater. Sci. 2017. Vol. 140. Pp. 171–180.
- [3] Burov A.S., Boev A.O., Abakumov A.M. and Aksyonov D.A. Mechanism of  $\text{Li}^+$  charge transfer at Li /  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  interfaces: A density functional theory study // Phys. Rev. B. 2024. Vol. 109. No. 4. P. 045305.

## Исследование кинетики кислородного обмена



Гонгола М.И.<sup>1,®</sup>, Чижик С.А.<sup>1</sup>, Попов М.П.<sup>1</sup>, Немудрый А.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*ул. Кутателадзе, 18, г. Новосибирск, 630090, Россия*

<sup>®</sup> [markogongola@gmail.com](mailto:markogongola@gmail.com)

Характеризация скорости поверхностных реакций оксидов со смешанной кислород-электронной проводимостью (СКЭП-оксиды) с кислородом из газовой фазы является важным вопросом с точки зрения применения таких соединений в качестве катодных материалов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Скорость реакции поверхностного обмена зависит от состава приповерхностного слоя, который определяется диффузией кислорода в твердом объеме. Поэтому для корректного описания поведения системы необходимо применять математическую модель, учитывающую вышеперечисленные процессы, а также геометрию реактора и образца.

В данной работе рассмотрены особенности постановки экспериментов по изучению кинетики кислородного обмена СКЭП-оксидов, а также отличия и границы применимости математических моделей для интерпретации экспериментальных данных. Вышеперечисленное продемонстрировано на примере хорошо изученного кобальтита лантана-стронция  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-73-10200).*

# Prediction of proton conductivity of metal-organic frameworks using a multimodal transformer

Dudakov I.V.<sup>1,①</sup>, Korolev V.V.<sup>1</sup>, Mitrofanov A.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*MSU Institute for Artificial Intelligence,*

*Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119192, Russia*

① [i.dudakov@iai.msu.ru](mailto:i.dudakov@iai.msu.ru)

Metal-organic frameworks (MOFs) are a class of promising, potentially porous materials, which properties can be fine-tuned by changing the metal centers (nodes) and organic ligands (linkers). One of these properties is ionic conductivity and in particular proton conductivity, which can vary significantly at different humidity and temperature values, which makes it possible to use MOFs as electrolytes in fuel cells. The impressive variety of MOFs complicates experimental design and make to use a high-speed predictive method – machine learning. The aim of this work is to train a neural network (multimodal transformer) to predict the proton conductivity of MOFs, taking into account experimental physico-chemical properties and, then, to perform a screening of databases to obtain new promising proton conductors.

Experimental data for training were collected from literary sources. The dataset consisted of 219 different crystalline structures. Relative humidity values ranged from 0 to 100%, and temperature was in the range of 230–415 K.

For predicting proton conductivity, a multimodal transformer MOFTransformer [1] was used; the model was modified to take into account the global-state features of the structure (humidity, temperature, acidity constant of the solvent in the pores, protonation of the solvent). The mean absolute error (MAE) of predicting the natural logarithm of proton conductivity is 2.03 for a range of values from  $-23$  to  $-2$ . Moreover, the uncertainty of predictions was assessed.

In addition, a similar architecture was trained for the task of classification the conduction mechanism (the Grotthuss and vehicle

mechanisms), which depends on the value of the activation energy. The latter is calculated from experimental data using the Arrhenius equation. The classification accuracy score is 0.72.

As a result of screening a database of 33,000 structures, potential candidates for new promising proton conductors were obtained.

[1] A multi-modal pre-training transformer for universal transfer learning in metal-organic frameworks / Y. Kang [et al.] // Nat Mach Intell. 2023. Vol. 5. No. 3. Pp. 309–318.

# Перовскиты $\text{LaB}^{3+}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ ( $\text{B}^{3+}=\text{Al}, \text{Sc}, \text{In}$ ): структура, химическая устойчивость и ионный транспорт

Егорова А.В.<sup>1,2,®</sup>, Белова К.Г.<sup>1,3</sup>, Анимица И.Е.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
г. Екатеринбург, Россия

® [oav-hn@yandex.ru](mailto:oav-hn@yandex.ru)

Разработка новых высокопроводящих электролитных материалов на основе сложных оксидов является актуальным направлением в материаловедении. Главные требования для использования электролитов – это высокая ионная проводимость и химическая стабильность в различных условиях  $p\text{O}_2$ ,  $p\text{H}_2\text{O}$ ,  $p\text{CO}_2$ . Важное место в исследованиях высокопроводящих электролитов занимают соединения со структурой типа перовскита. Известно, что перовскиты состава  $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ , хотя и обладают высокой ионной электропроводностью, деградируют в атмосферах, обогащенных кислотными газами, что обычно связывают с присутствием в их составе щелочноземельных металлов. В этой связи перовскиты с общей формулой  $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$  становятся перспективными объектами для исследований. Например, многочисленные исследования  $\text{LaB}^{3+}\text{O}_3$  обусловлены их химической и термодинамической стабильностью, а также преимущественно ионным переносом.

В настоящей работе получены новые  $\text{O}^{2-}$ - и  $\text{H}^+$ -проводящие материалы на основе  $\text{LaB}^{3+}\text{O}_3$  ( $\text{B}^{3+} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{In}$ ). Для создания дефицита кислородной подрешетки в *B-подрешетку* вводится цинк в соотношении 1:1 с основным катионом. Присутствие цинка в составе помогает оптимизировать процессы синтеза и спекания, позволяя получить более плотную керамику без использования высоких температур ( $T \geq 1500$  °C). Также присутствие цинка в структуре сохраняет химическую стойкость фаз. В ходе работы осуществлены синтез, фазовая и морфологическая аттестация образцов состава  $\text{LaB}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$  ( $\text{B} = \text{Al}, \text{Sc}, \text{In}$ ). Исследованы процессы гидратации, определены кон-

центрации протонов и формы их нахождения в фазах. Изучены транспортные свойства образцов при варьировании  $T$ ,  $pO_2$ ,  $pH_2O$ . В сравнении с базовыми фазами у образцов  $LaB_{0.5}Zn_{0.5}O_{2.75}$  значительно улучшено функциональное свойство – *ионная* проводимость (до трех порядков величины). Образцы характеризуются величиной кислород-ионной и протонной проводимости  $1 \times 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$  при  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $\sim 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$  при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  соответственно.

## Влияние природы связующего на электрохимические свойства $ZnFe_2O_4$ анодного материала литий-ионных аккумуляторов

Елисеева С.Н.<sup>1,®</sup>, Волков Ф.С.<sup>1</sup>, Рашитова К.И.<sup>1</sup>, Осмоловская О.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,

г. Санкт-Петербург, Россия

® [svetlana.eliseeva@spbu.ru](mailto:svetlana.eliseeva@spbu.ru)

Совершенствование технологий для современных литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) требует разработки новых типов электродных материалов с целью увеличения ёмкости и срока службы при сохранении рыночной стоимости. Среди перспективных экологичных и недорогих анодных материалов можно выделить феррит цинка  $ZnFe_2O_4$  за счёт таких уникальных свойств, как химическая и термическая стабильность и пониженная токсичность цинка по сравнению с другими металлами. Анодный материал с высокой теоретической ёмкостью (до  $1000 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  при переносе 9 электронов) позволит существенно уменьшить массу конечного аккумулятора при сохранении его характеристик. Однако из-за таких проблем  $ZnFe_2O_4$ , как быстрое падение ёмкости, низкая эффективность на высоких токах вследствие низкой проводимости, значительная агломерация и большие изменения объёма в ходе литирования/делитирования, электродные материалы на основе феррита не находят коммерческого применения. Данная работа направлена на решение проблемы неудовлетворительных эксплуатационных характеристик существующих анодных материалов на основе  $ZnFe_2O_4$  путём: 1) различных методов синтеза материала и 2) выбора наиболее эффективного связующего для изготовления электродов. После отжига остатки этиленгликоля и продукты его окисления были удалены, что привело к большим значениям проводимости и удельной ёмкости на 100-м цикле, составляющим  $597 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$ . Использование карбоксиметилцеллюлозы в качестве связующего позволило достичь удельной ёмкости  $926 \text{ мАч}\cdot\text{г}^{-1}$  на 100-м цикле.

Выражаем благодарность за финансовую поддержку Российскому научному фонду, грант РНФ № 23-23-00245, и благодарность ресурс-

ным центрам Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета: «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Методы анализа состава вещества», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники» и Междисциплинарному центру по направлению «Нанотехнологии».

# **Гидротермальный синтез и физико-химические свойства катодного материала на основе гексацианоферрата железа-натрия для натрий-ионных аккумуляторов**

Жилинский В.В.<sup>1,@</sup>, Сидоров И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Белорусский государственный технологический университет,*

*г. Минск, Беларусь*

@ [zhilinski@yandex.ru](mailto:zhilinski@yandex.ru)

Непрерывно нарастающая производственная мощность электронной и электротранспортной промышленности сталкивается с проблемой наличия на рынках аккумуляторных батарей недорогих и высокоемких химических источников тока. До начала второго десятилетия 2000-х годов лидирующее положение на рынке удерживали литий-ионные аккумуляторы. Нарастание производственной мощности рынка аккумуляторных батарей вызовет увеличение потребления дорогостоящего литиевого сырья, а его ограниченные мировые запасы и неоднородное их распределение только усугубляет положение. Перед учеными всего мира стоит задача разработки альтернативной технологии, которая позволила бы заменить или удешевить существующую технологию литий-ионного аккумулятора. В данном контексте перспективным решением кажется технология на основе натрия-иона, работающая по одинаковому принципу с литиевыми батареями. Кроме того, стоимость сырья для литий-ионных аккумуляторов – карбонат лития – превышает цены на карбонат натрия в 25 раз.

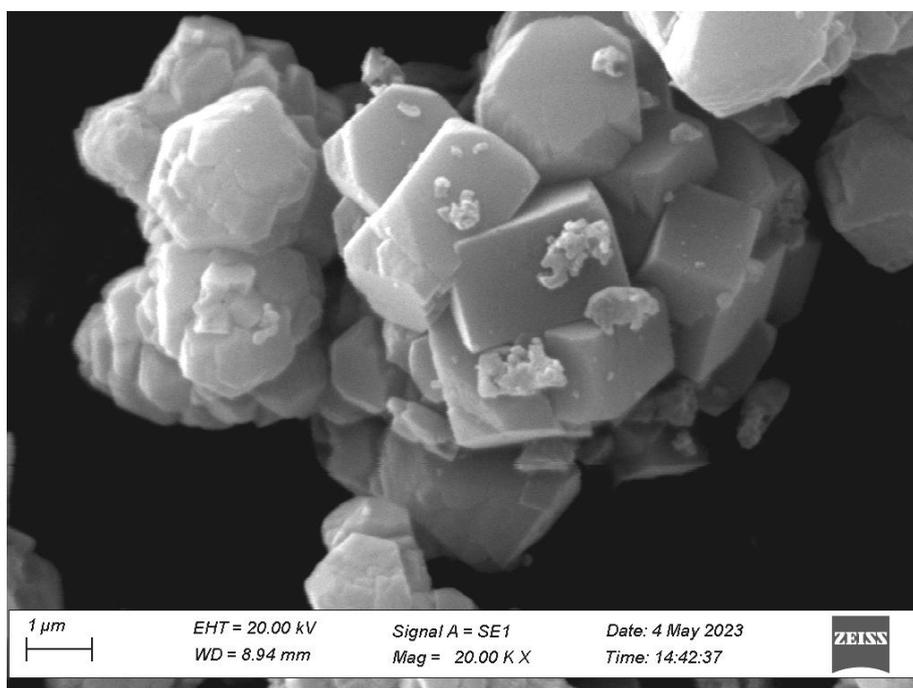
Один из наиболее важных параметров любого аккумулятора – это его удельная энергия, стоимость ячейки и ресурс. Особенно наблюдается повышенный интерес к катодным материалам с двойной перовскитной структурой. Данная структура обладает рядом преимуществ (высокие коэффициенты диффузии ионов натрия в твердой фазе, высокий срок службы, низкая стоимость, высокая удельная емкость). Гексацианоферрат натрия-железа относится к данному классу катодных материалов и обладает обратимой удельной емкостью 170 мАч/г берлинских лазурей в качестве катодного материала для натрий-ионных аккумуляторов.

Нами был предложен двухстадийный способ синтеза катодного материала  $\text{Na}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6$ . Гексацианоферрат железа (II)-натрия был синтезирован по суммарному уравнению реакции:



2 г красной кровяной соли помещались в тефлоновый автоклав. К взвешенной навеске красной кровяной соли добавлялось 150 мл 0,1М HCl. Автоклав с магнитной мешалкой помещался в реактор, синтез проводился в течение 8 ч при температуре 110 °С. По окончании 8 ч нагрев отключался, и по достижении температуры автоклава 30 °С в реакционную среду вводилось 3,5 г боргидрида натрия. Полученная суспензия перемешивалась в течение 30 мин, после чего продукт реакции разделялся методом центрифугирования и отмывался дистиллированной водой и спиртом.

Исследование морфологии частиц установило, что синтезированный материал имеет размер частиц порядка 1 мкм (см. рисунок).



Морфология поверхности синтезированного катодного материала

Затем образец был подвергнут сушке в вакуумной камере при температуре 150 °С в течение 72 часов. Полученный порошок использовался для приготовления активной массы электрода, после

чего электроды сушились в вакуумной камере при температуре 120 °С в течение 24 часов. Измерительная трехэлектродная ячейка собиралась в перчаточном боксе с защитной атмосферой аргона (содержание воды и кислорода менее 0,01 ppm), в качестве противоэлектрода и электрода сравнения использовался металлический натрий, а электролит представлял собой 1М раствор NaPF<sub>6</sub> в эквимолярной смеси EC:DEC.

Результаты зарядно-разрядного гальваностатического циклирования демонстрируют начальную удельную разрядную емкость катодного материала на основе гексацианоферрата железа-натрия при нормированном токе разряда 0,2С 134 мАч/г. К 100-му циклу емкость снизилась до 124 мАч/г.

Результаты физико-химических исследований демонстрируют возможность применения приготовленного оригинальным методом катодного материала на основе гексацианоферрата натрия-железа в натрий-ионных аккумуляторах. Полученный материал обладает крупнокристаллической структурой, что отражается его в стабильных зарядно-разрядных характеристиках.

- [1] Hollow Layered Iron-Based Prussian Blue Cathode with Reduced Defects for High-Performance Sodium-Ion Batteries / Wang Cheng-Cheng, Zhang Lu-Lu, Xin-Yuan Fu, Hua-Bin Sun, Xue-Lin Yang // ACS Applied Materials & Interfaces. 2024. Vol. 16 (15). Pp. 18959–18970. URL: <https://doi.org/10.1021/acsami.4c01638>
- [2] Continuous Production of High-Capacity Iron-Based Prussian Blue Sodium-Ion Cathode Materials Using a Rotor–Stator Spinning Disk Reactor / Zhu Pan, Wang YiPing, Li Jun, Jin Yang // ACS Applied Energy Materials. 2023. Vol. 6 (11). Pp. 6141–6150. URL: <https://doi.org/10.1021/acsaem.3c00679>
- [3] Review on Cathode Materials for Sodium- and Potassium-Ion Batteries: Structural Design with Electrochemical Properties / Park Hyunyoung, Lee Yongseok, Ko Wonseok, Choi Myungeun, Ku Bonyoung, Hobin Ahn, Kim Junseong, Kang Jungmin, Yoo Jung-Keun, Kim Jongsoon // Batteries & Supercaps. 2023. Vol. 6 (3). URL: <https://doi.org/10.1002/batt.202200486>

# Влияние химического окисления углеродных нанотрубок как электродных материалов суперконденсаторов на их ёмкостные характеристики

Жилинский В.В.<sup>1,@</sup>, Каймович О.В.<sup>1</sup>, Сончик Д.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Белорусский государственный технологический университет,*

*г. Минск, Беларусь*

@ [zhilinski@yandex.ru](mailto:zhilinski@yandex.ru)

Углеродные нанотрубки (УНТ) широко используются в электронике и катализаторах из-за высокой удельной поверхности, химической стабильности и электрической проводимости, что делает перспективным применение УНТ в источниках тока (накопители водорода, электродные материалы суперконденсаторов и т. п.) [1, 2]. Однако УНТ являются легкоагломерируемыми материалами, что приводит к ухудшению емкостных характеристик [3]. Кроме того, практическое использование УНТ ограничено отсутствием контролируемых методов очистки, активации и модификации УНТ [2, 3]. Существующие методы «активации», такие как обработка в окислительных средах, в основном в концентрированных растворах  $\text{HNO}_3$  и ее смесях с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , позволяют активировать УНТ, одновременно функционализируя их поверхность [2]. После такой активации в наноматериалах наблюдается присутствие гетероатомов кислорода и водорода в виде поверхностных функциональных групп, таких как  $-\text{OH}$  и  $-\text{COOH}$ . Эти функциональные группы значительно влияют на их ёмкостные характеристики УНТ [2].

Одной из основных проблем при получении чистых УНТ является эффективное удаление аморфного углерода, который образуется при синтезе углеродных нанотрубок из углеводородов и других соединений углерода.

Цель данного исследования заключается в изучении эффективности обработки углеродных нанотрубок, полученных путем каталитического пиролиза из метано-воздушной смеси в неравновесной плазме

высоковольтного разряда при на Ni/Fe катализаторе, смесью азотной и серной кислот и перекиси водорода. В ходе исследования будет оценено влияние состава смеси кислот и перекиси водорода, температуры и продолжительности обработки на емкостные свойства углеродных нанотрубок в 6 М КОН и 20 мас. % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

В качестве исходных УНТ использовались материалы насыпной плотностью до 0,8 г/см<sup>3</sup>, состоящие из аморфного углерода (не менее 59 вес. %), углеродных нановолокон диаметром 20–40 нм, длиной 1–15 мкм и многостенных углеродных нанотрубок диаметром 20–80 нм и длиной 1–10 мкм, полученные из метано-воздушной смеси в неравновесной плазме высоковольтного разряда при атмосферном давлении [3].

Для активации УНТ, удаления фрагментов аморфного углерода и катализатора использована смесь серной и азотной кислот и перекиси водорода квалификации «х.ч.» (табл. 1).

*Таблица 1*

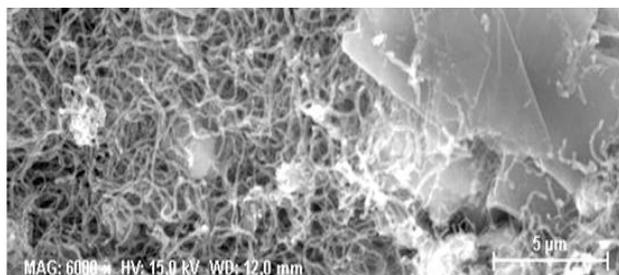
**Составы химической очистки УНТ**

Номер состава	Объёмы растворов, мл		
	20 мас. % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	63 мас. % HNO <sub>3</sub>	37 мас. % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
1	50	25	–
2	50	–	50
3	–	–	100
4	50	50	50

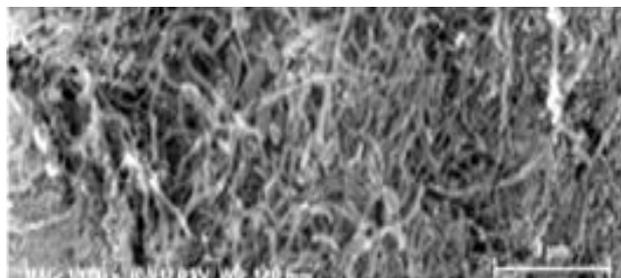
Обработку проводили при температуре 90 °С продолжительностью до двух часов. После обработки УНТ декантировали из суспензии, промывали до рН = 3 и сушили при температуре 110 ± 1 °С до постоянной массы.

На рисунке представлены изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исходных УНТ № 0 и УНТ № 1.

Окисление в смеси кислот приводит к удалению агломератов неструктурированного углерода. Результаты элементного анализа представлены в табл. 2.



*a*



*б*

СЭМ-снимок исходных УНТ № 0 (*a*) и окисленных (*б*) УНТ

*Таблица 2*

**Результаты элементного анализа УНТ после окисления**

Элемент	Исходные УНТ № 0, мас. %	УНТ № 1, мас. %	УНТ № 2, мас. %	УНТ № 3, мас. %	УНТ № 4, мас. %
С	89,44	90,05	89,85	89,04	88,61
О	5,33	4,80	4,55	5,82	5,65
N	4,93	5,15	5,60	5,14	5,74
Fe	0,30	–	–	–	–

По результатам элементного анализа после обработки углеродных нанотрубок в смеси серной и азотной кислот содержание углерода в УНТ № 1 по сравнению с исходными УНТ № 0 увеличивается на 0,61 мас. %. После обработки в УНТ № 2 наблюдается возрастание доли кислорода и азота в углеродном материале. В образцах УНТ № 3 и УНТ № 4 происходит увеличение содержание кислорода, что свидетельствует о присутствии различных функциональных групп на поверхности УНТ.

При анализе ИК-спектров поглощения исходных углеродных нанотрубок (УНТ № 0) и обработанных УНТ № 1, а также УНТ № 2 наблюдаются выраженные пики при  $3459\text{ см}^{-1}$  и  $2851\text{ см}^{-1}$ , что отражает колебания связей С–Н и С–ОН. Пик при  $1716\text{ см}^{-1}$  соответствует

связи C=O, которая характерна для кетонных и карбоксильных групп. Последние могут катализировать процессы электрохимической сорбции и восстановления водорода. Выраженные пики при  $1568\text{ см}^{-1}$  и  $800\text{ см}^{-1}$  обусловлены деформациями ароматической структуры. Для УНТ № 4 в отличие от УНТ № 1 характерен пик при  $1035\text{ см}^{-1}$ , указывающий на присутствие значительного количества связей C=O. Модифицированные УНТ № 0 и УНТ № 2 имеют более выражены пики связей C=O и C–OH, что указывает на увеличение числа каталитически активных групп. Сглаженные пики, соответствующие ароматическим структурам и связям  $\text{sp}^2\text{ C–H}$ , наиболее вероятно, отражают процессы удаления аморфных структур углерода при функционализации УНТ № 4. После функционализации на поверхности УНТ № 3 появляются карбоксильные группы (пик при  $1747\text{ см}^{-1}$ ).

Зарядно-разрядные и вольтамперометрические исследования проводили в трехэлектродной ячейке при помощи потенциостата AUTOLAB. Измерения проводили в среде 20 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 6 М КОН при температуре  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

На основании анализа ЦВА кривых УНТ № 0–4 можно выделить две группы кривых – с фарадеевским и нефарадеевским характером протекающих электродных процессов. Согласно вольтамперометрическим исследованиям, фарадеевские процессы подавлены в УНТ № 1 в щелочной и кислой среде. На ЦВА кривых УНТ № 1 не наблюдается характерных пиков. Это говорит о том, что заряд – разряд идет преимущественно за счет заряда – разряда двойного электрического слоя на границе «электрод – электролит». Вклад фарадеевской составляющей превалирует в случае использования в качестве окислителя пероксида водорода (УНТ № 3).

По данным кривых циклической вольтамперометрии были рассчитаны зарядно-разрядные характеристики, а также обратимость процесса заряда – разряда путем соотношения удельной емкости разряда к удельной емкости заряда. Зарядно-разрядные характеристики исходных УНТ представлены в табл. 3.

**Зарядно-разрядные характеристики исходных УНТ при скоростях  
развертки потенциала 10 мВ/с в 20 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 6 М КОН**

Номер партии УНТ	Емкость заряда C <sub>з</sub> , Кл		Емкость разряда C <sub>р</sub> , Кл		Обратимость $\mu$	
	20 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6 М КОН	20 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6 М КОН	20 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6 М КОН
0	1408,4	80,093	243,64	46,436	0,173	0,579
1	1445,7	1392	1109,1	999,5	0,767	0,718
2	749,04	985,96	555,11	388,48	0,741	0,394
3	1258,5	603,3	260,09	267,23	0,207	0,443
4	664,36	1483,5	467,15	632,17	0,703	0,426

Удельная емкость в щелочном электролите УНТ № 1 оказалась значительно больше, чем у УНТ № 0, 2, 3, 4, хотя значение удельной поверхности образцов УНТ № 1 составляло 71 м<sup>2</sup>/г по азоту (метод БЭТ). Следует отметить, что УНТ № 1 имеет микро-мезопористую структуру, а УНТ № 4 – микропористую с поверхностью 91 м<sup>2</sup>/г по азоту (метод БЭТ). Отсюда можно предположить, что ёмкость УНТ № 1 связана с большим объёмом мезопор, в то время как микропоры в УНТ № 4 остались недоступны для взаимодействия при заряде – разряде в 6 М КОН и 20 мас. % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

- [1] Мищенко, С.В. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев. М.: Машиностроение, 2008. 320 с.
- [2] Вигдорович, В.И. Наноструктурированные материалы и технологии. Современное состояние, проблемы и перспективы / В.И. Вигдорович, С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2007. Т. 13. № 4. Рубрика 02. Препринт 22. 40 с.
- [3] Дроздович В.Б., Жилинский В.В., Жданок С.А., Крауклис А.В. Влияние литий-фторидной электрохимической активации на водородсорбционные и емкостные свойства наноуглеродных материалов // Физические проблемы водородной энергетики: тезисы докладов Пятой российской конференции, СПб., 16–18 ноября 2009 г. СПб., 2009. С. 217–218.

**Проблемы границы «электрод – электролит»  
в полностью твердотельных литиевых источниках тока  
на основе твердых электролитов семейства  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$**

Ильина Е.А.<sup>1,@</sup>

<sup>1</sup>*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,*

*г. Екатеринбург, Россия*

@ [ilyina@ihte.ru](mailto:ilyina@ihte.ru)

Разработка электрохимических устройств хранения и преобразования энергии является актуальным научно-техническим направлением. В настоящее время большой интерес во всем мире вызывает разработка полностью твердотельных литиевых и литий-ионных источников тока. Переход к полностью твердотельной конструкции позиционируется как возможный способ решения проблемы безопасности (особенно в экстремальных условиях – повышенные температуры, давление и агрессивные среды) и увеличения срока службы источника тока. Основной проблемой подобных аккумуляторов являются низкие выходные характеристики устройств, что в значительной степени связано с проблемой омических потерь в слое электролита, а также поляризационных потерь и затруднений переноса заряда на границе «электрод – электролит». В качестве перспективного оксидного твердого электролита рассматривают соединения с гранатоподобной структурой на основе  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZ), обладающие высокими значениями проводимости ( $10^{-3}$ – $10^{-4}$  См/см) и устойчивостью к Li.

В проведенных исследованиях были разработаны подходы по снижению сопротивления на границе Li – LLZ за счёт введения буферного слоя Al требуемой толщины (100–150 нм) с последующей термообработкой, приводящей к формированию на границе Li-Al-сплава. В качестве другого актуального направления предложен переход к литий-индиевому сплаву, был разработан метод формирования Li-In анода с высоким содержанием лития (от 40 до 90 ат. %) in-situ на поверхности твердого электролита на основе LLZ. Установлено, что оптимальным содержанием лития в Li-In анодном материале

является  $> 80$  ат. % Li, что способствует достижению плотного контакта и снижению сопротивления на границе между анодом и твердым электролитом, а также обеспечивает стабильное поведение электрохимических симметричных ячеек при циклировании. Предложена стратегия организации плотного контакта на границе «твердый электролит – катод» благодаря введению литий-проводящей стеклообразной добавки ( $65\text{Li}_2\text{O} \cdot 27\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$ ), подобраны условия термической обработки и оптимальное количество добавки.

# Протонная проводимость Nb-формы полисурьмяной кислоты в зависимости от размера частиц

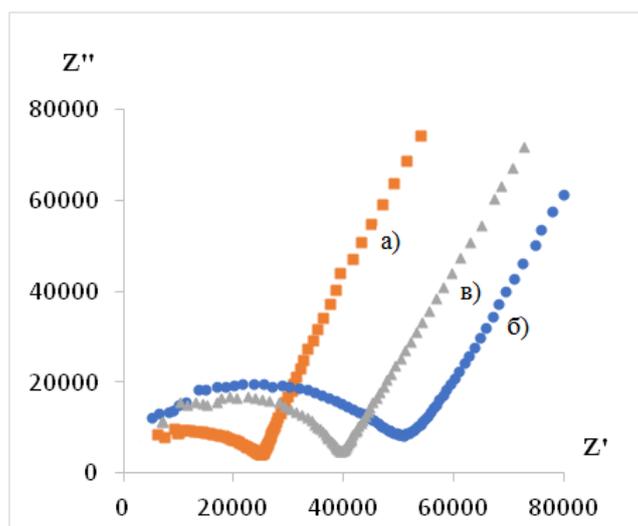
Коваленко Л.Ю.<sup>1,®</sup>, Карабельникова Е.С.<sup>1</sup>, Бурмистров В.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Челябинский государственный университет, г. Челябинск, Россия

® [lkovalenko90@mail.ru](mailto:lkovalenko90@mail.ru)

Полисурьмяная кислота (ПСК)  $\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $2 < n < 4$  (структура типа пирохлора, пр. гр. симм.  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ) и твердые растворы на её основе обладают протонной проводимостью. Дискуссионным остается вопрос о вкладе поверхности частиц в проводимость. В связи с этим целью работы было исследование транспорта протонов в Nb-формах ПСК состава  $\text{H}_2\text{Sb}_{1.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $2 < n < 4$ , с учетом размера частиц ( $d$ ).

Образцы, предварительно просеянные через сита, спрессовывали при одинаковом давлении в таблетки одинаковой толщины (1 мм), которые помещали между двух графитовых электродов (площадь поверхности электродов 2,8 мм). Пористость составила: 7 % ( $d < 0,1$  мм); 12 % ( $0,1 \text{ мм} < d < 0,2$  мм); 15 % ( $d < 0,2$  мм). Исследования транспортных свойств проводили на импедансметре Elins-Z1000J при  $T = 25$  °С, RH = 58 %. На рисунке показаны годографы импеданса образцов.



Годографы импеданса образцов

$\text{H}_2\text{Sb}_{1.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $2 < n < 4$ , с размером частиц:

$d < 0,1$  мм (a);  $0,1 \text{ мм} < d < 0,2$  мм (б);  $d < 0,2$  мм (в)

Годографы импеданса образцов состоят из полуокружности в высоко- и среднечастотной области и луча в низкочастотной. Согласно полученным данным, нет линейной зависимости между проводимостью и размером частиц, наибольшей проводимостью  $6,5 \cdot 10^{-4}$  См/м обладает образец, у которого  $d < 0,1$  мм. В данных таблетках, вероятно, меняется соотношение носителей заряда на поверхности к объему. В докладе с учетом параметров эквивалентной схемы будет предложен возможный механизм транспорта протонов в образцах.

# Синтез, оптические и диэлектрические свойства содопированных Zn-содержащих ниобатов висмута пироклоров

Королева М.С.<sup>1,®</sup>, Пийр И.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия

® [marikorolevas@gmail.com](mailto:marikorolevas@gmail.com)

Интерес к Zn-замещенным ниобатам висмута  $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$  со структурой пироклора вызван их диэлектрическими свойствами в высокочастотной области. В настоящей работе показаны результаты синтеза, исследования оптических и диэлектрических свойств *s*- ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) и *p*- ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ) замещенных Zn-содержащих ниобатов висмута. Замещение катионов цинка в  $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnNb}_{1.5}\text{O}_7$  *s*-элементами приводит к образованию висмутдефицитных (7–14 %) составов пироклора в отличие от замещенных *p*-элементами составов. Методом уточнения рентгенограмм (методом Ритвельда) установлено распределение допантов: *s*-элементы – в *A* позиции, а *p*-элементы – в *B* позиции структуры пироклора за счет ионных радиусов катионов и зарядового состояния. Для всех составов происходит незначительное уменьшение ширины запрещенной зоны при содопировании. Образцы обладают диэлектрическими свойствами до 200 °С. Диэлектрическая константа варьируется в области 120–187 для *s*- и 95–135 для *p*-замещенных составов при комнатной температуре и 1 МГц. Тангенс угла диэлектрических потерь для всех составов составляет 0,001–0,004. Полученные образцы являются перспективными высокочастотными диэлектриками до 200 °С.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, проект № 122040100040-0 и с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.*

## Resource-efficient batteries

Leisegang T.<sup>1,@</sup>, Momeni M.<sup>1</sup>, Li Y.-M.<sup>1</sup>,

Uhlemann K.<sup>1</sup>, Kabanov A.A.<sup>2</sup>, Morkhova Y.A.<sup>2</sup>, Blatov V.A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*TU Bergakademie Freiberg, Institute of Experimental Physics,  
Working Group Energy Materials, Leipziger st. 23, 09599 Freiberg, Germany*

<sup>2</sup>*Samara Center for Theoretical Materials Science (SCTMS),  
Samara State Technical University,*

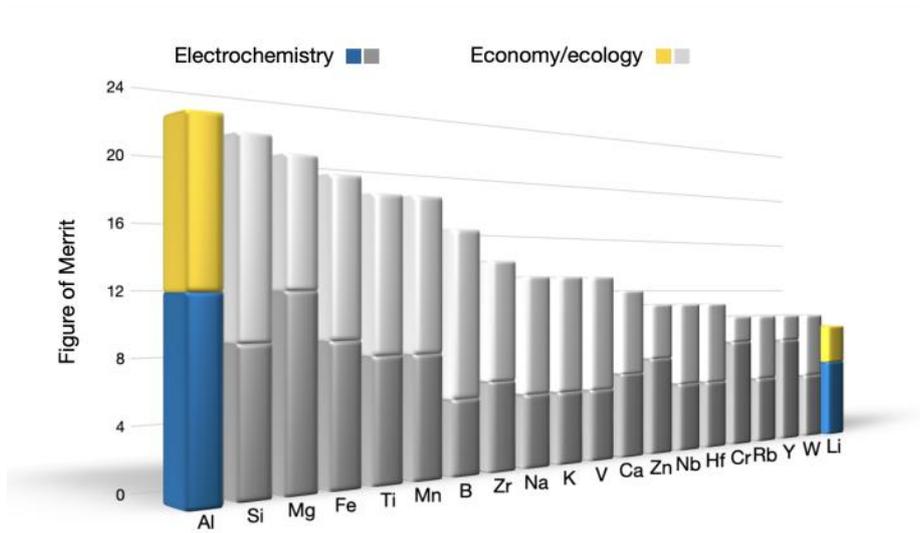
*Molodogvardeyskaya st., 244, 443100, Samara, Russia*

@ [tilmann.leisegang@physik.tu-freiberg.de](mailto:tilmann.leisegang@physik.tu-freiberg.de)

Currently, lead-acid and lithium-ion batteries in particular dominate the battery market, with the latter continuing to grow rapidly in importance. This leads to considerable future supply risks for the used raw materials as the quantities required exceed those available on the market today by up to one order of magnitude. Therefore, new material systems, battery components, or even battery concepts appear to be purposeful to mitigate the raw material supply risks as well as social and environmental impacts of their procurement.

Accordingly, (i) novel material systems need to combine raw materials that are readily available or can be produced efficiently, (ii) novel components need to be manufactured with the least amount of raw materials, and (iii) both need to enable highest energy densities of the batteries and ensure low cost and a high level of safety during their operation at the same time.

We will address the topics of reserves and resources, legislation and export bans, cost and production, performance and recycling. We will present own research on woven grid-based current collectors, considerations on the best anode material [1], and on the identification of ionic conductors for solid electrolytes and cathodes for Na-, Zn-, and Al-ion [1] batteries (see Figure).



Evaluation and rating of anode materials [1]

[1] The Aluminum-Ion Battery: A Sustainable and Seminal Concept? / T. Leisegang [et al.] // Frontier in Chemistry. 2019. Vol. 7. No. 268. Pp. 1–21.

## **Синтез трехмерных Ni/NiO микроволоконных структур для анодов литий-ионных аккумуляторов**

Морозов М.В.<sup>1,@</sup>, Морозов Д.Н.<sup>1,2</sup>, Кузнецова В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Казанский национальный исследовательский  
технический университет им. А.Н. Туполева, г. Казань, Россия*

<sup>2</sup>*АО «Северный Пресс», г. Санкт-Петербург, Россия*

@ [misha617@mail.ru](mailto:misha617@mail.ru)

Растущий спрос на современные электромобили и эффективные накопители энергии требует существенного усовершенствования технологии производства аккумуляторных батарей с точки зрения энергопотребления и удельной мощности, безопасности и надежности. Одним из способов решения этой грандиозной задачи является возможность применения оксидов металлов вместо графита с конечной целью обеспечить лучшую безопасность и значительно увеличить емкость литий-ионного аккумулятора. В отличие от широко изученных полиморфов диоксида титана, никель (II) оксид (NiO) обладает более высокой теоретической емкостью (718 мАч/г).

Показано, что никелевые микроволокна могут быть эффективными каркасами для анодов литий-ионных аккумуляторов [1]. Гибридная сетка из микроволокон Ni/NiO с наноструктурированной поверхностью, не содержащая связующего, синтезирована простым и недорогим методом, включающим синтез микроволокон Ni в реакторе с последующим их частичным окислением в атмосфере воздуха. Для выявления влияния условий синтеза на характеристики накопления энергии в микроволоконных сетях Ni/NiO была применена комбинация методов визуализации, дифракции, термодинамики и электрохимии. Проведенная электрохимическая характеристика материалов показала, что установка низкой температуры для синтеза обеспечивает высокую обратимую производительность и лучшую циклическую стабильность материалов, не содержащих связующего. Когда сетчатые структуры Ni/NiO наносятся по традиционной технологии на основе суспензии, включающей полимерное связующее и токопро-

водящую добавку, сохраняется высокая емкость и циклическая стабильность анодов. Представленный подход может найти широкое применение в электрохимии, особенно для создания электродов для перезаряжаемых батарей нового поколения и для электрокатализа.

[1] Facile synthesis of a binder-free 3D Ni/NiO microwire network with a nanostructured fiber surface for a negative electrode in Li-ion battery / M.V. Morozov, S. Ivanov, M.K. Kadirov, A. Bund // Journal of Applied Electrochemistry. 2021. Vol. 51. Pp. 815–828.

## Натрий- и галогенсодержащие редкоземельные молибдаты: особенности синтеза, структуры и проводимости

Орлова Е.И.<sup>1,@</sup>, Харитоновна Е.П.<sup>1</sup>, Воронкова В.И.<sup>1</sup>

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

@ [agapova@polly.phys.msu.ru](mailto:agapova@polly.phys.msu.ru)

Семейство смешанных кислород-ионных и электронных проводников номинального состава  $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$  ( $Ln = La-Gd$ ) [1] с производной от флюорита структурой является перспективным для исследования с точки зрения потенциального применения входящих в него соединений в качестве электродов среднетемпературных твердооксидных топливных элементов. Механизмом и величиной проводимости фаз  $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$  можно управлять с помощью гетеровалентного допирования. При частичном замещении ланданоида щелочным элементом, например натрием, а кислорода фтором, соединения приобретают способность к абсорбции влаги из газовой фазы и протонному переносу. В этих фазах возникает обратимый фазовый переход, сопровождающийся скачком проводимости на несколько порядков величины.

Природа возникновения такого фазового перехода требует детального изучения структуры образующихся фторированных соединений  $NaLn_4Mo_3O_{15}F$ . Частичная замена фтора в этих фазах на более «видимый» для рентгеноструктурных исследований хлор Cl позволила бы уточнить его положение в структуре и, следовательно, объяснить причину изменения транспортных свойств молибдатов  $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$  при их допировании.

Целью данной работы является исследование влияния совместных катион-анионных замещений на структуру и проводимость фаз  $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ . Впервые синтезированы соединения с идеализированной формулой  $NaLa_4Mo_3O_{15}F_{1-x}Cl_x$  в виде керамики и монокристаллов. Физические свойства полученных фаз тщательно изучены с использованием комплекса методов, включающих синхронный терми-

ческий анализ, сканирующую электронную микроскопию и импедансную спектроскопию. Структура полученных натрий- и галогенсодержащих соединений исследована с помощью прецизионного рентгеноструктурного анализа при температурах 293, 600 и 1050 К.

*Настоящая работа выполнена в рамках проекта РФФ 23-12-00221.*

- [1] Oxide ion conductivity in  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+x}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$ ;  $x \sim 0.5$ ) with a fluorite-related structure / M. Tsai, M. Grenblatt // Chem. Mater. 1989. Vol. 1. P. 253.

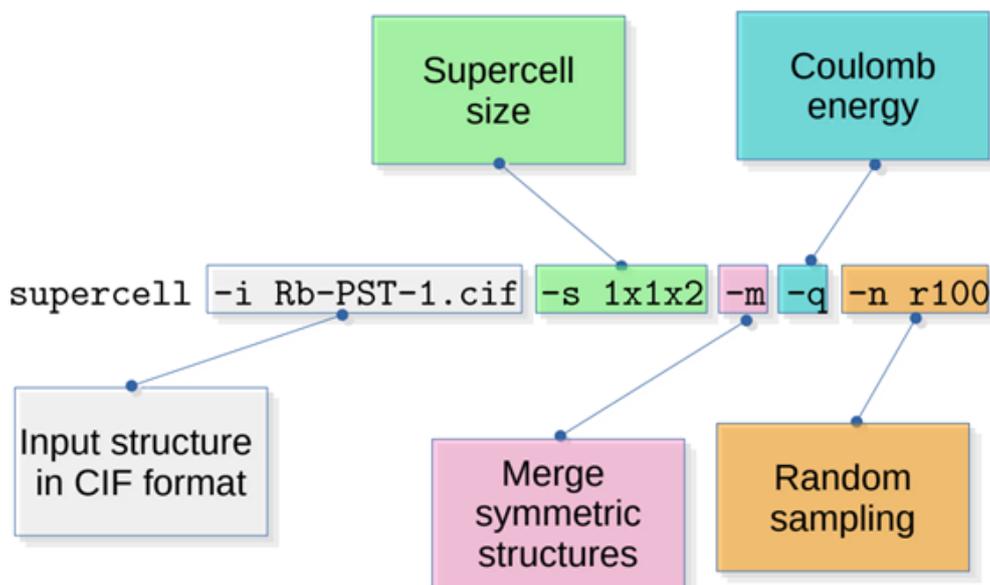
# Using “supercell” program in modeling of disordered systems: a review

Okhotnikov K.S.<sup>1,@</sup>  
<sup>1</sup>Independent researcher  
[@kirill.okhotnikov@gmail.com](mailto:kirill.okhotnikov@gmail.com)

Vacancies and substitutional disorder are very common in ionic conductor materials. Ab-initio calculations of disordered materials require special approximations. The most common approximation is the so-called “supercell approximation” [1]. The essence of the method, its advantages, and its problems and limitations are discussed.

Although the approach is very old and common, for most systems, the generation of derivative structures can be done only with special software due to the complexity of the process. One such software is the “supercell” program [2]. The supercell approximation using the “supercell” program is discussed in detail: a general description of the program, its workflow, a comparison with other solutions, and the incorporation of the program into ab-initio calculations.

The last part contains a brief literature review of the use of the “supercell” program in ionic conductor calculations (see Figure).



An example of supercell program CLI interface

- [1] Okhotnikov K. Supercell program: a combinatorial structure-generation approach for the local-level modeling of atomic substitutions and partial occupancies in crystals / K. Okhotnikov, T. Charpentier & S. Cadars // Journal of Cheminformatics. – 2016. Vol. 8. No. 17. Pp. 1–15.
- [2] Supercell program: official site. URL: <https://orex.github.io/supercell> (last accessed 2024/07/18).

## Прозрачные керамические материалы на основе алюмомагниево-шпинели

Пайгин В.Д.<sup>1,®</sup>, Двилис Э.С.<sup>1</sup>, Степанов С.А.<sup>1</sup>, Хасанов О.Л.<sup>1</sup>,  
Валиев Д.Т.<sup>1</sup>, Шевченко И.Н.<sup>1</sup>, Деулина Д.Е.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
г. Томск, Россия  
® [vpaugin@mail.ru](mailto:vpaugin@mail.ru)

Прозрачные керамические материалы на основе оксидных соединений алюминия ( $MgAl_2O_4$ ) обладают уникальным сочетанием физико-химических и оптических свойств. Керамика на основе  $MgAl_2O_4$  применяется в качестве пассивных и активных оптических элементов. Она востребована в лазерной технике, оптическом приборостроении и источниках света. В последние годы  $MgAl_2O_4$  активно исследуется как материал, перспективный для применения в качестве люминофоров, сцинтилляторов и преобразователей излучения [1, 2].

Технологический процесс изготовления прозрачной керамики  $MgAl_2O_4$  существенно не отличается от процесса изготовления непрозрачных поликристаллических материалов. Он состоит из нескольких этапов: синтез порошка, компактирование и спекание. Для изготовления прозрачной керамики, как правило, используются высококачественные порошки, синтезированные различными методами, а консолидацию осуществляют методами прессования с последующим свободным спеканием, горячего прессования и электроимпульсного плазменного спекания [1].

В докладе представлены результаты комплексных работ по изготовлению и исследованию прозрачной керамики на основе  $MgAl_2O_4$ .

*Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 23-73-01241 на оборудовании ЦКП НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» Томского политехнического университета.*

- [1] Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review / Z. Xiao [et al.] // Materials Science and Engineering: R: Reports. 2020. Vol. 139. P. 100518.
- [2]  $Co^{2+}$ :  $MgAl_2O_4$  saturable absorber transparent ceramics fabricated by high-pressure spark plasma sintering / B. Ratzker [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. 2022. Vol. 42. No. 13. Pp. 6067–6074.

## Регулирование проводимости замещенных ниобатов висмута со структурой типа пирохлора при содопировании

Пийр И.В.<sup>1,®</sup>, Королева М.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия*

® [piyr-iv@chemi.komisc.ru](mailto:piyr-iv@chemi.komisc.ru)

Электропроводность сложных оксидов со структурой типа пирохлора зависит как от природы катионов матрицы, так и от типа и количества допирующих и содопирующих атомов. Особенности оксидных пирохлоров являются высокая емкость допирования и сродство к замещающим катионам различной природы и электронного строения. Изменение композиционного состава и гетеровалентное допирование позволяют существенно влиять на катионное распределение и дефектность в соединениях и вследствие этого – на электрохимические и электрофизические свойства соединений.

В работе представлены результаты исследования строения, оптических и электрических свойств содопированных ниобатов висмута со структурой типа пирохлора. Показаны области формирования фазы пирохлора, определена термическая стабильность на воздухе, установлены порядок и тип проводимости. Для диэлектрических материалов представлены температурные зависимости диэлектрической константы. Замещенные ниобаты висмута со структурой типа пирохлора, допированные *s*- и *p*-элементами, при температурах до 200 °С являются диэлектриками. При высоком уровне допирования и содопирования *d*-элементами замещенные ниобаты висмута (пирохлоры) проявляют полупроводниковые свойства. Содопирование рутением замещенных ниобатов висмута приводит к существенному повышению проводимости. Коэффициенты линейного термического расширения близки по величине к значениям для практически важных твердых электролитов, что дает перспективу их исследования в качестве катодных материалов ТОТЭ.

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.*

**Синтез и изучение электрохимических свойств  
катодного материала  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$   
для литий-ионных аккумуляторов**

Попов А.Ю.<sup>1,@</sup>, Елисеева С.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет,*

*Институт химии, г. Санкт-Петербург, Россия*

<sup>@</sup> [ayysbeirg@yandex.ru](mailto:ayysbeirg@yandex.ru)

В настоящее время ведутся разработки катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов с более высокой удельной энергией, за счёт увеличения емкости или повышения рабочего напряжения катодных материалов. Среди высоковольтных материалов можно выделить  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (LNMO). Для LNMO характерны высокое рабочее напряжение  $\approx 4.7$  В по отношению к  $\text{Li}/\text{Li}^+$  и теоретическая емкость  $147 \text{ мА}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  ( $700 \text{ Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$ ). LNMO имеет электропроводность порядка  $10^{-5}$ – $10^{-6} \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  и кубическую решётку с быстрыми трехмерными путями для диффузии ионов Li.

Целью данной работы являлось изучение и сравнение электрохимических свойств катодного материала на основе  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  с тремя разными связующими (PVDF, CMC и PEDOT:PSS/CMC) в макетах литий-ионных аккумуляторов. Гальваностатические испытания проводили в диапазоне напряжений 3,4–5 В (отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ). При тестировании полужеек использовались симметричные токи заряда – разряда от 0,1 С до 5 С. Циклические вольтамперограммы полужеек с LNMO регистрировали в аналогичном диапазоне потенциалов при скоростях развертки потенциала 0,1–0,2 мВ/с. Спектры импеданса измеряли в диапазоне частот 100 кГц – 0,1 Гц с амплитудой 5 мВ.

Было установлено, что связующее не влияет на форму заряд-разрядных кривых и на форму циклических вольтамперограмм LNMO-катодов, электродные материалы на основе LNMO демонстрируют близкие емкости для электродов состава PVDF-10 и составов CMC/P:PSS-2.5/2.5 и CMC/P:PSS-5/5 при токе 1 С. Электроды

состава СМС/Р:PSS-2.5/2.5 и СМС-5 показывают емкости выше в зависимости от тока и от номера цикла, чем электроды составов СМС/Р:PSS-5/5 и СМС-10.

Выражаем благодарность ресурсным центрам Научного парка СПбГУ: «Рентгенодифракционные методы исследования», «Физические методы исследования поверхности», «Методы анализа состава вещества», «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники» и Междисциплинарному центру по направлению «Нанотехнологии».

## Исследование интеркаляции ионов лития через межфазную границу $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiF}$

Чекушкин П.М.<sup>1,2,@</sup>, Кисленко С.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт  
(государственный университет), г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, г. Москва, Россия

@ [chekushkin.pm@phystech.edu](mailto:chekushkin.pm@phystech.edu)

Настоящая работа посвящена исследованию интеркаляции ионов лития через неорганическую часть катодно-электролитного слоя, представленную соединением  $\text{LiF}$ , в катодный материал  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  методом теории функционала электронной плотности (ТФП).

Известно, что образование межфазного катодно-электролитного слоя (КЭС) на поверхности катодных материалов может влиять на кинетику процесса электрохимической интеркаляции, который является фундаментальным в обеспечении работы литий-ионных аккумуляторов [1, 2]. КЭС образуется в результате окисления компонентов электролита. Его структуру можно представить в виде двух слоев [3]. Внутренний (неорганический) слой КЭС компактен и состоит в основном из  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Li}_2\text{O}$ ; внешний (органический) слой намного толще, содержит преимущественно окисленные органические частицы, имеет пористую структуру и не оказывает существенного влияния на кинетические характеристики электрода. Кроме того, в образовании КЭС могут участвовать частицы твердоэлектролитного слоя (ТЭС) на аноде, мигрируя через сепаратор и попадая на поверхность катода. Слои КЭС обычно намного тоньше слоев ТЭС и имеют толщину 1–5 нм. Это существенно усложняет экспериментальный анализ изменения морфологии катода при циклировании.

Предполагается, что транспорт через неорганическую часть КЭС может ограничивать скорость диффузии на межфазной границе катод/КЭС.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  является популярным катодным материалом для литий-ионных аккумуляторов, а  $\text{LiF}$  – одним из основных компонентов КЭС. Была экспериментально продемонстрирована крайне

медленная диффузия ионов лития в  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  в присутствии концентрированных карбонатных электролитов, однако природа такого явления остается не до конца проясненной [4]. Поэтому, а также потому, что образование КЭС определяет кинетику диффузии лития на границе раздела катод/электролит в случае  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [1] в данной работе мы исследуем транспорт иона  $\text{Li}^+$  через границу раздела  $\text{LiF}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  методом ТФП.

Показано, что медленная диффузия иона лития в присутствии КЭС может быть обусловлена большим скачком потенциала (2,6 В) при переходе из слоя  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  в  $\text{LiF}$ , и, как следствие, крайне низкой концентрацией литиевых вакансий на межфазной границе.

- [1] The physical origin of the activation barrier in Li-ion intercalation processes: the overestimated role of desolvation / P.M. Chekushkin [et al.] // *Electrochimica Acta*. 2021. Vol. 372. P. 137843.
- [2] Charge transfer through interfaces in metal-ion intercalation systems / D.A. Aksyonov, V.A. Nikitina // *Comprehensive Inorganic Chemistry III*. 2023. Vol. 7. Pp. 128–171.
- [3] Direct Calculation of Li-Ion Transport in the Solid Electrolyte Interphase / S. Shi [et al.] // *Journal of American Chemical Society*. 2012. Vol. 134 (37). Pp. 15476–15487.
- [4] Lithium Ion Coupled Electron-Transfer Rates in Superconcentrated Electrolytes: Exploring the Bottlenecks for Fast Charge-Transfer Rates with  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Cathode Materials / V.A. Nikitina [et al.] // *Langmuir*. 2017. Vol. 33 (37). Pp. 9378–9389.

# **Polyaromatic hydrocarbons as prospective anode materials for metal ion battery**

Chepkasov I.V.<sup>1,@</sup>

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

<sup>@</sup> [i.chepkasov@skoltech.ru](mailto:i.chepkasov@skoltech.ru)

Using first-principles calculations we study the energy of intercalation of alkali and alkali Earth metal atoms (Mg, Ca, Li, Na, K, Rb) into bulk naphthalene, anthracene, tetracene and pentacene crystals. The intercalation energy showed that presence of Mg into the polyaromatic hydrocarbon (PAH) crystals is energetically unfavorable and such structures will not be stable. For Ca, Li, Na, K, Rb the intercalation energy is negative and these atoms will intercalate into PAH crystals. The large ionic radii of the K and Rb atoms are expected to result in the largest changes in PAH volumes. The smallest change in volume occurs with the presence of Ca, Li, Na atoms in the pentacene crystal (5.2 %, 0.8 %, 3.4 % for Ca, Li, Na respectively) which are important results showing the possibility of using pentacene crystals intercalated with Ca, Li, Na in batteries. The capacity of PAH crystals in the case of alkali metal (Li, Na, K, Rb) can be higher than the theoretical capacity of lithium-intercalated graphite by ~1.2–1.3 times. In the case of Mg and Ca atoms capacity of PAH can be higher than the theoretical capacity of lithium-intercalated graphite by ~2.3–2.6 times. In all PAH crystals the diffusion barriers for Li and Ca are relatively low and not exceeding 0.6 eV for Li and 0.95 for Ca. The diffusion barriers along the molecule for Na in anthracene, tetracene are not more than 0.3 eV and in pentacene not more than 0.45 eV, indicating a high diffusivity of Na atoms already at room temperature. The diffusion barrier for Mg, K and Rb is quite high due to the strong bonding with PAH molecules in the case of Mg and the large ionic radius in the case of K and Rb. Our results shed light on the perspective of using the intercalation of Ca, Li, Na in anthracene, tetracene and pentacene crystals for energy storage due to high theoretical capacity compared to intercalated graphite.

## Исследование проводящих свойств твердых полимерных электролитов PEO-NaPF<sub>6</sub>/NaClO<sub>4</sub>

Шиндров А.А.<sup>1,®</sup>, Пищур Д.П.<sup>2</sup>, Шаповалова А.А.<sup>2</sup>, Косова Н.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
ул. Кутателадзе, 18, г. Новосибирск, 630090, Россия

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
пр. Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090, Россия

® [a.shindrov@yandex.ru](mailto:a.shindrov@yandex.ru)

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются ключевым компонентом современных энергетических систем, обеспечивающих питание различных портативных устройств – от персональной электроники до электромобилей. Высокий спрос на энергоносители и рост цен на литиевое сырье подталкивает исследователей к поиску более дешевых аналогов, которые не уступают ЛИА по электрохимическим характеристикам. В качестве такого аналога могут выступать натрий-ионные аккумуляторы (НИА). Благодаря аналогичному принципу работы и обилию натриевого сырья НИА являются наиболее подходящим кандидатом, способным частично заменить ЛИА. Однако в связи с низкой энергоемкостью по сравнению с ЛИА натрий-ионные аккумуляторы могут найти свое применение только в областях, где отсутствуют строгие ограничения по размеру и весу. Переход от ЛИА к НИА никак не решает проблем, связанных с токсичностью и возгоранием используемых на сегодняшний день жидких электролитов. Замена жидких электролитов на твердые полимерные электролиты позволит решить данные проблемы и существенно повысит безопасность и надежность аккумуляторов.

В данной работе проведено изучение проводящих свойств твердых полимерных электролитов (ТПЭ) PEO-NaPF<sub>6</sub>/NaClO<sub>4</sub>. Показано, что NaClO<sub>4</sub> может выступать в качестве пластификатора, что позволяет регулировать эластичность и ионную проводимость ТПЭ. Установлено, что значение ионной проводимости, полученное при 30 °С, возрастает на два порядка при комбинации солей NaPF<sub>6</sub>/NaClO<sub>4</sub>.

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

## **СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

## Протонный транспорт в железозамещенном слоистом перовските на основе $\text{BaLaInO}_4$

Абакумова Е.В.<sup>1,2,@</sup>, Кузнецова Т.А.<sup>1</sup>, Тарасова Н.А.<sup>1,2</sup>, Анимица И.Е.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,*

*г. Екатеринбург, Россия*

<sup>2</sup>*Уральский федеральный университет*

*им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия*

@ [e.v.abakumova@ihte.ru](mailto:e.v.abakumova@ihte.ru)

Экологическая ситуация ухудшается год за годом, а использование электронных устройств лишь увеличивается, поэтому возникает острая необходимость в альтернативном источнике электроэнергии. В последнее время среди альтернативных способов получения электричества большое внимание привлекает к себе водородная энергетика. Главными достоинствами водородной энергетики являются экологичность, доступность и распространенность водорода, а также эффективность работы топливного элемента (ТЭ). Кроме того, технология ТЭ заключается в преобразовании химической энергии в электрическую без выделения углекислого газа в окружающую среду. Основная задача водородной энергетики сводится к созданию ТЭ. По типу использованного электролита ТЭ делятся на щелочной ТЭ, ТЭ на протонообменной мембране, ТЭ на фосфорной кислоте, ТЭ на расплаве карбоната, ТЭ на твердых оксидах (ТОТЭ). С точки зрения гибкости топлива среди перечисленных топливных элементов интересен ТОТЭ. На данный момент наименьшая температура, при которой можно эксплуатировать ТОТЭ, составляет порядка 600 °С. Однако для повседневного использования такая температура достаточно высока. Следовательно, поиск материалов для ТОТЭ в наши дни весьма актуален.

На сегодняшний день наиболее изученными материалами в отношении транспортных свойств являются материалы со структурой перовскита и производной от нее. Структура Раддлесдена – Поппера (РП) является родственной структуре перовскита. Общая формула

структуры РП является  $AA'BO_4$ , где А – атомы щелочного элемента, А' – атомы РЗЭ, В – атомы элемента в степени окисления 3+ и О – атомы кислорода.

В данной работе впервые синтезирован Fe-допированный состав со структурой Раддлесдена – Поппера. Установлено, что характер проводимости смешанный  $h^+/O^{2-}$  при сухом воздухе и  $h^+/O^{2-}/H^+$  во влажном воздухе. Сложный оксид  $BaLa_{0.9}Fe_{0.1}InO_{4-\delta}$  можно рассматривать как материал с тройной проводимостью для ТОТЭ в качестве электродного материала.

*Работа выполнена при поддержке фонда РФФ, проект №22-79-1003.*

# Исследование $ZnV_2O_4$ как перспективного катодного материала для цинк-ионного аккумулятора

Антонюк А.В.<sup>1,®</sup>, Кабанов А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Самарский государственный технический университет, г. Самара, Россия

® [al.antonyk.2001@mail.ru](mailto:al.antonyk.2001@mail.ru)

Направление высоковалентных металл-ионных аккумуляторов активно развивается, так как удельная объемная емкость таких устройств теоретически может быть существенно выше за счет большего заряда рабочего иона [1].

В данном исследовании был произведен гидротермальный синтез шпинели  $ZnV_2O_4$  как перспективного катодного материала цинк-ионных аккумуляторов [2]. Синтез длился 48 часов в тefлоновом автоклаве, результаты РФА полученного материала представлены на рис. 1. Реакция процесса:



Полученный  $ZnV_2O_4$  был использован для изготовления положительных электродов для цинк-ионных аккумуляторов в форме ячейки CR2032. Электрохимическое тестирование проводилось методом гальваностатического заряда/разряда.

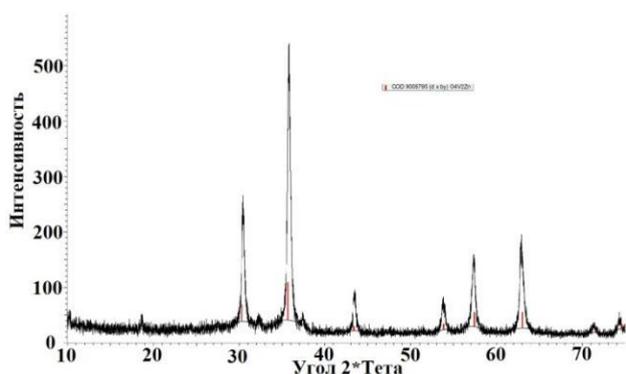


Рис. 1. Рентгенограмма  $ZnV_2O_4$

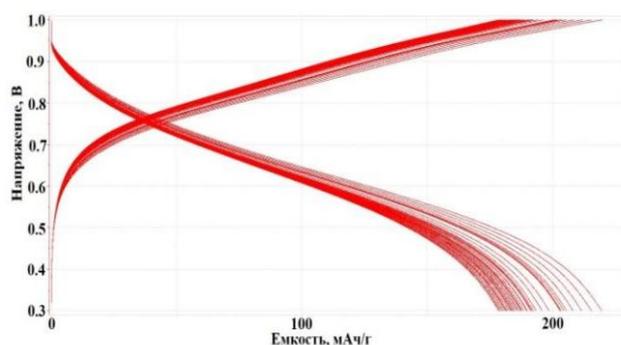


Рис. 2. Гальваностатическая кривая заряда/разряда  $ZnV_2O_4$

Было изготовлено несколько вариантов электродов с различным соотношением компонентов  $ZnV_2O_4:C_{superP}:PVDF$  (80:10:10 и 70:20:10);

также исследовано влияние предварительного помола активного материала в шаровой мельнице для повышения удельной площади поверхности.

Исследование методом гальваностатического заряда/разряда показало, что при токе 0,2 А/г материал демонстрирует емкость 200 мАч/г, которая в течение 100 циклов убывает до ~170 мАч/г (рис. 2). Вклад углерода также имеет большое значение и повышает емкость аккумулятора более чем на 20 % при увеличении его концентрации на 10 %<sub>масс.</sub>

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №19-73-10026П*

- [1] Canepa P. High magnesium mobility in ternary spinel chalcogenides / P. Canepa // Nature communications. 2017. Vol. 8. Pp. 1759–1765.
- [2] Morkhova Y.A. Computational search for novel Zn-Ion conductors – a crystallochemical, bond valence, and density functional study / Y.A. Morkhova // The Journal of Physical Chemistry C. 2021. Vol. 5. Pp. 17590–17599.

## **DFT calculations and MD simulations for prediction of new materials for battery applications**

Maltsev A.P.<sup>1, @</sup>, Chekpasov I.V.<sup>1</sup>, Iosimovska A.V.<sup>1</sup>, Oganov A.R.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Skolkovo Institute of Science and Technology,*

*Bolshoy Boulevard 30, bld. 1, Moscow, 121205, Russian Federation*

@ [alexey.maltsev@skoltech.ru](mailto:alexey.maltsev@skoltech.ru)

Lithium-ion batteries (LIBs) have been used in many sectors of human life. Today, there is a demand to increase the energy density of lithium-ion batteries, and one of the possible ways is switching from graphite to other anodes or to metallic lithium and design new anode materials or solid electrolytes.

DFT calculations and MD simulations might be helpful in the materials design, including the prediction of new materials and explanation of its properties; sometimes calculations might be the only source of useful information. In this work, we show the usefulness of the USPEX method for crystal structure prediction, machine learning interatomic potentials (MLIP) for MD calculations of ionic conductivity, and diffusion activation barriers for promising new components of Li-ion, Li-metal, and Ca-ion batteries.

In our recent papers [1–4], we have used the USPEX method and DFT calculations for crystal structure prediction in Li-P, Li-Ge binary systems, which are the components of the anode in Li-ion batteries during the charge-discharge processes; in the new promising class of anode materials for Ca-ion batteries, Ca-PAH system (PAH = polyaromatic hydrocarbons); and in  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  and  $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$  solid electrolytes for lithium all-solid-state batteries. Thermal stability and temperature-induced phase transitions were analyzed using either thermodynamic calculations of Gibbs free energy with quasiharmonic approximation or using MD simulations. QHA allowed us to construct a voltage-composition diagram.

In Li-P, Li-Ge,  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ , and  $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$  systems, ionic conductivity was calculated in a wide range of temperatures, using MTP MLIP; construction of the MLIP was supported by the active learning technique. The use of MLIP has allowed us to study large systems (> 2000 atoms)

in long (nanosecond-scale) molecular dynamics runs with an initio quality. We also have found order-disorder phase transitions in  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  and  $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$  phases, and lattice parameters of both phases, as well as the temperature of the phase transitions, are in good agreement with the experimental data; our work resolved all the contradictions between previous theoretical works and experiments. In the Ca-PAH system, we have studied the diffusion of Ca-ion using the Nudged Elastic Band (NEB) method and found activation barriers of diffusion to be lower or comparative with existing electrode materials for Ca-ion batteries.

*The study was supported by the Russian Science Foundation (Grant No. 19-72-30043)*

- [1] Ionic conductivity of lithium phosphides / A.P. Maltsev [et al.] // Crystals. 2023. Vol. 13. No. 5. P. 756.
- [2] Thermodynamic stability and ionic conductivity in lithium-germanium binary system] / A.V. Iosimovska [et al.] // Applied Physics Letters. 2024. Vol. 124. No. 16.
- [3] Maltsev A.P. New promising class of anode materials for Ca-ion battery: polyaromatic hydrocarbons / A.P. Maltsev, I.V. Chepkasov, A.R. Oganov // Materials Today Energy. 2024. Vol. 39. P. 101467.
- [4] Maltsev A.P. Order–disorder phase transition and ionic conductivity in a  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  solid electrolyte / A.P. Maltsev, I.V. Chepkasov, A.R. Oganov // ACS Applied Materials & Interfaces. 2023. Vol. 15. No. 36. Pp. 42511–42519.

## Исследование кислород-ионной проводимости в моноклинных структурах $M\text{Nb}_2\text{O}_6$ ( $M = \text{Ba}, \text{Sr}$ )

Мерзлякова Е.Д.<sup>1, @</sup>, Морхова Е.А.<sup>1</sup>, Кабанов А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Самарский государственный технический университет,  
г. Самара, Россия

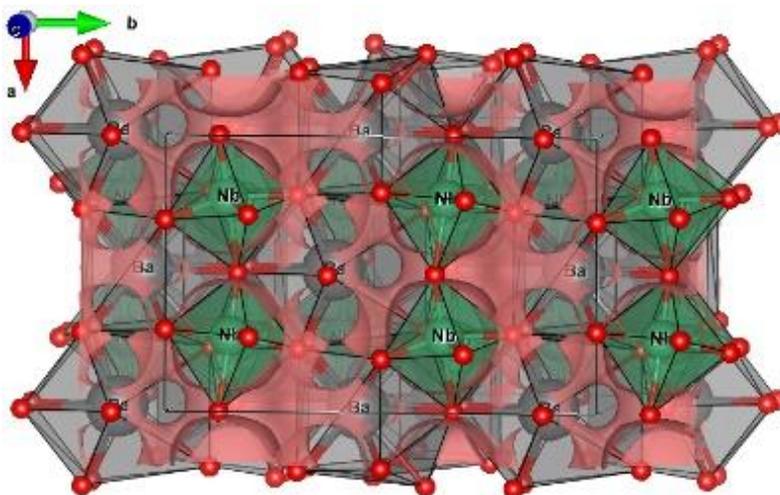
<sup>@</sup>[merzlyakovaliza798016@gmail.com](mailto:merzlyakovaliza798016@gmail.com)

В настоящее время поиск новых проводящих материалов для твёрдооксидных топливных элементов (ТОТЭ) является одной из актуальных задач материаловедения. Наиболее известные материалы обладают высокими проводимостями только при повышенных температурах (900–1000 °С), а также низкой стабильностью в режимах работы ТОТЭ [1]. В последние десятилетия в качестве твердотельных проводников активно стали исследоваться колумбиты (пр. гр.  $Pbcn$ ) с общей формулой  $\text{AB}_2\text{O}_6$  ввиду высокой стабильности, а также получения высокоплотной керамики [2]. Ранее мы теоретически и экспериментально изучали колумбитоподобные материалы, в результате чего выявили новые твердые электролиты ( $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ) и электродные материалы ( $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$ ) ТОТЭ [3-4]. В данной работе мы изучали составы  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$  и  $\text{SrNb}_2\text{O}_6$ . Однако из литературных данных известно, что такие составы кристаллизуются с пр. гр.  $P2_1/c$ . Мы осуществили моделирование в рамках теории функционала плотности (ТФП) для двух ячеек с пр. гр.  $P2_1/c$  и  $Pbcn$ , в результате чего наиболее стабильными структурами оказались моноклинные (см. таблицу).

**Энергии ( $E_{opt}$ ) решеток  $M\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $M = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) из ТФП расчетов;  
расчёты энергий миграции кислорода ( $E_m$ ) из ВУС  
и ионных проводимостей при 800 °С из КМС-подхода  
для моноклинных структур**

Состав	ТФП (Z=1)		ВУС: $E_m(\text{O}^{2-})$ , эВ			КМС (2×2×2) $\sigma_{800\text{ °C}}$ , См/см
	$E_{opt}(Pbcn)$ , эВ	$E_{opt}(P2_1/c)$ , эВ	1D	2D	3D	
$\text{BaNb}_2\text{O}_6$	-77.3990	-77.8283	0.38	0.64	0.72	$2.3 \times 10^{-4}$
$\text{SrNb}_2\text{O}_6$	-77.8111	-77.8761	0.14	0.36	0.83	$3.6 \times 10^{-8}$

Для моноклинных фаз были осуществлен анализ ионной проводимости в рамках геометрико-топологического анализа (ГТ), метода валентных усилий связи (ВУС) и кинетического Монте Карло моделирования (КМС). В результате было обнаружено, что в  $M\text{Nb}_2\text{O}_6$  ( $M = \text{Ba}, \text{Sr}$ ) реализуется 3D карты диффузии кислорода (см. рисунок) с барьерами миграции менее 0,85 эВ (см. таблицу).



3D-миграция ионов кислорода (розовые области) в моноклинной структуре  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$  из ВУС-расчетов

КМС-расчёты показали порядок ионной проводимости  $10^{-4}$  См/см в  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$  при  $800^\circ\text{C}$ , в то время как  $\text{SrNb}_2\text{O}_6$  имел лишь  $10^{-8}$  См/см (см. таблицу). Далее указанные составы будут синтезированы и изучены экспериментально для верификации полученных результатов.

- [1] Jacobson A.J. Materials for Solid Oxide Fuel Cells / A.J. Jacobson // Chemistry of Materials. 2010. Vol. 22 (3). Pp. 660–674.
- [2] Huijsmans J. Ceramics in solid oxide fuel cells / J. Huijsmans // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2001. Vol. 5 (4). Pp. 317–323.
- [3] Morkhova Y.A. [et al.] Magnocolumbites  $\text{Mg}_{1-x}\text{M}_x\text{Nb}_2\text{O}_{6-\delta}$  ( $x = 0, 0.1, \text{ and } 0.2$ ;  $M = \text{Li}$  and  $\text{Cu}$ ) as New Oxygen Ion Conductors: Theoretical Assessment and Experiment // The Journal of Physical Chemistry C. 2022. Vol. 127 (1). Pp. 52–58.
- [4] Morkhova Y.A. [et al.] Exhaustive Study of Electrical Conductivity in the  $\text{MNb}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_{6-0.5x}$  ( $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Zn}$ ;  $x = 0, 0.1, 0.2$ ) Columbites // ECS Advances. 2024. Vol. 3 (2). P. 024504.

# Анализ Na-ионной проводимости в неупорядоченном слоистом оксиде $\text{NaNi}_{0.67}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$

Осипов В.Т.<sup>1,@</sup>, Морхова Е.А.<sup>1</sup>, Кабанов А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Самарский государственный технический университет, г. Самара, Россия  
<sup>@</sup> [vld.ospv@gmail.com](mailto:vld.ospv@gmail.com)

Одной из наиболее перспективных постлитиевых технологий являются натрий-ионные аккумуляторы (НИА). Для развития НИА требуются новые эффективные материалы катодов. К таким материалам относится  $\text{NaNi}_{0.67}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  (NaNMC). Структура NaNMC не упорядочена относительно позиций натрия и позиции переходного металла. Исследование различных конфигураций структуры NaNMC было проведено с использованием программы SUPERCELL для выбора наиболее стабильной конфигурации [1]. Для суперячейки  $3 \times 2 \times 1$  было сгенерировано более шести миллионов неэквивалентных конфигураций, и только десять структур с наименьшей электростатической энергией были выбраны для последующей оптимизации в рамках теории функционала плотности (DFT) в программе VASP [2]. Три наиболее стабильные конфигурации были выбраны для последующего моделирования диффузии ионов  $\text{Na}^+$  с использованием расчетов методом NEB и AIMD. Все методы подтверждают двумерную диффузию  $\text{Na}^+$ , результаты представлены в таблице. Энергия миграции натрия не превышает значения 0,5 эВ, а проводимость составляет  $1,5\text{--}3,4 \times 10^{-2}$  См/см, что говорит о наличии высокой натрий-ионной проводимости. Энергия образования вакансии в подрешетке натрия  $E_V$  не превышает 0,53 эВ.

## Результаты расчета миграции ионов $\text{Na}^+$ в NaNMC на основе моделирования DFT и AIMD

Номер конфигурации	DFT		AIMD	
	$E_m$ ( $\text{Na}^+$ ), эВ	$E_V$ ( $\text{Na}^+$ ), эВ	$D$ , м/См (2D)	$\beta$ , См/см (2D)
1	0,47	0,53	$2,29 \times 10^{-11}$	$3,4 \times 10^{-2}$
2	0,50	0,33	$9,81 \times 10^{-12}$	$1,5 \times 10^{-2}$
3	0,50	0,28	$1,02 \times 10^{-11}$	$1,6 \times 10^{-2}$

- [1] Okhotnikov K. Supercell program: a combinatorial structure-generation approach for the local-level modeling of atomic substitutions and partial occupancies in crystals / K. Okhotnikov, T. Charpentier, S. Cadars // Journal of cheminformatics. 2016. Vol. 8. Pp. 1–15.
- [2] Kresse G. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set / G. Kresse, J. Furthmüller // Physical review B. 1996. Vol. 54. No. 16. P. 11169.

# Перспективные кислород-ионные проводники на основе лантана и молибдена для твердооксидных топливных элементов

Плешаков К.Д.<sup>1,®</sup>, Дворянова Е.М.<sup>1</sup>

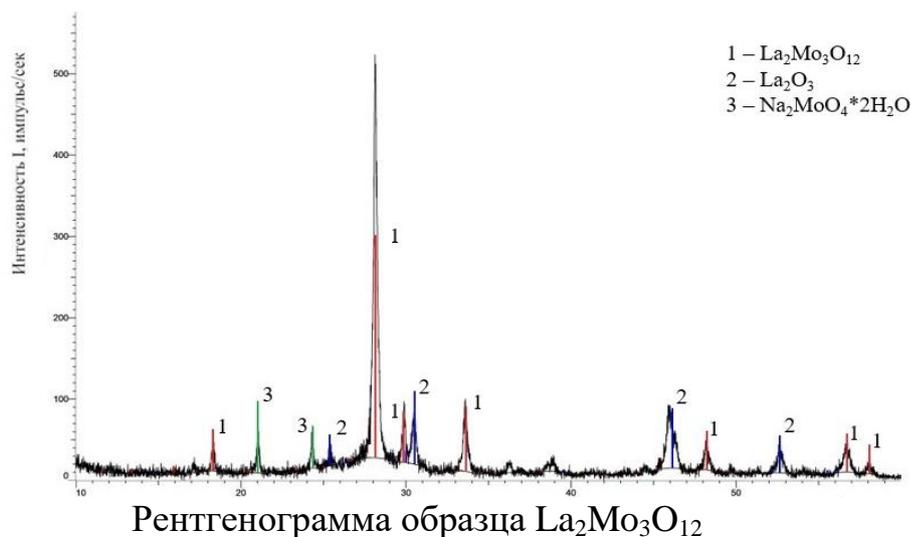
<sup>1</sup>Самарский государственный технический университет, г. Самара, Россия

® [pleshakovkd2001@mail.ru](mailto:pleshakovkd2001@mail.ru)

Кислород-ионные проводники на основе La и Mo являются перспективными твердыми электролитами для твердооксидных топливных элементов. Данные соединения обладают высокими значениями кислород-ионной проводимости и имеют средние значения рабочих температур в топливных элементах (600–800 °С) [1].

Синтез соединения  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  осуществляли гидротермальным методом. Исходными компонентами являлись  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , NaOH,  $\text{HNO}_3$ . На первом этапе растворили оксид лантана в азотной кислоте с последующим добавлением дистиллированной воды. Далее добавили гидроксид натрия, молибдат натрия и перемешивали до образования осадка. Полученную смесь поместили в автоклав и подвергли гидротермической обработке. Синтез осуществлялся при температуре 180 °С в течение двух часов.

Результат синтеза подтвердили рентгенофазовым анализом. На рисунке представлена рентгенограмма, на которой зафиксированы пики, соответствующие фазе  $\text{La}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ .



[1] Georges S. The LAMOX family of fast oxide-ion conductors: overview and recent results / S. Georges // Journal of New Materials for Electrochemical Systems. 2004. Vol. 7. No. 1. Pp. 51–58.

**Синтез и электрохимические свойства  
высокоэнтропийных натрийсодержащих оксидов  
со слоистой структурой – катодных материалов  
для натрий-ионных аккумуляторов**

Цыдыпылов Д.З.<sup>1,®</sup>, Косова Н.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,*

*ул. Кутателадзе, 18, г. Новосибирск, 630090, Россия*

<sup>®</sup> [tsydypylovdima@gmail.com](mailto:tsydypylovdima@gmail.com)

Увеличение спроса на производство литий-ионных аккумуляторов приводит к росту цен на литиевые соединения, тем самым повышая цены на устройства для хранения и преобразования энергии на основе лития. Опасения по поводу дефицита лития и растущих цен в сочетании с неизбежной глобальной потребностью в устройствах для накопления энергии стимулируют исследования и разработки натрий-ионных аккумуляторов (НИА).

Материал катода является одним из ключевых элементов, определяющих характеристики НИА. Среди известных в литературе катодных материалов большой интерес представляют слоистые оксиды состава  $\text{NaMO}_2$  (М – переходный металл) ввиду их относительно высокой удельной емкости и простоты синтеза. Недостатком этих катодов является наличие нескольких фазовых превращений в ходе циклирования, что негативно сказывается на стабильности циклирования и мощностных характеристиках [1]. Для улучшения свойств применяют катионное замещение переходных металлов вплоть до получения высокоэнтропийных соединений, содержащих пять и более катионов с мольной долей каждого в пределах 5–35 % [1].

Цель данной работы: получение с помощью механохимически стимулированного твердофазного синтеза высокоэнтропийного слоистого оксида состава  $\text{NaTi}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$  и исследование его электрохимических свойств в полуячейках с натриевым электродом. Согласно данным гальваностатического циклирования значение

удельной разрядной емкости для этого соединения составило  $93 \text{ мАч г}^{-1}$  и  $67 \text{ мАч г}^{-1}$  при скоростях циклирования 0,1С и 10С соответственно. После 50 циклов при скорости циклирования 0,1С материал сохранил 98,6 % удельной емкости.

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

[1] Liang X. Practical Cathodes for Sodium-Ion Batteries: Who Will Take the Crown? / X. Liang, J.-Y. Hwang, Y.-K. Sun // Adv. Energy Mater. 2023. Vol. 13. P. 2301975.

## СОДЕРЖАНИЕ

Состав организационного комитета .....	3
The organizing committee .....	4
Состав программного комитета .....	5
Program committee .....	6
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ .....	7
<i>Аксенов С.М.</i> Ионообменные и миграционные свойства природных титано- и цирконосиликатов: экспериментальные и теоретические данные ....	8
<i>Алексеев В.А., Булушева Л.Г., Окотруб А.В.</i> Квантово-химическое исследование влияния допирования дисульфида молибдена ( $\text{MoS}_2$ ) атомами азота на электрохимические свойства .....	10
<i>Анимица И.Е., Андреев Р.Д., Корона Д.В.</i> Протонные проводники на основе гексагональных перовскитов .....	12
<i>Афимченко Н.А., Зильберберг И.Л.</i> Механизмы кислородной проводимости перовскитов $\text{ABO}_{3-d}$ на примере феррита стронция по оценкам теории функционала плотности .....	14
<i>Банару Д.А., Аксенов С.М., Чуканов Н.В.</i> Симметричные водородные связи в кристаллической структуре берборита $\text{Be}_2(\text{VO}_3)(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (семейство $\text{KBVF}$ ) и возможная протонная проводимость .....	16
<i>Боев А.О., Аксенов Д.А.</i> Влияние сегрегации $\text{Ti}$ на поверхностные дефекты и миграцию лития в $\text{LiCoO}_2$ в контакте с электролитом: моделирование из первых принципов .....	18
<i>Буров А.С., Абакумов А.М., Аксёнов Д.А.</i> Моделирование переноса заряда $\text{Li}^+$ через границу раздела металлический литий/твердотельный электролит с помощью молекулярной динамики и машинно-обучаемых потенциалов.....	20
<i>Гонгола М.И., Чижик С.А., Попов М.П., Немудрый А.П.</i> Исследование кинетики кислородного обмена $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ .....	22
<i>Dudakov I.V., Korolev V.V., Mitrofanov A.A.</i> Prediction of proton conductivity of metal-organic frameworks using a multimodal transformer .....	23
<i>Егорова А.В., Белова К.Г., Анимица И.Е.</i> Перовскиты $\text{LaB}^{3+}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_{2.75}$ ( $\text{B}^{3+}=\text{Al}, \text{Sc}, \text{In}$ ): структура, химическая устойчивость и ионный транспорт...	25
<i>Елисеева С.Н., Волков Ф.С., Рашитова К.И., Осмоловская О.М.</i> Влияние природы связующего на электрохимические свойства $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ анодного материала литий-ионных аккумуляторов .....	27

<i>Жилинский В.В., Сидоров И.</i> Гидротермальный синтез и физико-химические свойства катодного материала на основе гексацианоферрата железа-натрия для натрий-ионных аккумуляторов .....	29
<i>Жилинский В.В., Каймович О.В., Сончик Д.С.</i> Влияние химического окисления углеродных нанотрубок как электродных материалов суперконденсаторов на их ёмкостные характеристики .....	32
<i>Ильина Е.А.</i> Проблемы границы «электрод – электролит» в полностью твердотельных литиевых источниках тока на основе твердых электролитов семейства $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ .....	37
<i>Коваленко Л.Ю., Карабельникова Е.С., Бурмистров В.А.</i> Протонная проводимость Nb-формы полисурьмяной кислоты в зависимости от размера частиц .....	39
<i>Королева М.С., Пийр И.В.</i> Синтез, оптические и диэлектрические свойства содопированных Zn-содержащих ниобатов висмута пироксидов....	41
<i>Leisegang T., Momeni M., Li Y.-M., Uhlemann K., Kabanov A.A., Morkhova Y.A., Blatov V.A.</i> Resource-efficient batteries .....	42
<i>Морозов М.В., Морозов Д.Н., Кузнецова В.В.</i> Синтез трехмерных Ni/NiO микроволоконных структур для анодов литий-ионных аккумуляторов.....	44
<i>Орлова Е.И., Харитоновна Е.П., Воронкова В.И.</i> Натрий- и галогенсодержащие редкоземельные молибдаты: особенности синтеза, структуры и проводимости .....	46
<i>Okhotnikov K.S.</i> Using “supercell” program in modeling of disordered systems: a review .....	48
<i>Пайгин В.Д., Двилис Э.С., Степанов С.А., Хасанов О.Л., Валиев Д.Т., Шевченко И.Н., Деулина Д.Е.</i> Прозрачные керамические материалы на основе алюмомагниево-шпинели .....	50
<i>Пийр И.В., Королева М.С.</i> Регулирование проводимости замещенных ниобатов висмута со структурой типа пироксидов при содопировании .....	51
<i>Попов А.Ю., Елисеева С.Н.</i> Синтез и изучение электрохимических свойств катодного материала $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ для литий-ионных аккумуляторов.....	52
<i>Чекушкин П.М., Кисленко С.А.</i> Исследование интеркаляции ионов лития через межфазную границу $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{LiF}$ .....	54
<i>Cherkasov I.V.</i> Polyaromatic hydrocarbons as prospective anode materials for metal ion battery.....	56
<i>Шиндров А.А., Пицур Д.П., Шаповалова А.А., Косова Н.В.</i> Исследование проводящих свойств твердых полимерных электролитов PEO- $\text{NaPF}_6/\text{NaClO}_4$ .....	57

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ .....	58
<i>Абакумова Е.В., Кузнецова Т.А., Тарасова Н.А., Анимица И.Е.</i> Протонный транспорт в железозамещенном слоистом перовските на основе $\text{BaLaInO}_4$ ...	59
<i>Антонюк А.В., Кабанов А.А.</i> Исследование $\text{ZnV}_2\text{O}_4$ как перспективного катодного материала для цинк-ионного аккумулятора.....	61
<i>Maltsev A.P., Chekrasov I.V., Iosimovska A.V., Oganov A.R.</i> DFT calculations and MD simulations for prediction of new materials for battery applications .....	63
<i>Мерзлякова Е.Д., Морхова Е.А., Кабанов А.А.</i> Исследование кислород-ионной проводимости в моноклинных структурах $\text{MNb}_2\text{O}_6$ (M = Ba, Sr) .....	65
<i>Осипов В.Т., Морхова Е.А., Кабанов А.А.</i> Анализ Na-ионной проводимости в неупорядоченном слоистом оксиде $\text{NaNi}_{0.67}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ .....	67
<i>Плешаков К.Д., Дворянова Е.М.</i> Перспективные кислород-ионные проводники на основе лантана и молибдена для твердооксидных топливных элементов.....	69
<i>Цыдытылов Д.З., Косова Н.В.</i> Синтез и электрохимические свойства высокоэнтропийных натрийсодержащих оксидов со слоистой структурой – катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов.....	70



Школа-конференция проводится при поддержке  
Министерства образования и науки Самарской области

*Научное издание*

*Под ред. В.А. БЛАТОВА, А.А. КАБАНОВА, Е.А. МОРХОВОЙ*

**Ионные проводники: от моделирования к эксперименту**

Редактор *Е.С. Захарова*  
Компьютерная верстка *И.О. Миняева*  
Выпускающий редактор *Ю.А. Петропольская*

Подписано в печать 28.11.24  
Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Бумага офсетная  
Усл. п. л. 4,37. Уч.-изд. л. 4,1  
Тираж 50 экз. Рег. № 170/24

---

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Самарский государственный технический университет»  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Главный корпус

Отпечатано в типографии  
Самарского государственного технического университета  
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244. Корпус № 8