



IX International School-Conference of Young
Scientists “Synthesis of Electrode Materials”

Skoltech
Skolkovo Institute of Science and Technology

Электродные материалы для металл-ионных аккумуляторов

Е. В. Антипов

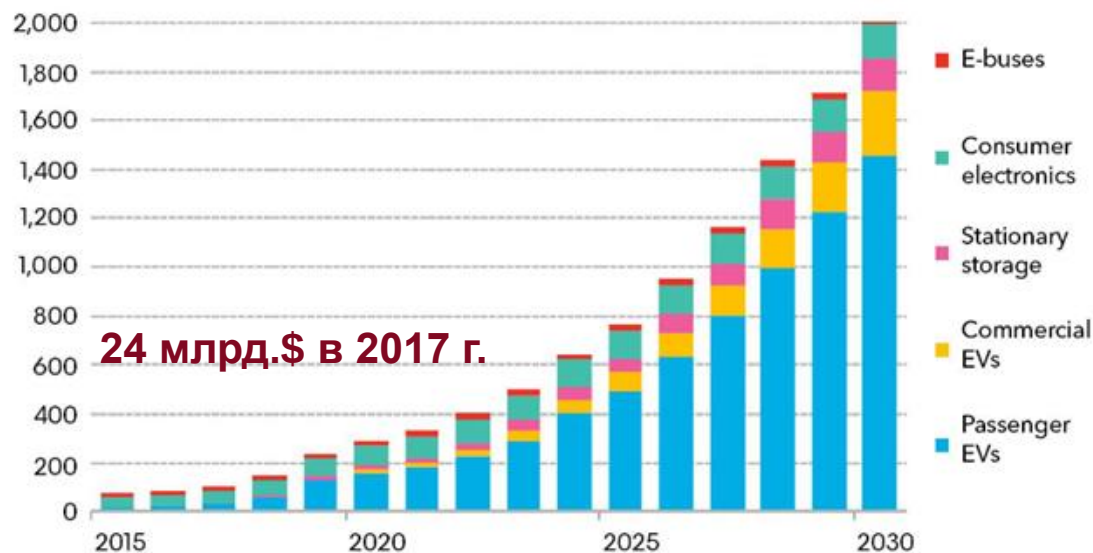
*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
Сколковский институт науки и технологий
ИОХ РАН имени Н.Д. Зелинского*

План

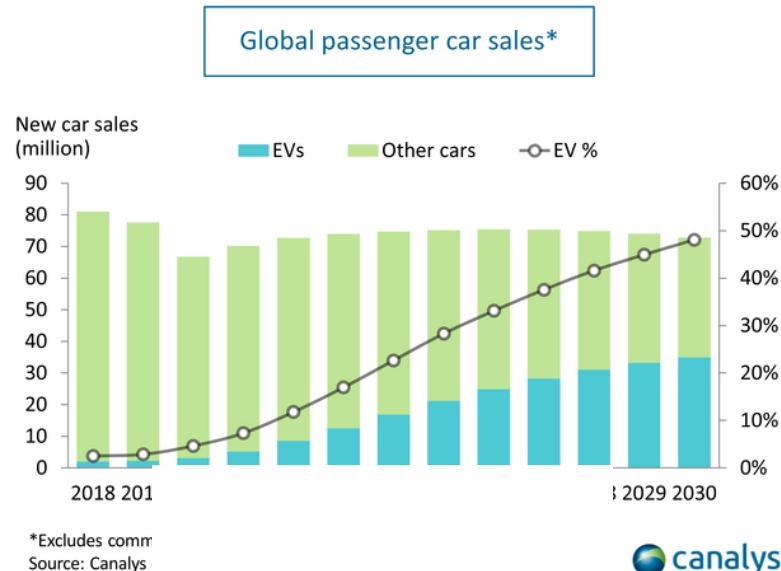
- *Введение*
- *Катодные материалы:
Слоистые оксиды, сложные фосфаты
и фторидо-фосфаты*
- *Анодные материалы на основе фосфатов*

Структура и динамика мирового рынка литий-ионных батарей

ГВтч
Прогноз производства аккумуляторов

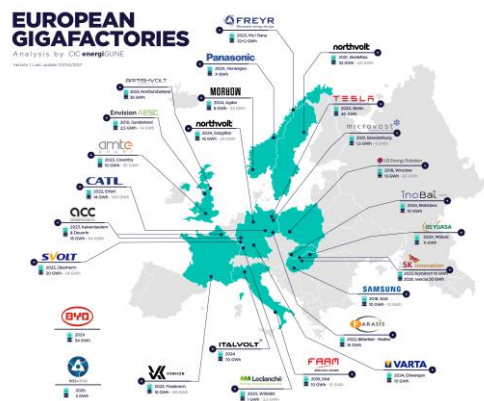


Прогноз производства авто/электромобилей



Снижение мировых цен на литий-ионные аккумуляторные батареи.

Источник: Statista.



В 2025 году ОБЪЁМ ПРОИЗВОДСТВА ЯЧЕЕК В ЕВРОПЕ ПРЕВЫСИТ 300 ГВтч (6-7 млн. электромобилей)



ПРАВИТЕЛЬСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

РАСПОРЯЖЕНИЕ

от 23 августа 2021 г. № 2290-р

МОСКВА

1. Утвердить прилагаемые:

Концепцию по развитию производства и использования электрического автомобильного транспорта в Российской Федерации на период до 2030 года (далее - Концепция);

целевые показатели по производству электрического автомобильного транспорта и развитию зарядной инфраструктуры на период до 2030 года;

план мероприятий ("дорожную карту") по развитию производства и использования электрического автомобильного транспорта в Российской Федерации на период до 2024 года.

В 2020 году объем производства ЛИА в РФ менее 20 МВтч (~400 электромобилей)

Планы:

2 Гигафабрики Росатома - 8 ГВтч

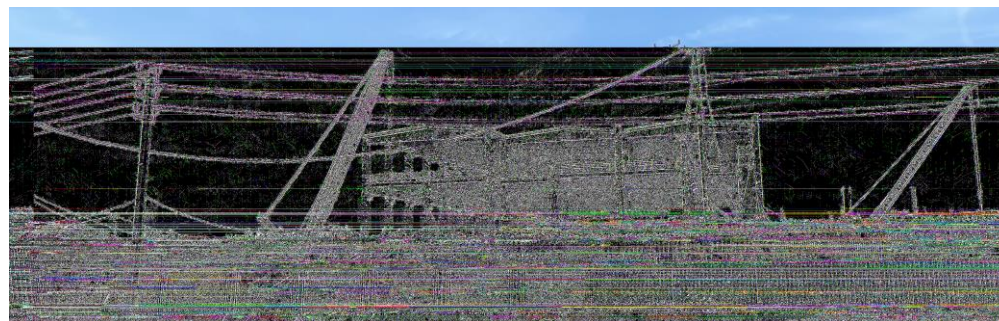
1 завод «Металион» - 0.8 ГВтч

~200000 электромобилей

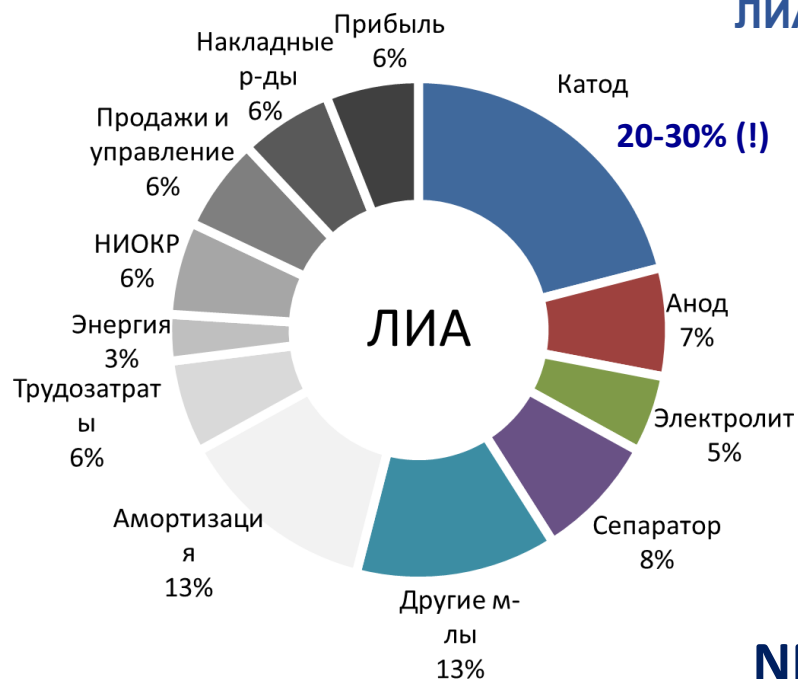
Потребуется более 20 тыс. тонн катодного материала !

С учетом реализации Концепции предполагается, что прогноз потребления электротранспортных средств в Российской Федерации в общей структуре автотранспорта должен составить 15 процентов, из которых существенную часть составляют легковые и легкие коммерческие электромобили.

Исходя из планов автопроизводителей и расчетного плана развития рынка объем потребления новых электромобилей в 2030 году может превысить 250 тыс. штук.

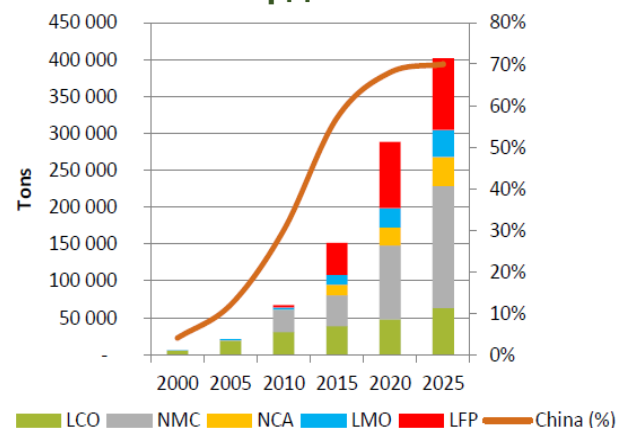


Затраты в производстве литий-ионных аккумуляторов



Доля материалов в стоимости
ЛИА при серийном производстве
более 50%.

Катодные материалы
> 4 млрд \$ 2016 г.

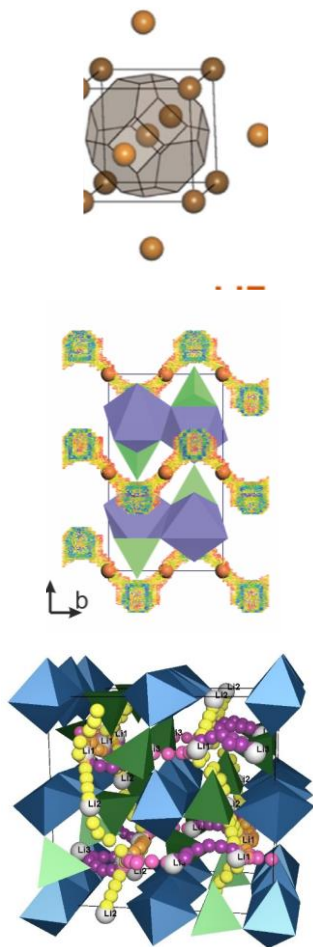


Материалы определяют технические и эксплуатационные характеристики литий-ионных аккумуляторов.

Удельная энергия определяется, в первую очередь, катодным материалом !

Новые материалы для металл-ионных аккумуляторов

Дизайн новых материалов



VDP

BVL

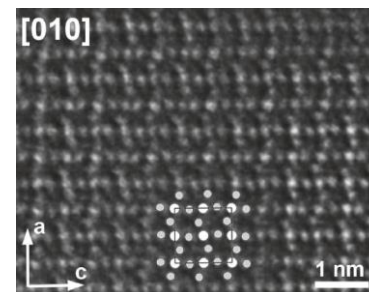
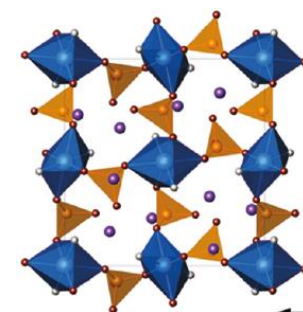
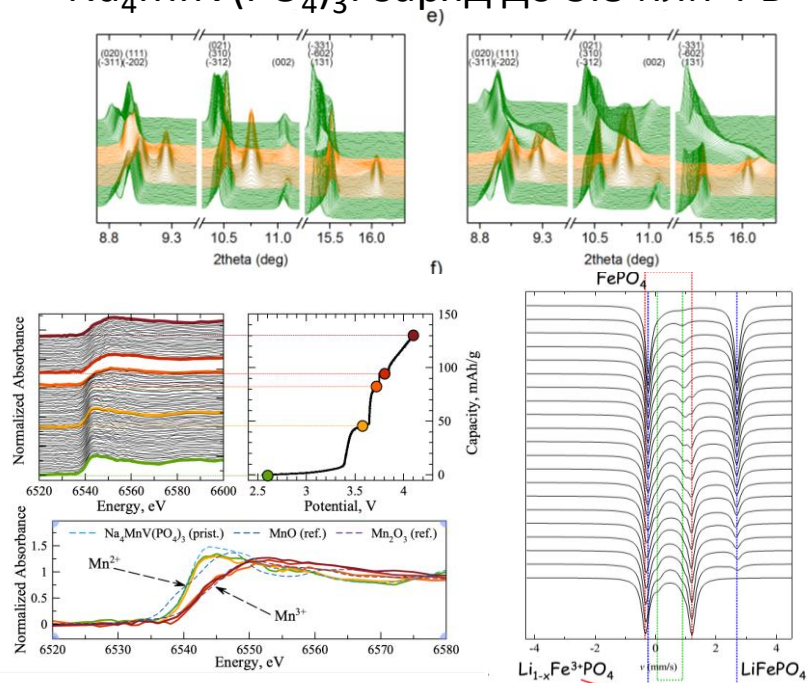
DFT

Структурные превращения при электрохимических реакциях

in situ и операндо исследования:

рентгеновская дифракция, мессбауэровская и XANES спектроскопии и др. Структурные исследования на наноуровне (электронная микроскопия)

$\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$: заряд до 3.8 или 4 В



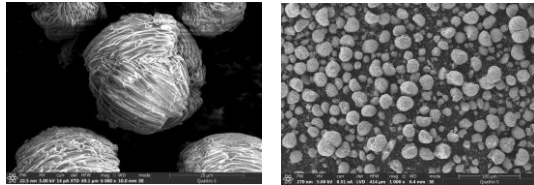
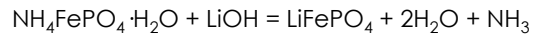
Структура $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$
(PED, EDT)

Операндо: дифракция, XANES, мессбауэровская спектроскопия

Выбор метода синтеза

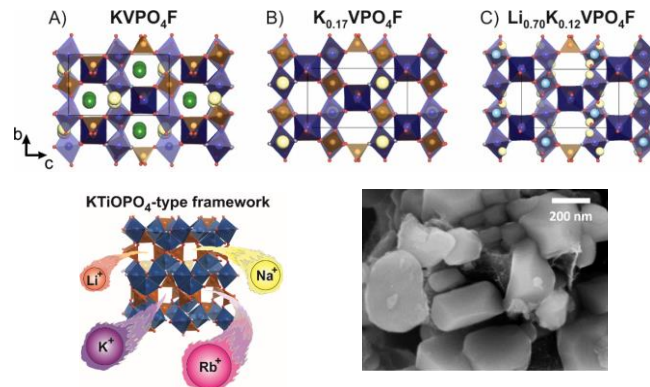
Со-осаждение

Получение сферического прекурсора для последующего синтеза LiFePO_4



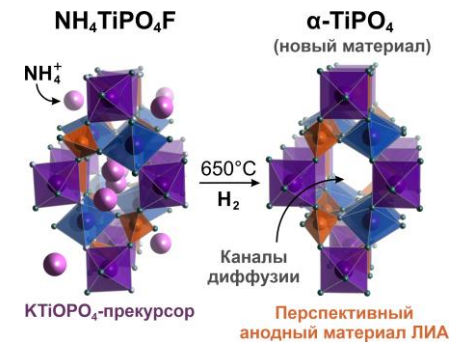
Твердофазный синтез

+ электрохимический обмен



Гидро(сольво)термальный синтез

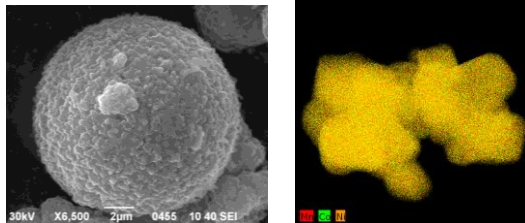
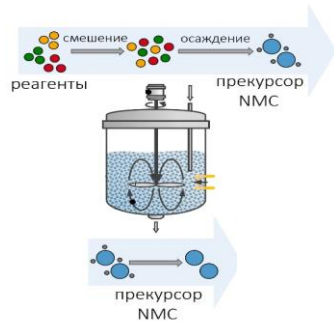
с последующим удалением летучего компонента (темплатный синтез)



Inorg. Chem. 60 (16), 12237-12246

Слоистые оксиды: $(\text{Li}, \text{Na})(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni})\text{O}_2$ J. Mater. Chem. A 6, 14420 (2018)

Chem. Mater. 28, 411-415 (2016)
J. Power Sources 480, 228840

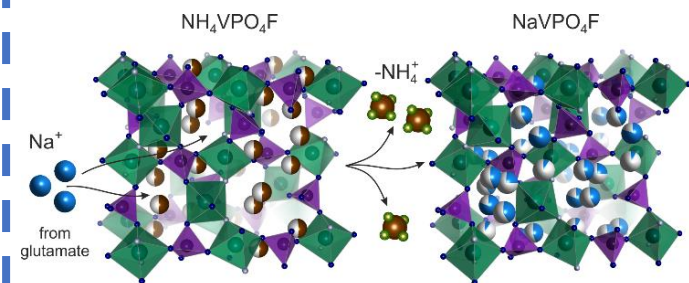


Критерии выбора метода синтеза:

- Структура и состав целевого электродного материала
- Возможность контроля параметров синтеза
- Морфология и размер частиц
- Насыпная плотность (сферализация)
- Масштабируемость
- Производительность
- Универсальность
- Доступность реагентов и оборудования
- Безопасность и энергоэффективность
- Вред здоровью и окружающей среде

Гидро(сольво)термальный синтез

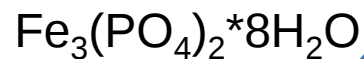
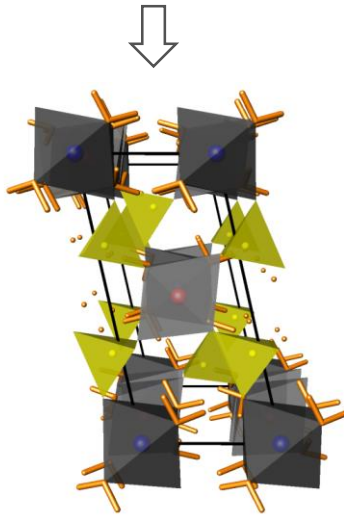
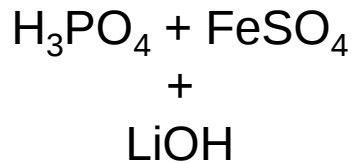
с последующим ионным обменом



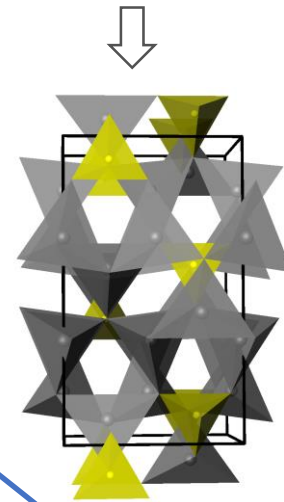
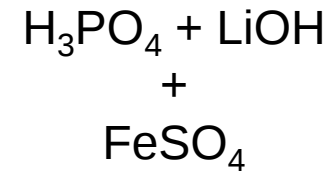
Solid state ionics 374, 115810 (2022)

Nature Communications under revision

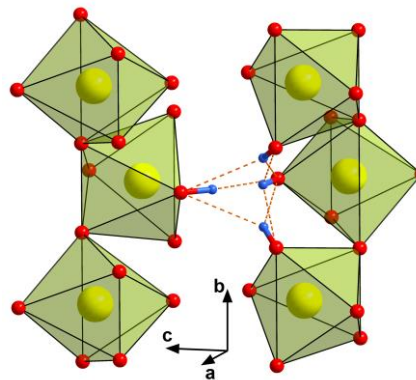
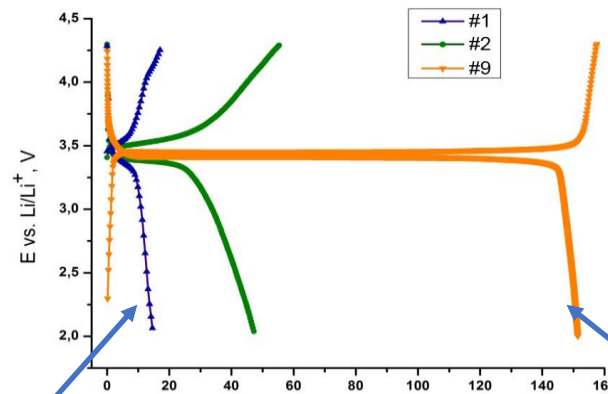
Влияние условий синтеза/дефектов на свойства LiFePO_4



Избыток Fe, дефицит Li и P
 $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{PO}_4$

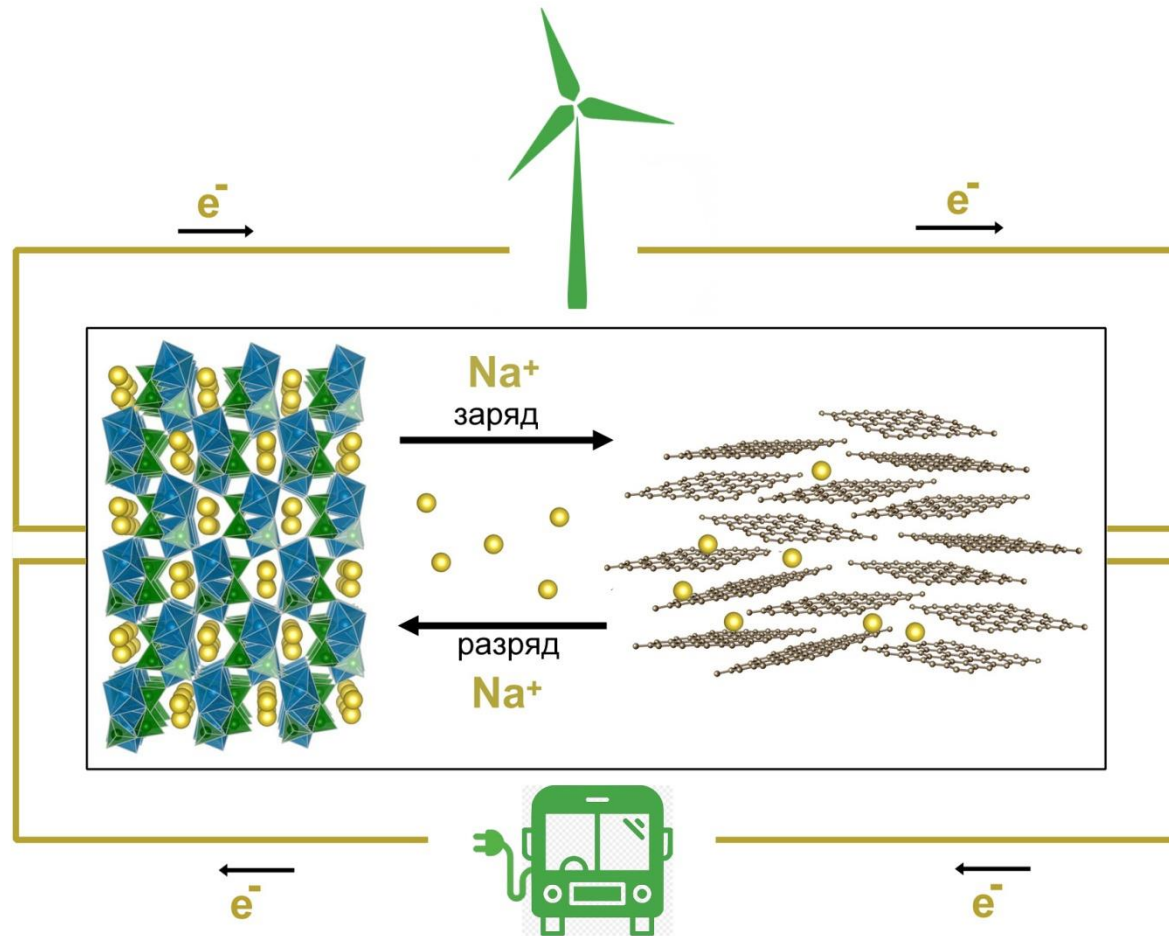


Избыток Li, дефицит Fe
 $\text{Li}_{1+x}\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$



Впервые установлено замещение $(\text{PO}_4)^{3-}$ на 4 OH^-

Схема натрий-ионного аккумулятора



Принцип работы аналогичен литий-ионным, за исключением замены графитового анода на анод из т.н. «твердого углерода»

Сравнение свойств катионов лития и натрия

Характеристика	Li ⁺	Na ⁺
Атомный вес, г/моль	6.94	22.99
Ионный радиус, Å	0.76	1.00
$E^0(M^+_{PC}/M)$ относительно Li^+_{PC}/Li , В	0	0.23
Распространенность в земной коре, м.д.	~20	28000
Стоимость карбоната [US\$/тонна]	20000	200-350
Стоимость MPF_6 [US\$/кг]* *Alfa Aesar	5335	2850
Стоксовский радиус в PC, Å	4.8	4.6
Ионная проводимость (1 М MFSI в EC:DEC, мСм/см)	9.3	9.7

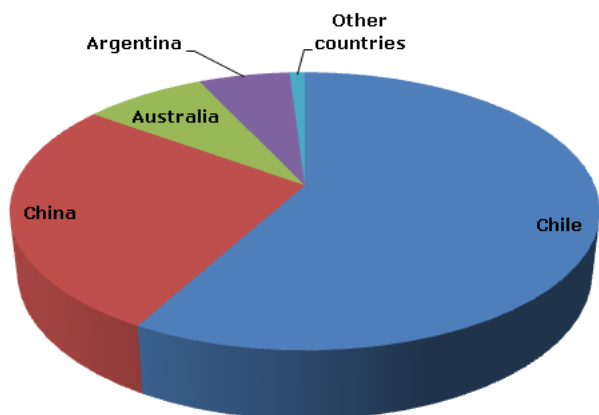
Na-ion vs. Li-ion

$r(\text{Li}^+) = 0.76 \text{ \AA}$ (к.ч. = 6)

$E(\text{Li}/\text{Li}^+) = -3.04$ vs. H/H^+

Цена $\text{Li}_2\text{CO}_3 \sim 20\,000 \text{ \$}/\text{т}$

Запасы лития по странам:

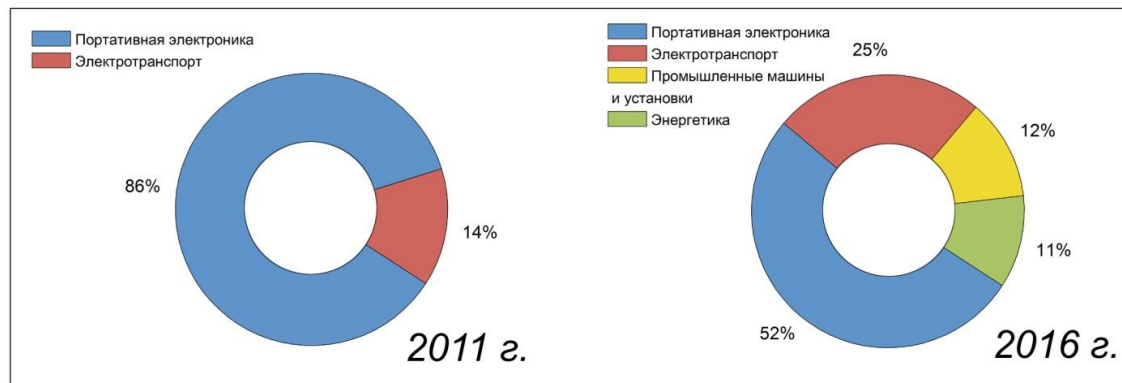


$r(\text{Na}^+) = 1.03 \text{ \AA}$ (к.ч. = 6)

$E(\text{Na}/\text{Na}^+) = -2.71$ vs. H/H^+

Цена $\text{Na}_2\text{CO}_3 \sim 200 \text{ \$}/\text{т}$

$E(\text{Na}/\text{Na}^+) = -$



Li-ion

Li в земной коре:
21 г/т



Na-ion

Na в земной коре:
25 кг/т



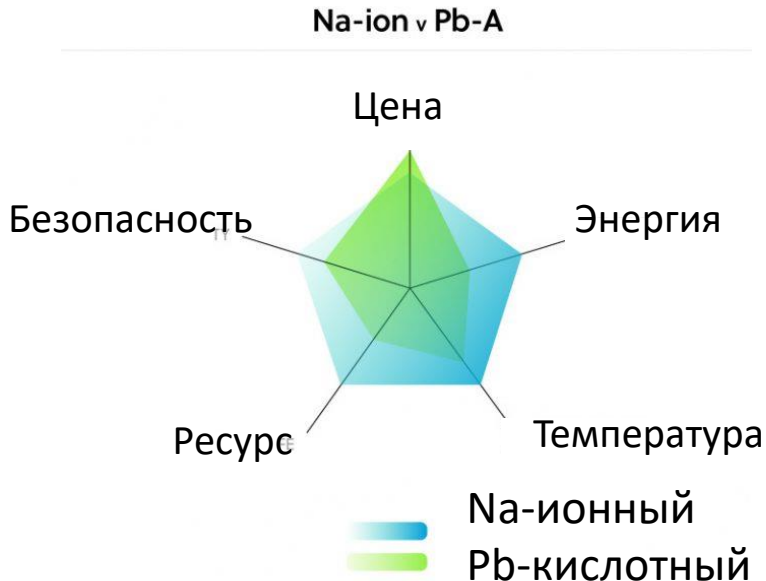
Натрий-ионные аккумуляторы

Снижение стоимости при переходе от Li к Na >30%

Li-ion: 200-300 \$/кВт*ч

Pb-acid: 100-200 \$/кВт*ч

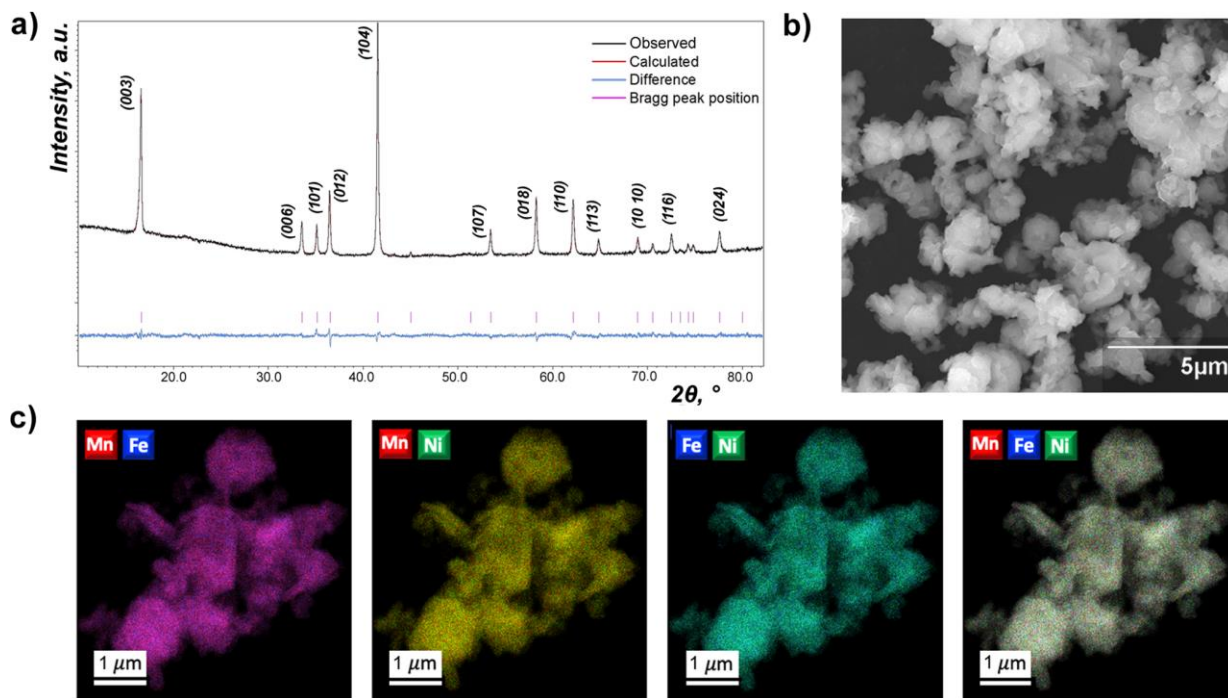
Na-ion аккумуляторы заменят в будущем свинец-кислотные аккумуляторы



Разработка 2023 года компаний JAC и HiNa (Китай)

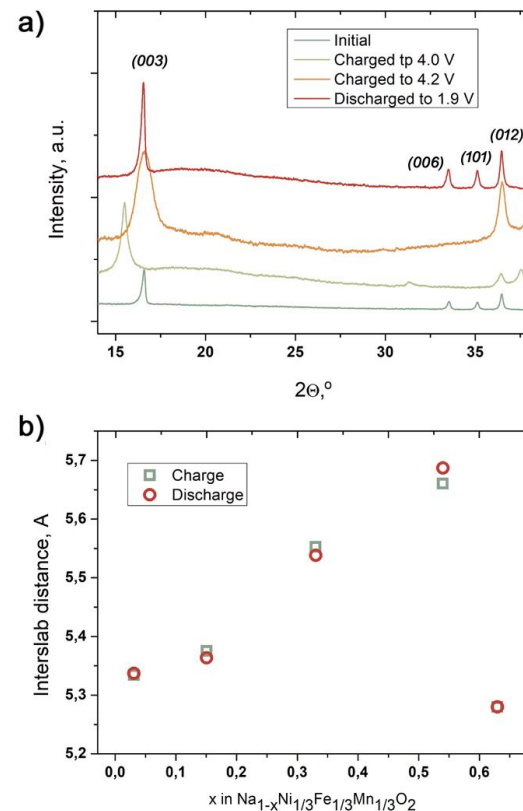
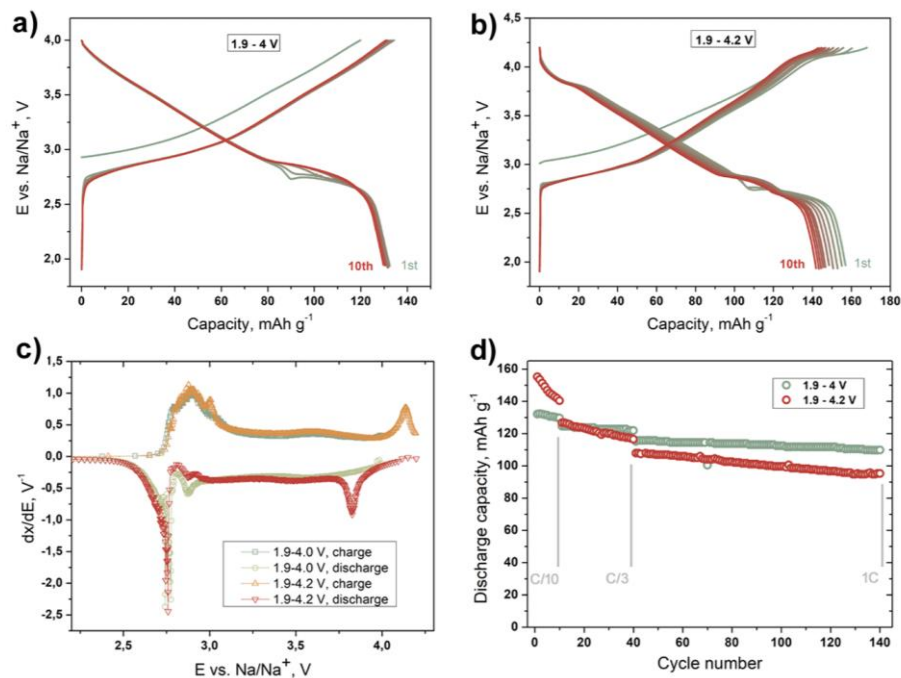
250 км пробег, 24 кВтч батарея натрий-ионных аккумуляторов

Competition between the Ni and Fe Redox in the O3- NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂ Cathode Material for Na-Ion Batteries



- 1) $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$
- 2) $(\text{Ni}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{CO}_3$ suspension was heated to 160°C in a hydrothermal autoclave for 12 h
- 3) Mixture of carbonate precipitate and Na_2CO_3 was annealed at 850°C for 10 h in air

$\text{NaNi}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$: electrochemical properties and XRPD studies

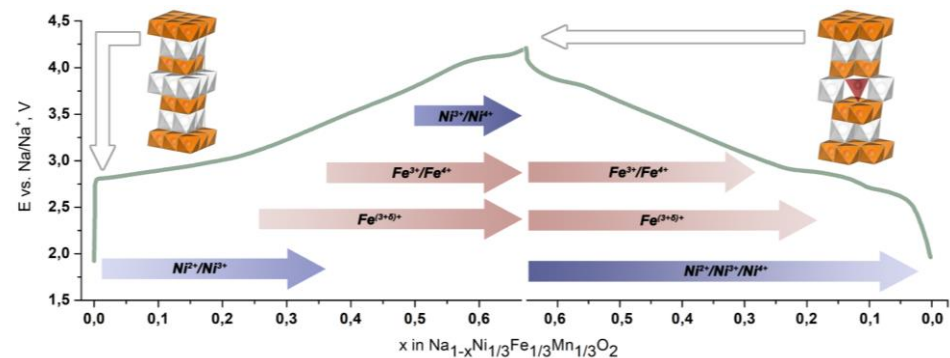
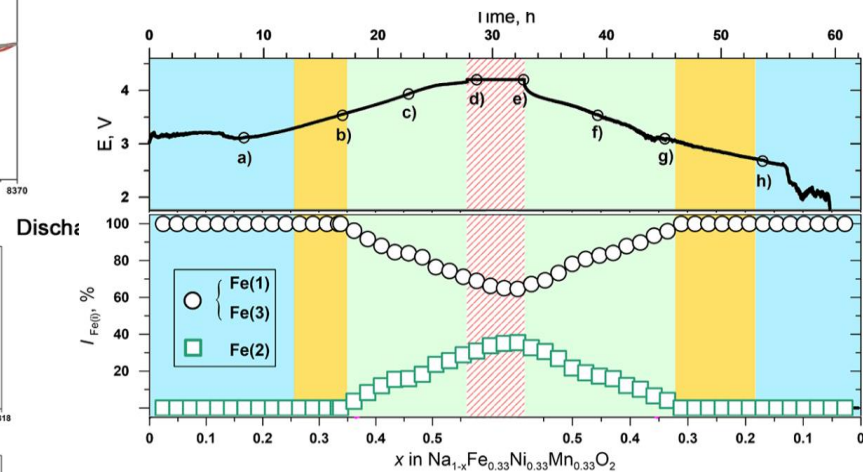
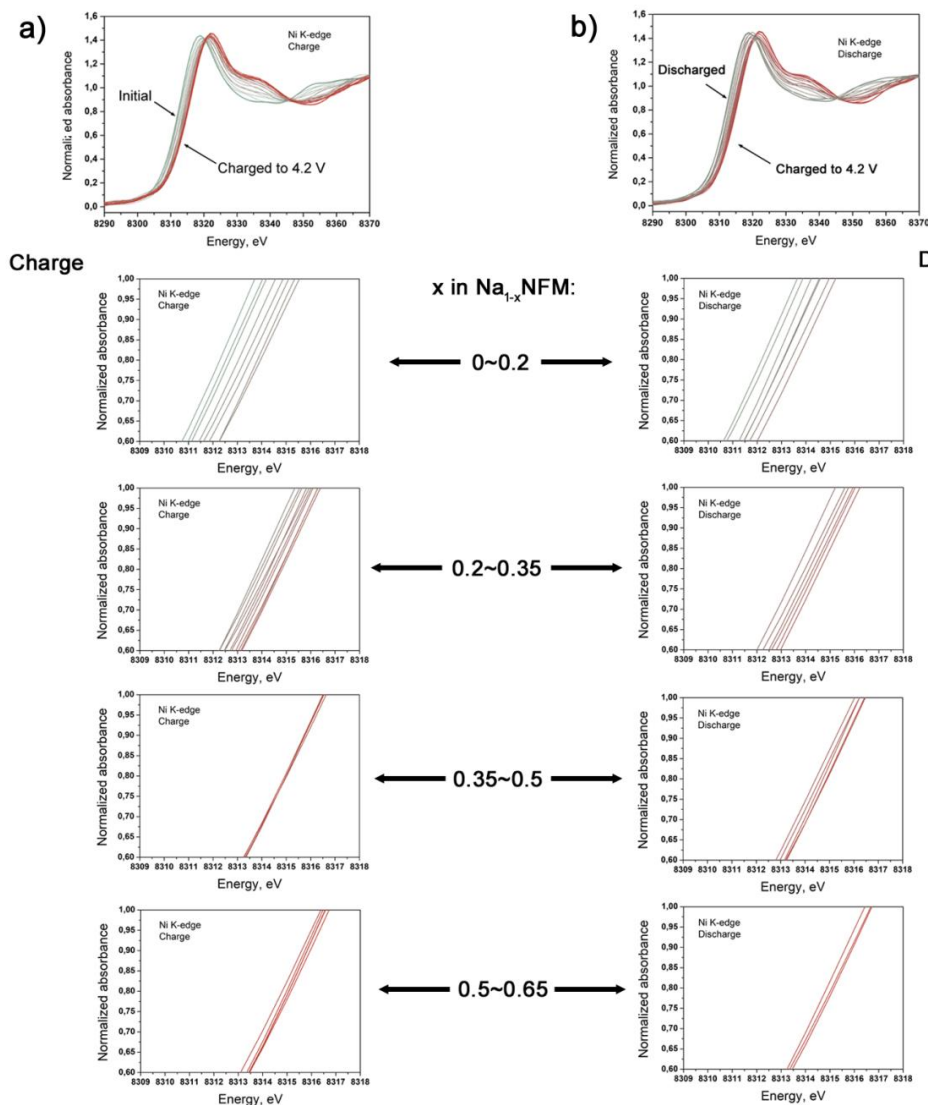


1.9 – 4.0 V: capacity 130 mAh/g, good cyclability
 1.9 – 4.2 V: capacity 160 mAh/g, fast degradation

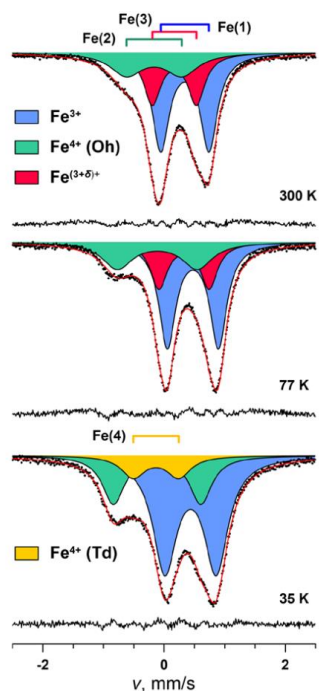
Drastic decrease interlayer distance and significant broadening after 4 V

(migration of d-cations into sodium layers?)

NaNi_{1/3}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O₂: operando XAS and Mössbauer studies



Evidence of the Fe cation migration



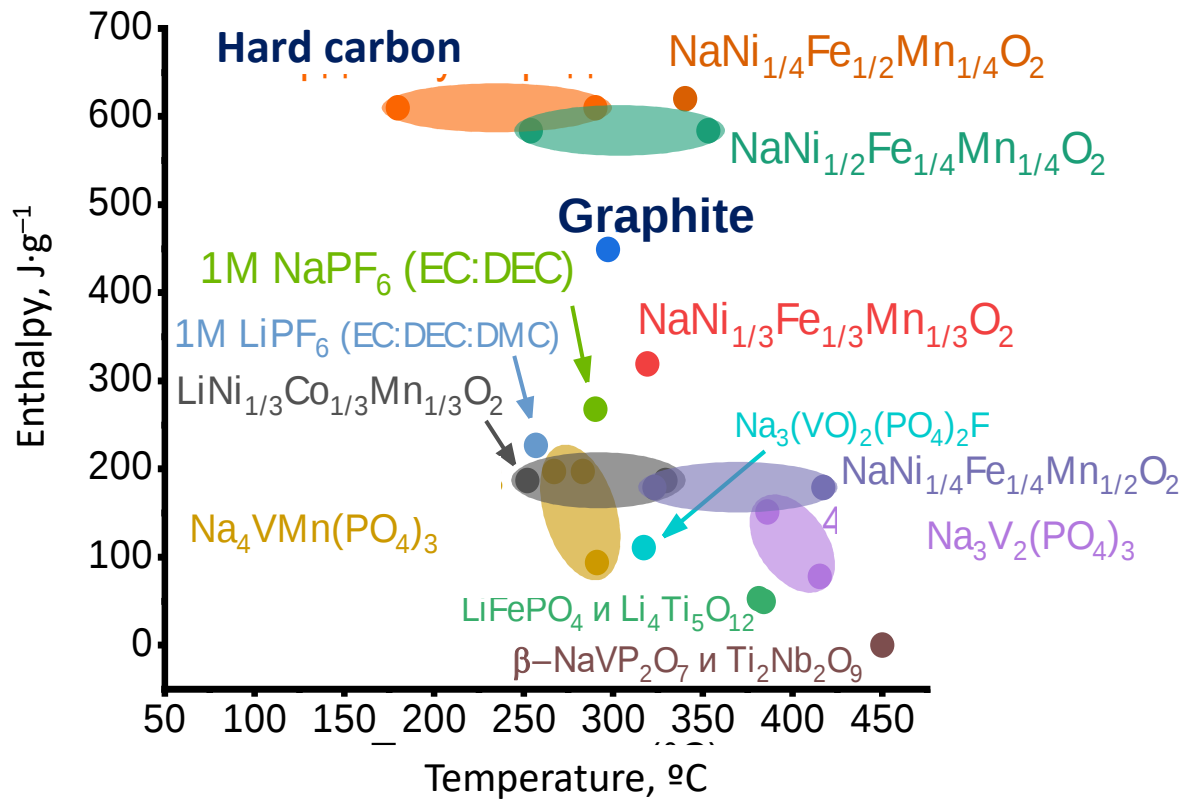
T (K)	Site	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	W (mm/s)	I (%)
300	Fe(1) $\leftarrow$ Fe ³⁺	0.34(1)	0.80(1)	0.34(1)*	51(1)
	Fe(2) $\leftarrow$ Fe ⁴⁺	-0.17(1)	0.91(1)	0.65(2)	22(1)
	Fe(3) $\leftarrow$ Fe ^(3+δ)	0.17(1)	0.73(1)	0.34(1)*	27(1)
77	Fe(1) $\leftarrow$ Fe ³⁺	0.48(3)	0.84(1)	0.34(1)*	53(1)
	Fe(2) $\leftarrow$ Fe ⁴⁺	-0.11(1)	1.32(1)	0.61(2)	24(1)
	Fe(3) $\leftarrow$ Fe ^(3+δ)	0.33(2)	0.83(1)	0.34(1)*	23(1)
35	Fe(1) $\leftarrow$ Fe ³⁺	0.44(3)	0.85(1)	0.48(1)*	63(1)
	Fe(2) $\leftarrow$ Fe ⁴⁺ (Oh)	-0.12(1)	1.44(1)	0.44(1)	25(1)
	Fe(4) $\leftarrow$ Fe ⁴⁺ (Td)	-0.13(1)	0.75(1)	0.48(1)*	12(1)

Fe(3) component corresponding electron exchange $\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{4+} \leftrightarrow \text{Fe}^{4+} + \text{Fe}^{3+}$ disappears at 35 K and appears **Fe(4)** component (Fe⁴⁺ in tetrahedral coordination)



Fast degradation upon cycling up 4.2 V due to incomplete returning of Fe cations to the transition metal layer

Термическая стабильность материалов



Полианионные материалы более стабильны, чем сложные оксиды

Polyanion cathodes

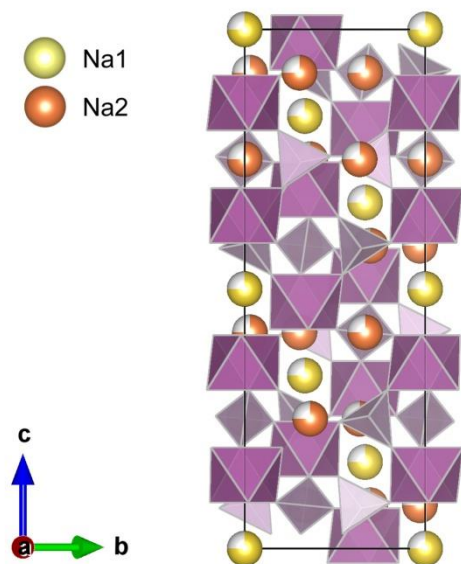
Advantages:

- greater chemical and thermal stability, which provides reliable long-term electrochemical cycling and allows them to be used in large-sized batteries
- a rich variety of crystal structures – larger playground for various substitutions
- **the inductive effect**, leading to a significant increase of the redox potential $M^{n+}/M^{(n-1)+}$

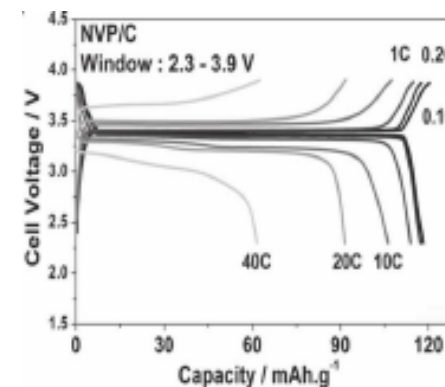
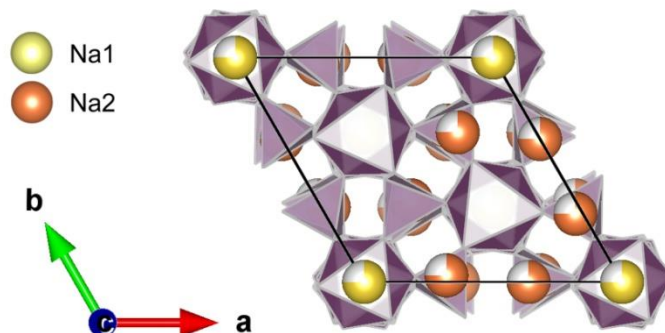
Drawbacks:

- Larger molecular weight – smaller capacity
- More sophisticated synthesis

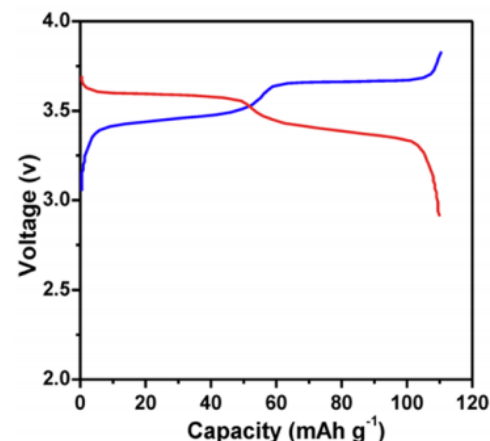
NASICON-type cathode materials



Rhombohedral **Na₃V₂(PO₄)₃**: reversible extraction of 2 Na cations. After deintercalation **Na1** position remains 100% occupied



Na₄MnV(PO₄)₃: 2 Na⁺ cations may be reversibly extracted, C_{theo} = 111 mAh/g



Na₄MnV(PO₄)₃: charge/discharge up to different potentials : enhancing Na⁺ extraction limit

2.5-3.8 V vs. Na/Na⁺

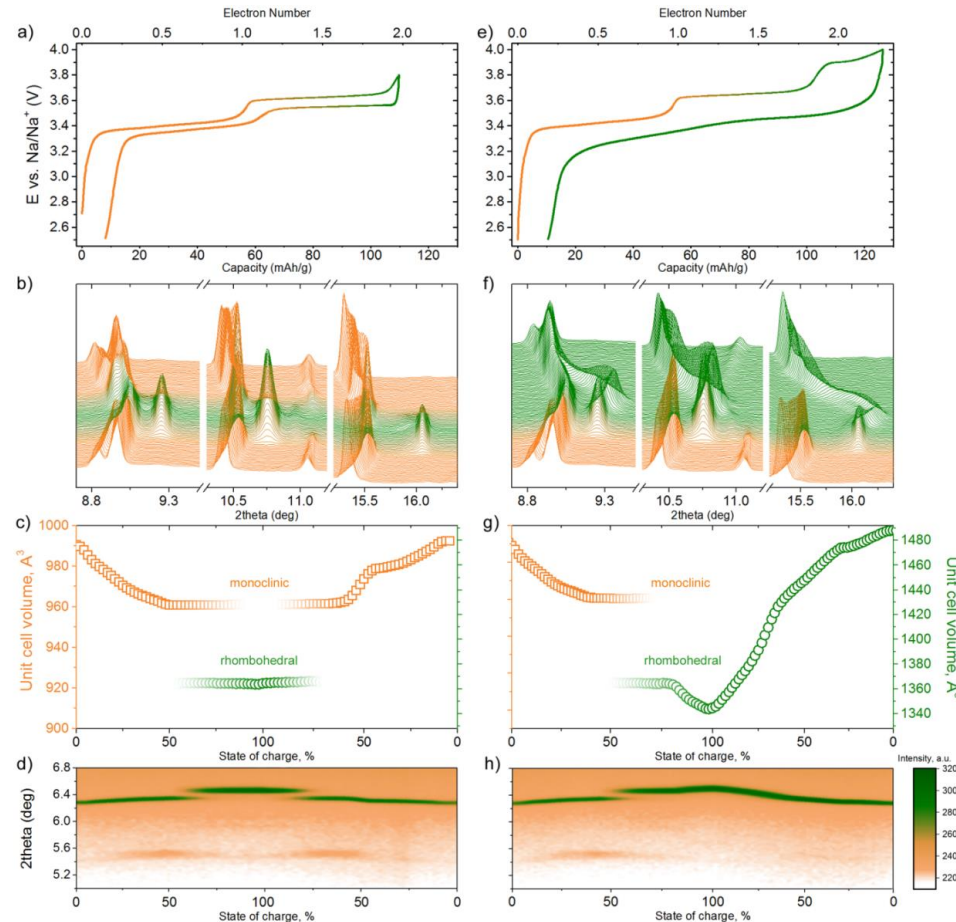
2.5-4.0 V vs. Na/Na⁺

Additional
plateau at 3.85 V

Reversible
capacity
increases at ≈
12%

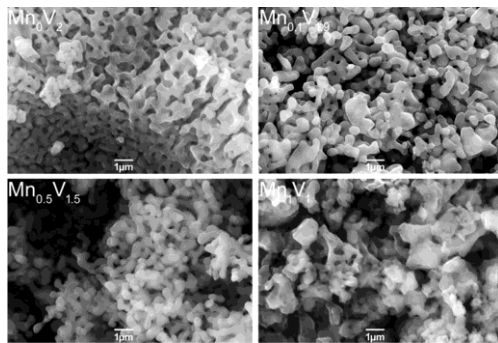
Complete
solid
solution
C_{exp} =
114
mAh/g

Solid
solution +
two-phase
C_{exp} = 101
mAh/g

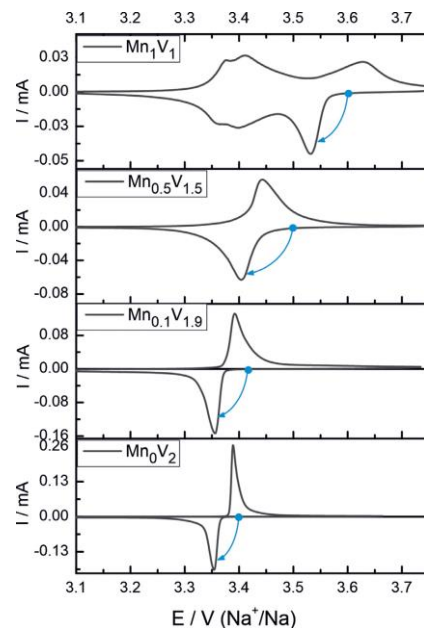


Fast degradation!

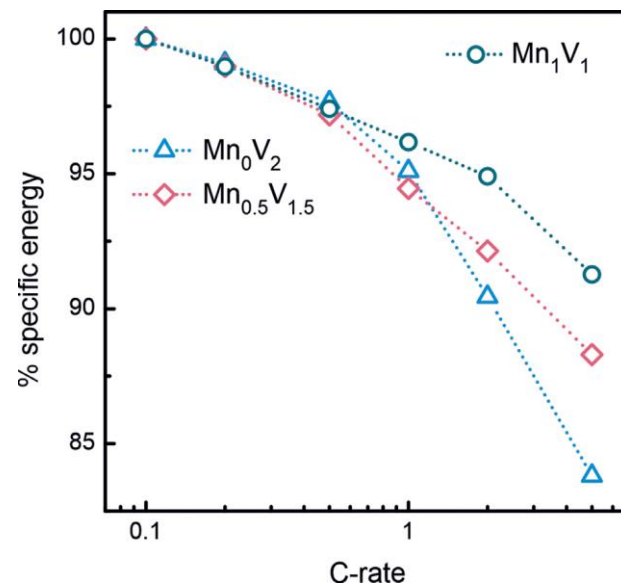
$\text{Na}_{3+x}\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$: Mn-concentration and C-rate dependence



SEM images of $\text{Na}_{3+x}\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$



CV of $\text{Na}_{3+x}\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ electrodes at $50 \mu\text{Vs}^{-1}$ scan rate

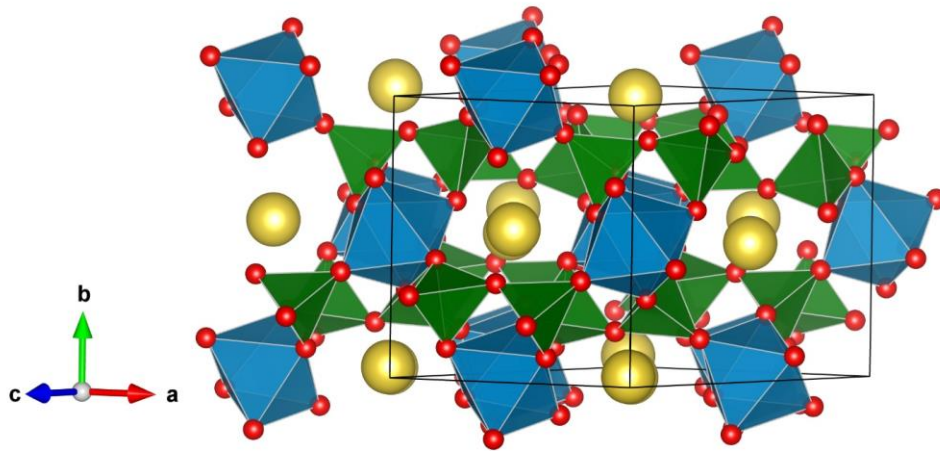


C-rate dependence of the reduction in the specific energy (%)

The Mn-rich materials, which demonstrate wider single-phase regions, are shown to outperform the unsubstituted materials in terms of rate-capability and should be preferred for high-power applications.

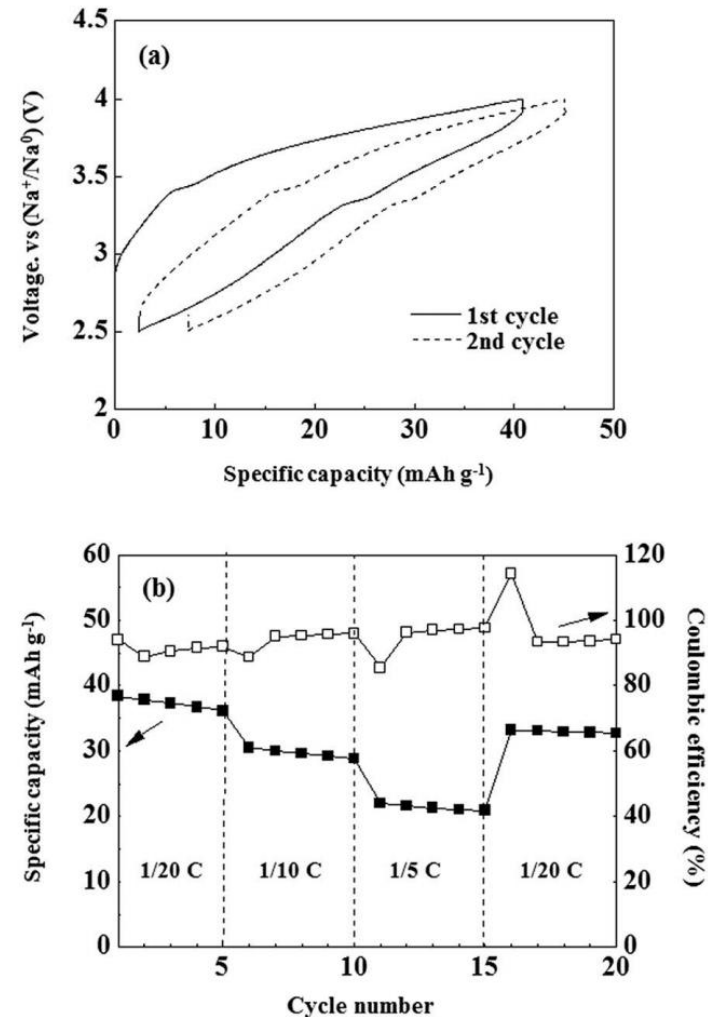
α -NaVP₂O₇: limited electrochemical activity

Y. . Kee, N. Dimov, A. Staikov, P. Barpanda, Y.-C. Lu, K. Minamie, S. Okada *RSC Adv.*, 2015,5, 64991



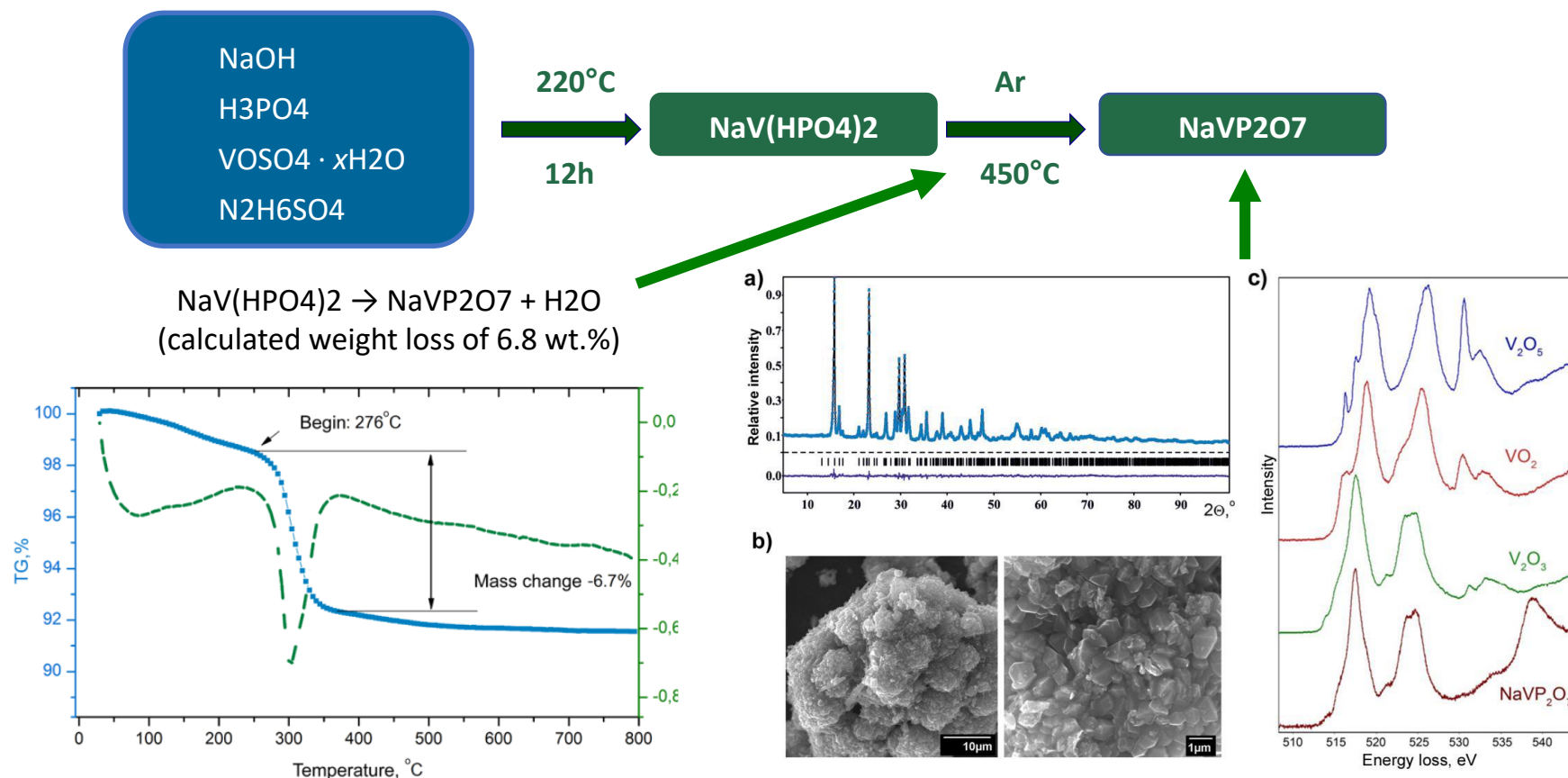
NaMoP₂O₇-structured form
 $a = 7.3169(2) \text{ \AA}$, $b = 7.9350(2) \text{ \AA}$,
 $c = 9.567(2) \text{ \AA}$, $\beta = 111.905(2)^\circ$,
 $V = 515.4(2) \text{ \AA}^3$

But! KVP₂O₇ isostructural to KAIP₂O₇
exhibits much better properties



Park, W. B. et al., *Adv. Energy Mater.* 2018, 8, No. 1703099

New modification (β) of NaVP_2O_7

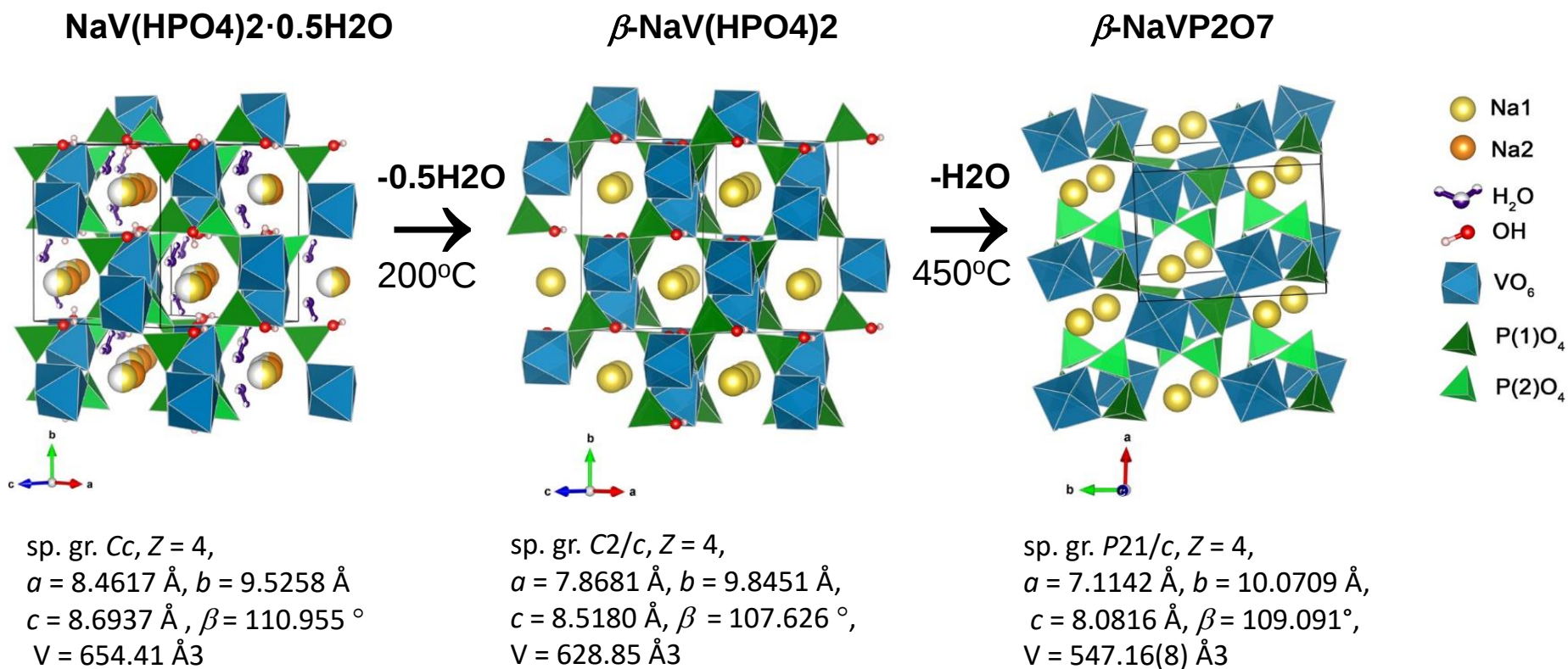


Isostructural to KAIP_2O_7

$P2_1/c$, $a = 7.1142(7) \text{ \AA}$, $b = 10.0709(7) \text{ \AA}$, $c = 8.0816(6) \text{ \AA}$, $\beta = 109.091(9)^\circ$, $V = 547.16(8) \text{ \AA}^3$

O. A. Drozhzhin, I. V. Tertov, A. M. Alekseeva, D. A. Aksyonov, K. J. Stevenson, A. M. Abakumov, E. V. Antipov,
 Chem. Mat. **2019**, 31, 7463–7469

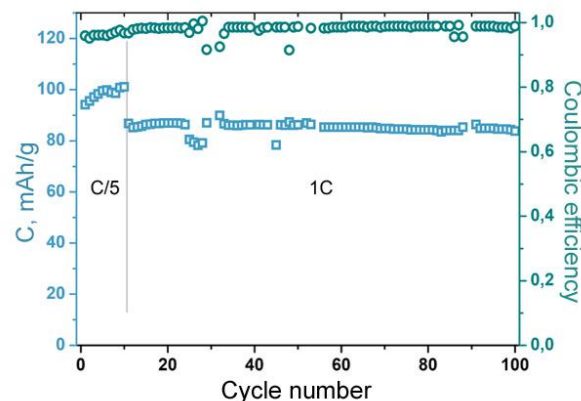
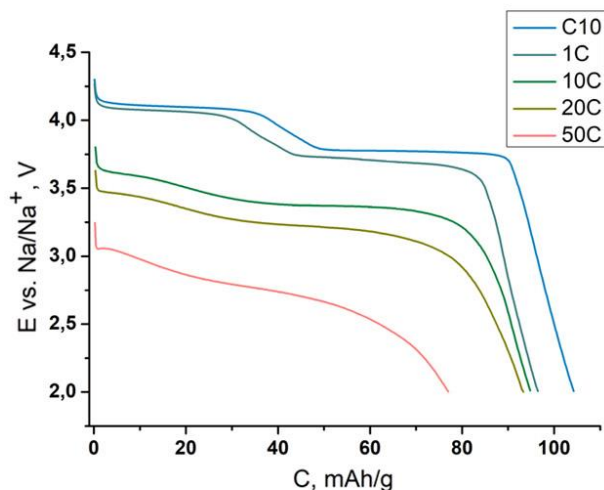
β -NaVP2O7: interplay between synthesis and structure



β -NaVP2O7: electrochemical properties

$C_{\text{theo}} = 108 \text{ mAh/g}$; $C_{\text{exp}} = 104 \text{ mAh/g}$

Average discharge potential $\approx 3.85 \text{ V}$ vs. Na/Na^+ - one of the highest among cathodes operating with $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ redox pair



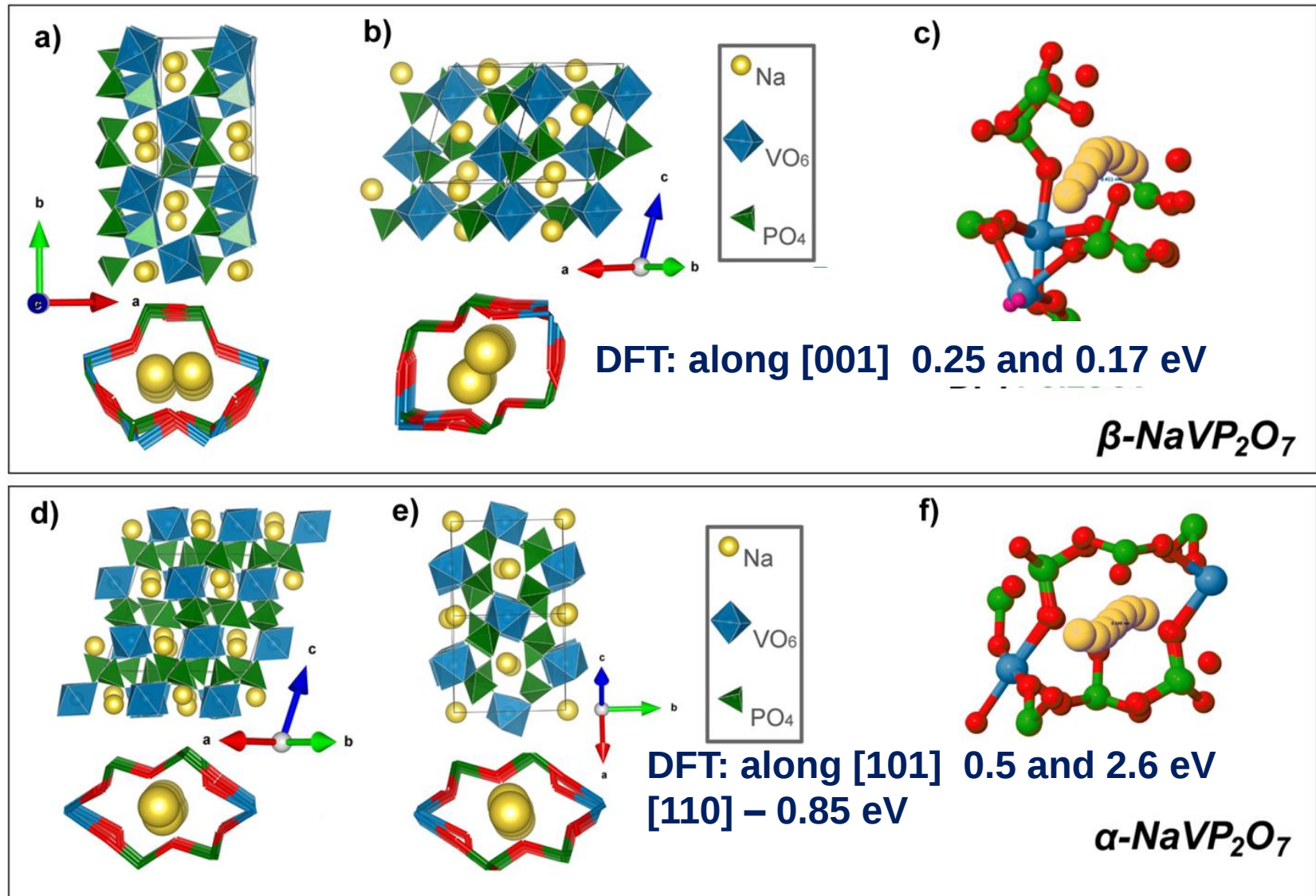
Experimentally achieved energy density **393 Wh/kg** – larger than that for a number of oxide and polyanion-type cathode materials

Excellent C-rate dependence even without morphology optimization:

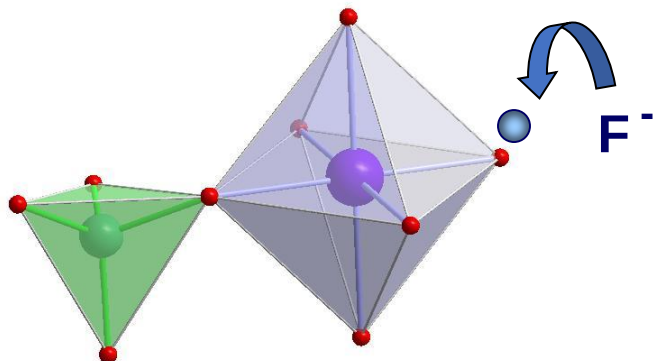
90 mAh/g at **20C** discharge rate

<1% degradation after 100 charge-discharge cycles

β -NaVP₂O₇: migration barriers



Search for new cathode materials



$$r(\text{O}^{2-}) = 1.21\text{\AA} \approx r(\text{F}^-) = 1.15\text{\AA}$$

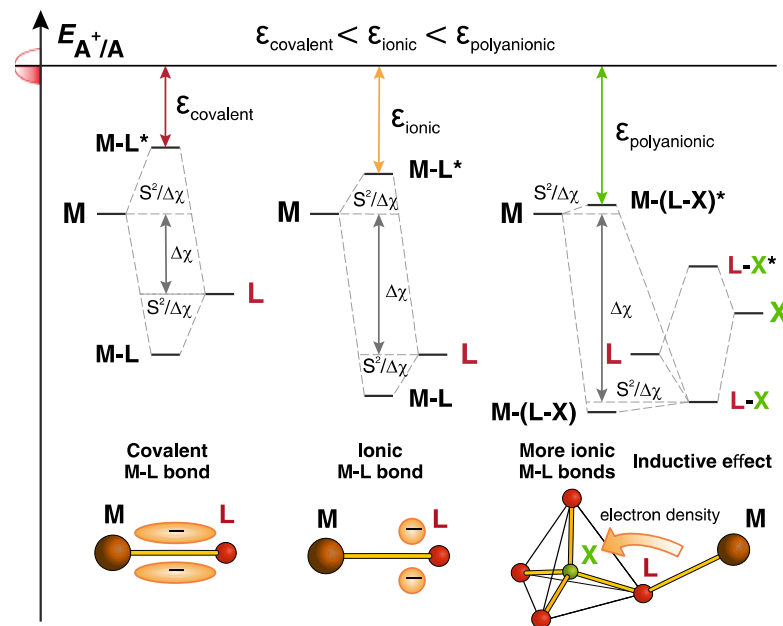
inductive effect + higher ionicity of the M–F bond

→ **high energy density**

difference in formal charges → faster A^+ transport

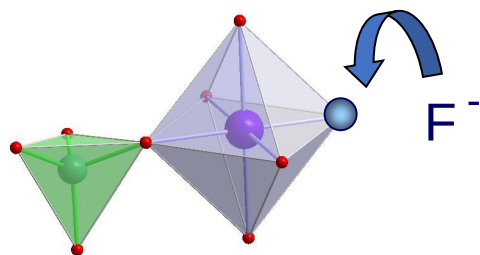
→ **high power density**

Compounds with two anions: $(\text{PO}_4)^{3-}$ and F^-

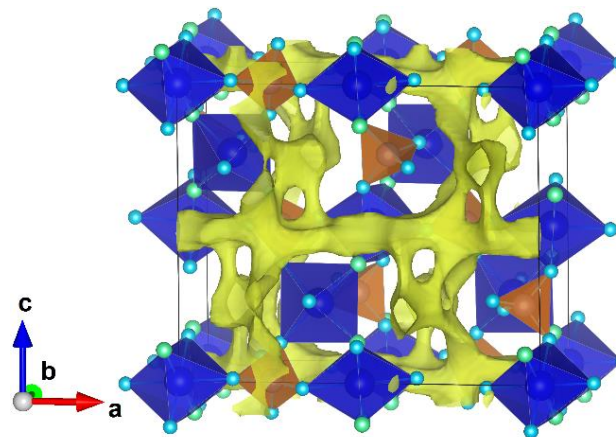
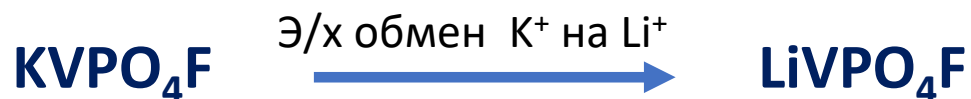


A. Abakumov et al. Nature Comm. (2020) 11:4976

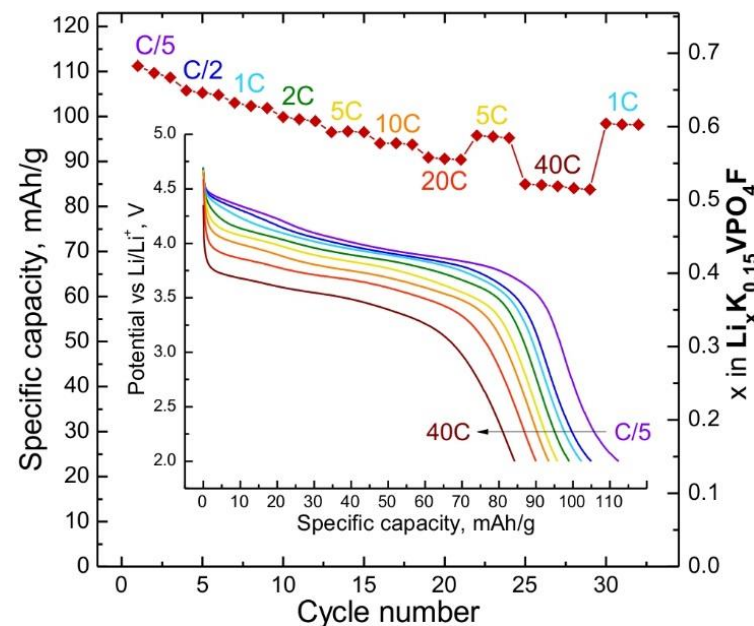
LiVPO_4F – новый катодный материал для высокомоощных аккумуляторов



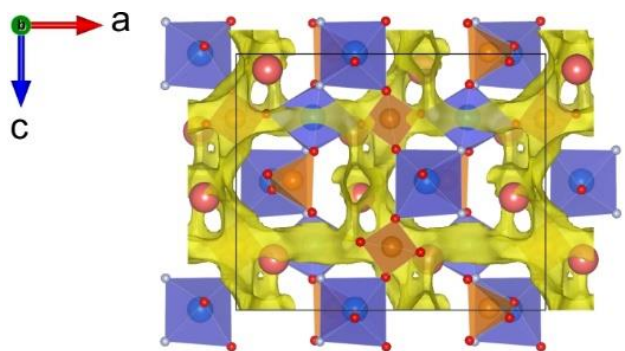
$$r(\text{O}^{2-}) = 1.21\text{\AA} \approx r(\text{F}^-) = 1.15\text{\AA}$$



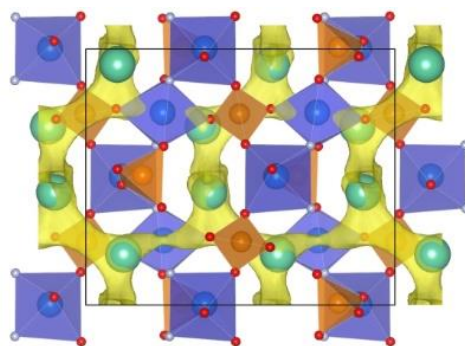
- ✓ Высокий потенциал ($> 4 \text{ V}$)
- ✓ Высокая скорость разряда:
до **90 секунд (40C)**
с сохранением более **75%** от первоначальной удельной емкости
- ✓ Стабильное циклирование при высоких плотностях тока (**10 – 40C**)
- ✓ Быстрый транспорт ионов Li^+
(трехмерная сеть диффузионных каналов)



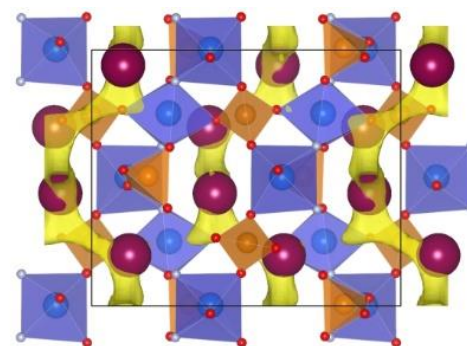
Диффузия щелочных катионов в VPO_4F



Li 3D

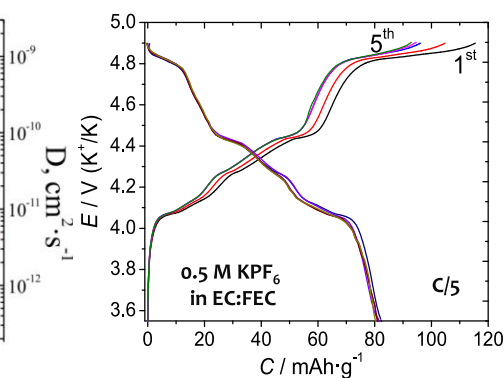
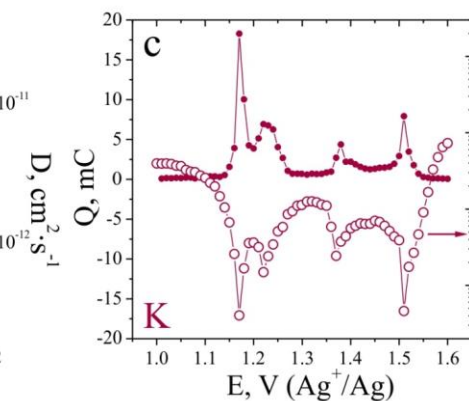
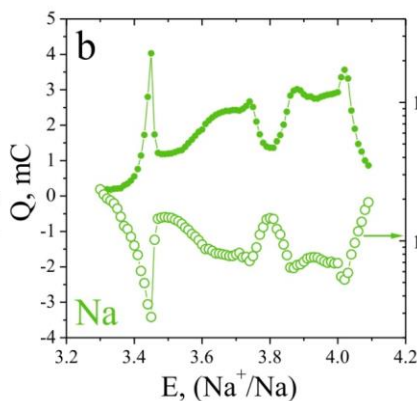
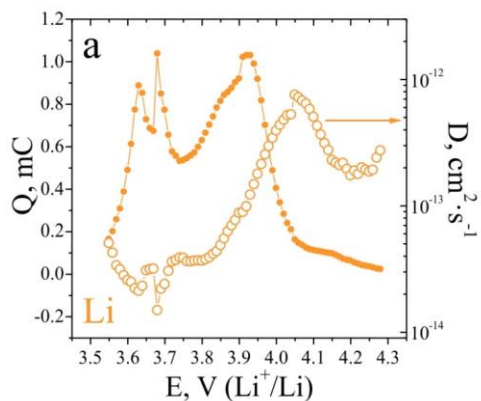


Na 2D



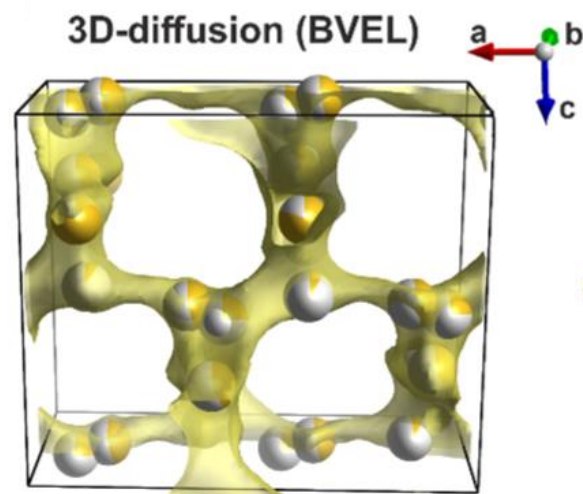
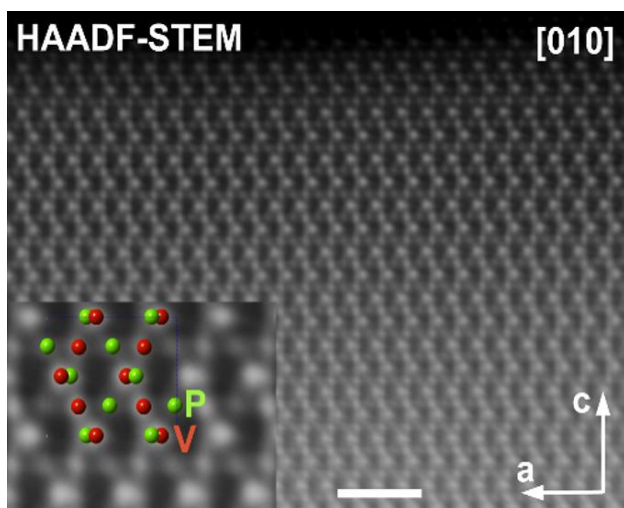
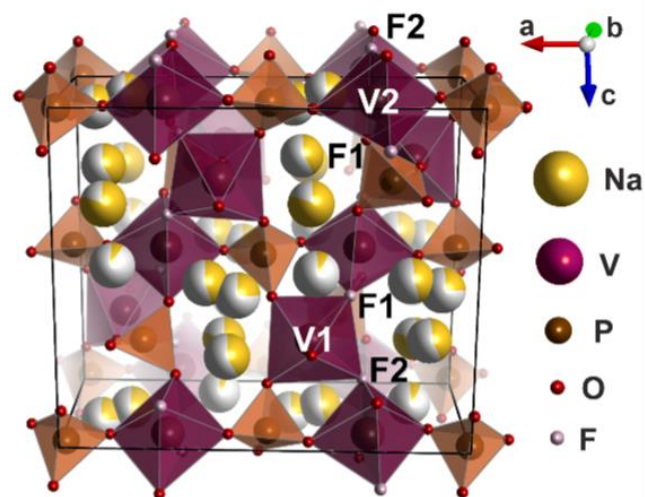
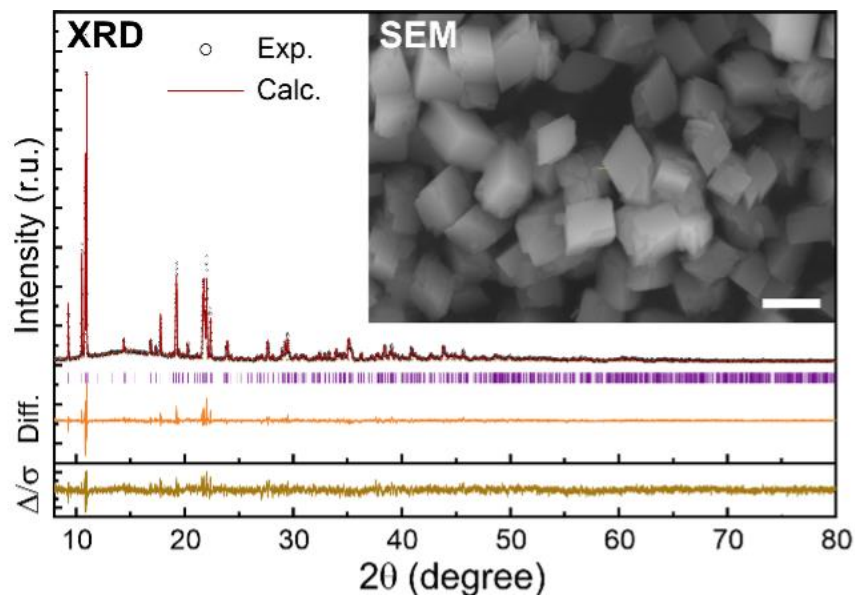
K 1D

$D(\text{Li}) < D(\text{Na}) < D(\text{K}) \approx 10^{-13} - 4 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$:

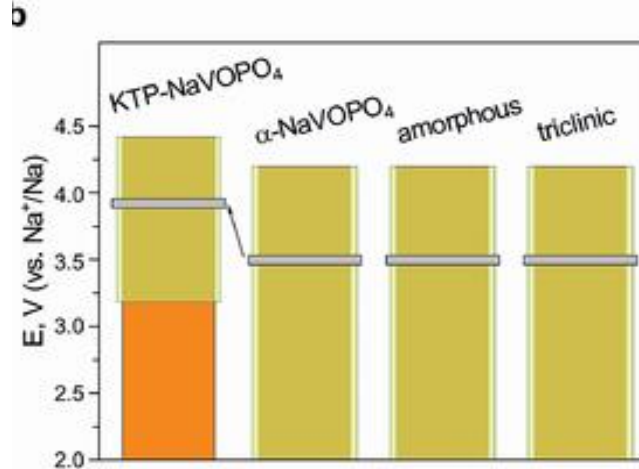
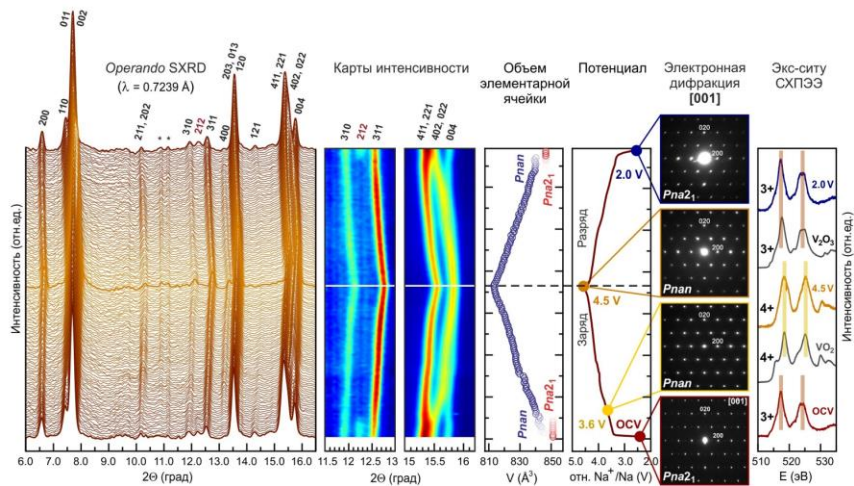
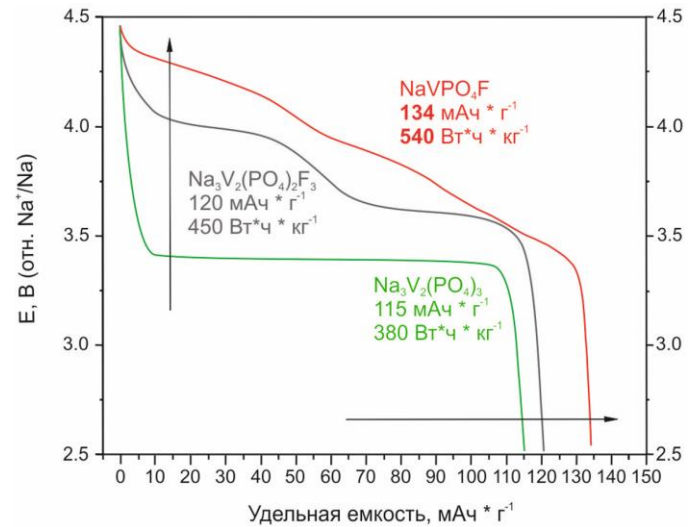
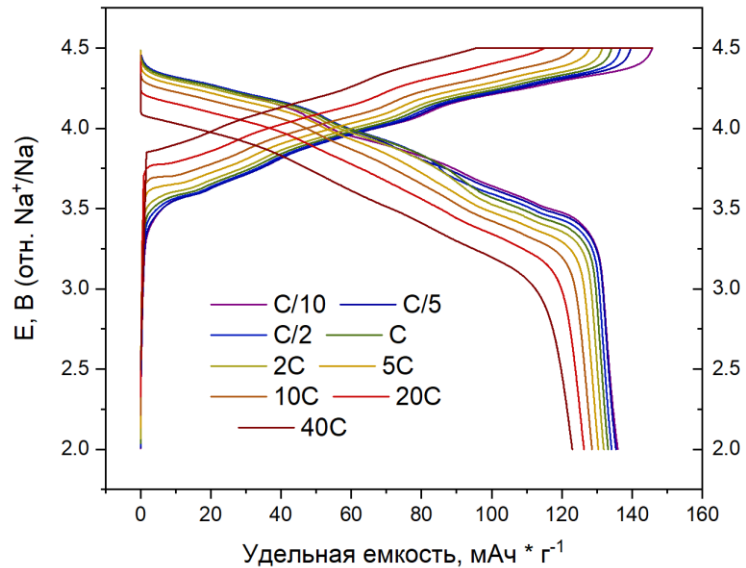


VPO_4F может быть использован для Li, Na и K-ионных аккумуляторов !

NaVPO₄F: синтез новой модификации



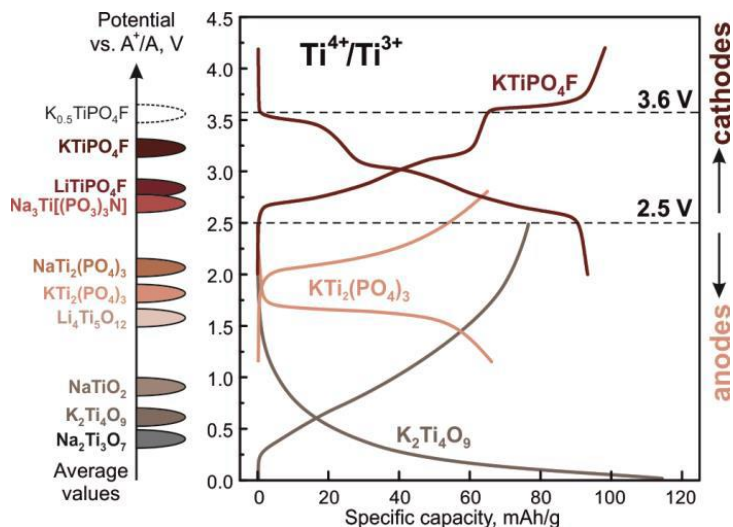
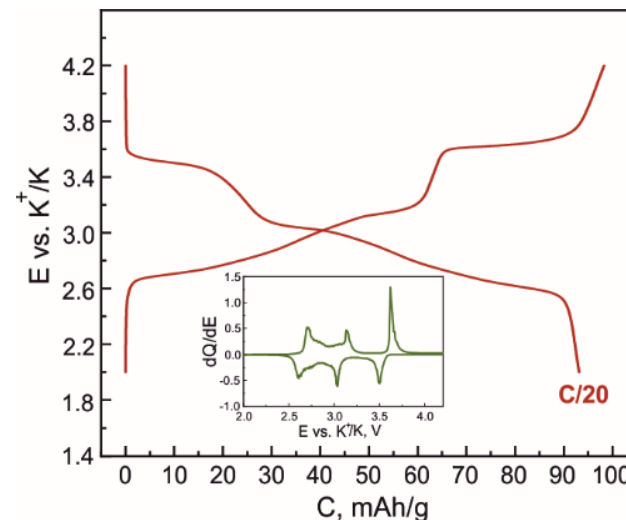
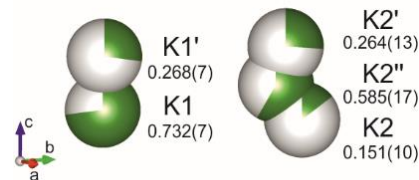
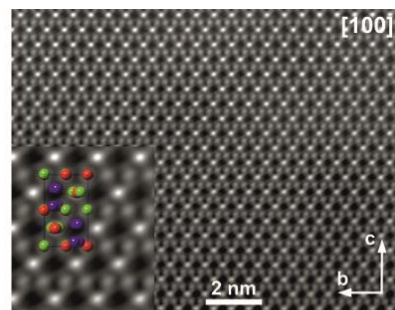
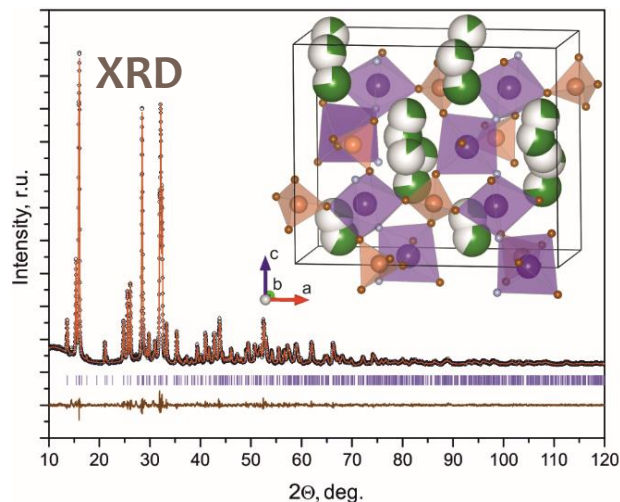
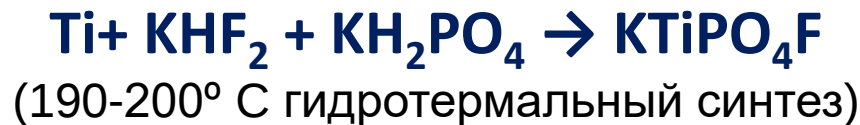
NaVPO₄F: катодный материал с рекордной удельной энергией



Shraer S. D. et al, Nat. Commun. (2022) 13 (4097)

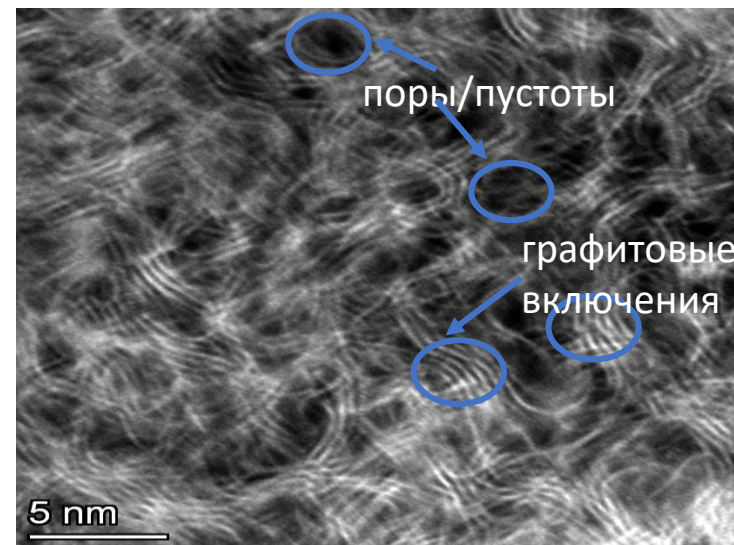
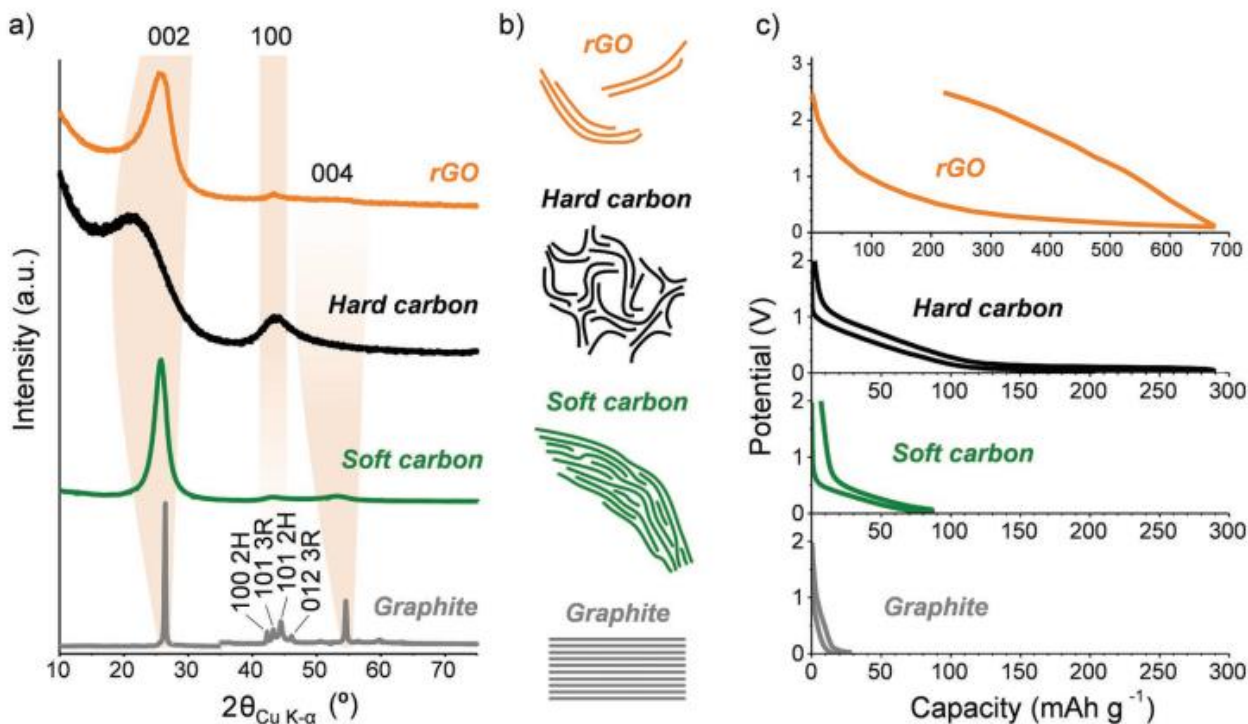
Shraer S. D. et al, Energy Storage Materials (2024)

Ti-содержащий катодный материал : KTiPO_4F



Впервые показана возможность использования **титан-содержащего** катодного материала в аккумуляторах ($E_{\text{удельная}} \approx 430 \text{ Втч/кг}$)

Анодные материалы НИА: углерод

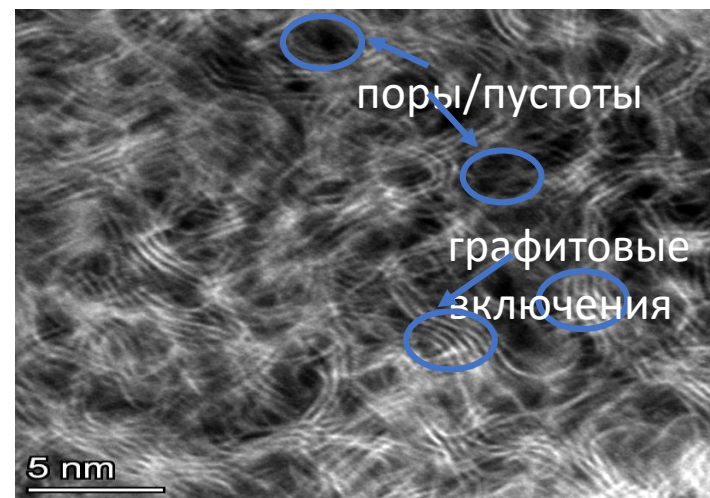
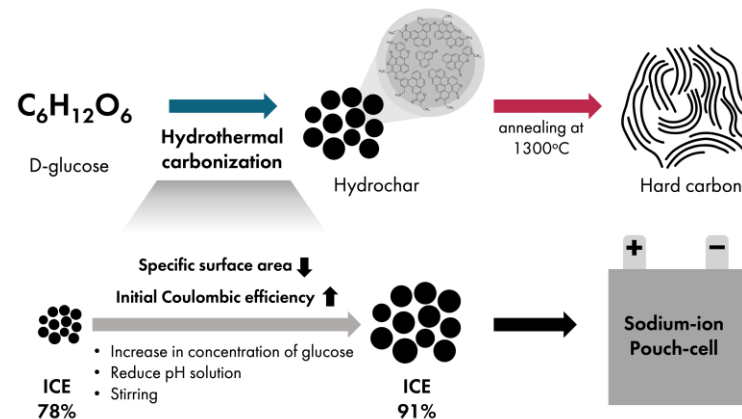
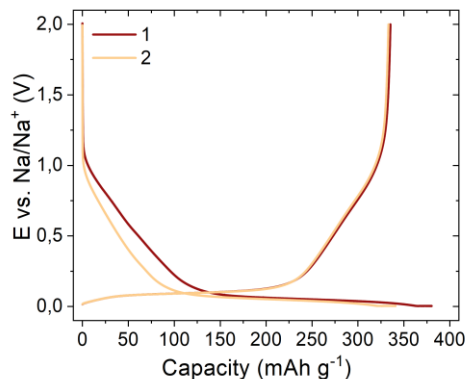
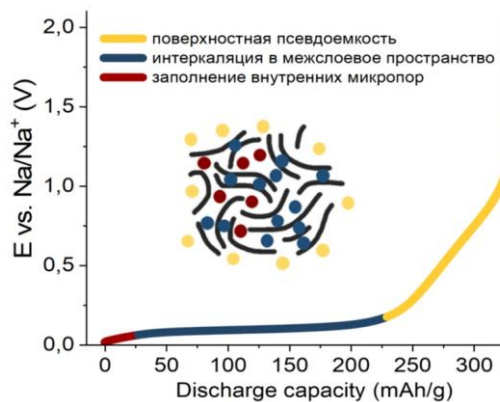
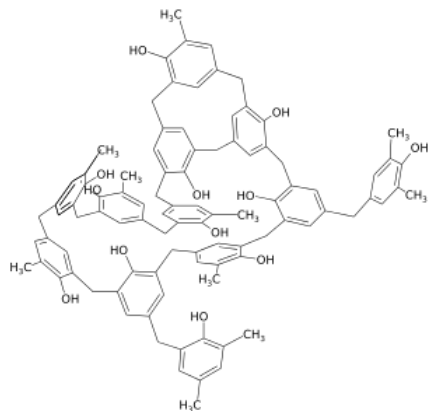
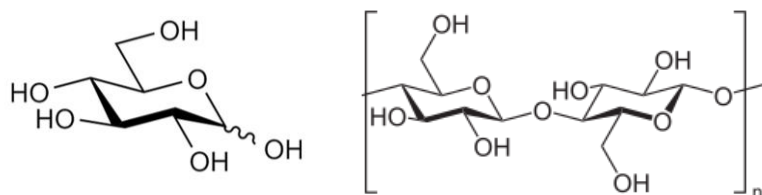


Среднее межслоевое расстояние – 3.53 Å

«Твердый углерод» вместо графита

Анодный материал для НИА – твердый углерод

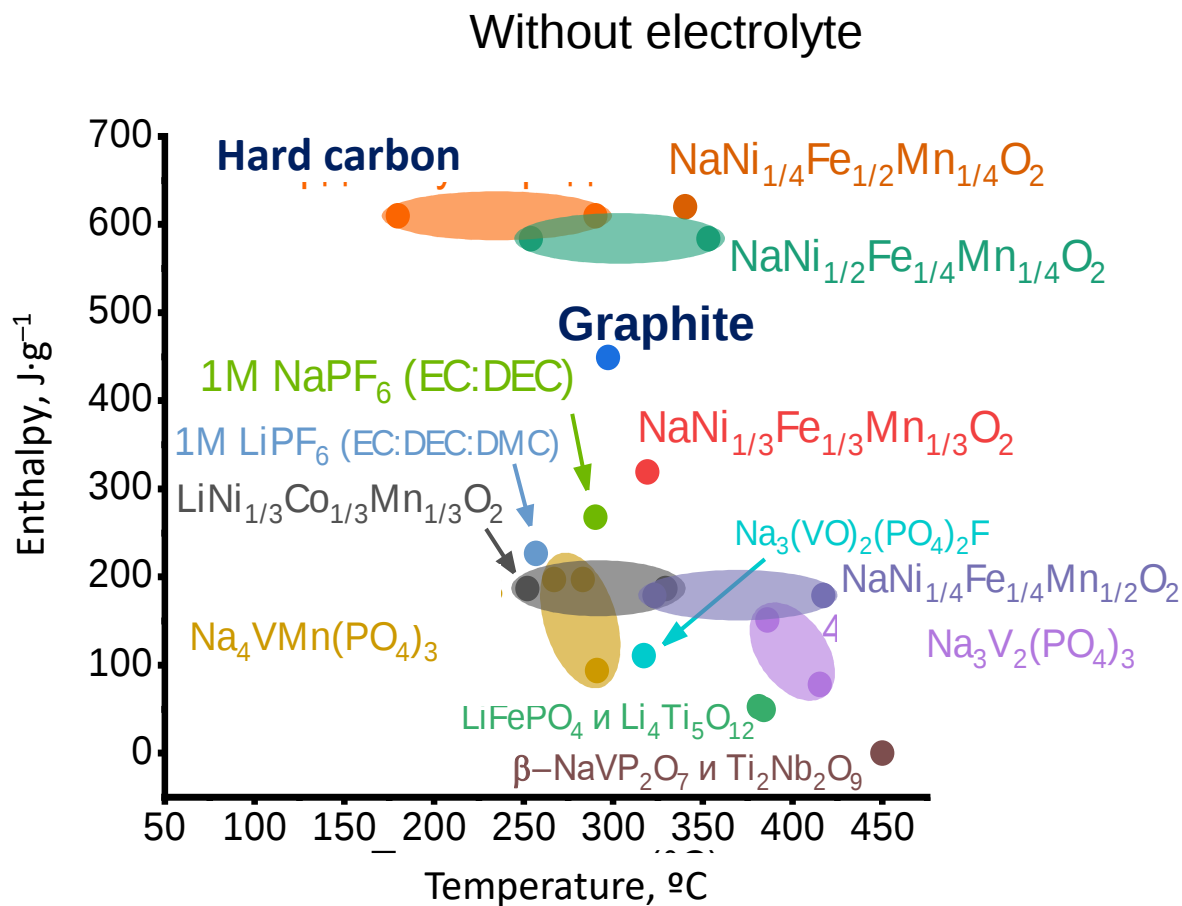
Синтез из различных источников



Среднее межслоевое расстояние – 4.3 Å

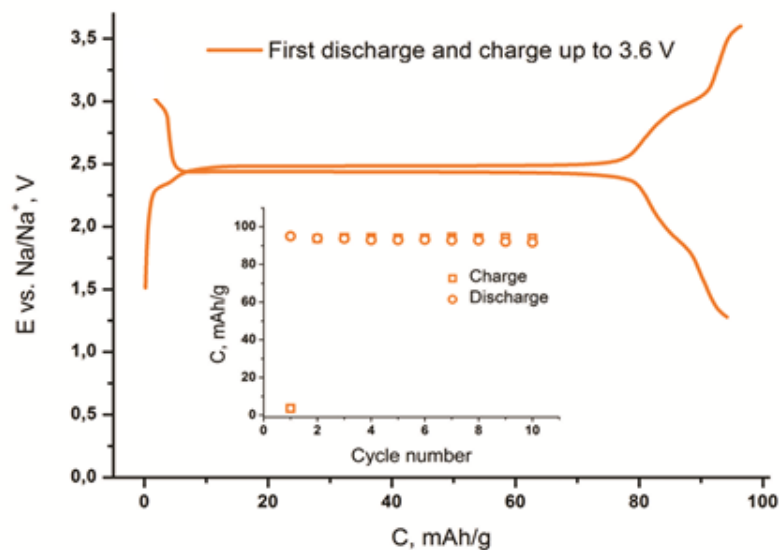
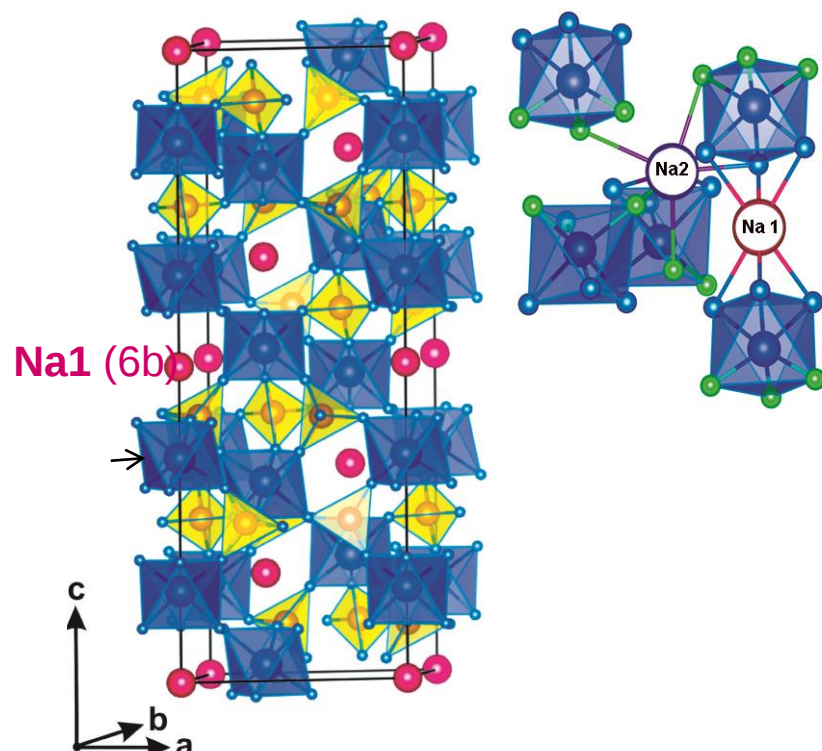
1. Bobyleva et. al. *ACS Applied Energy Materials*, 6(1), 181-190. (2022)
2. Abramova et. al. *Russ. Chem. Rev*, 93, 2. (2024)
3. Lakienko et al. *Batteries*, 8(10), 131. (2022)
4. Bobyleva et. al. *Electrochimica Acta*, 354, 136647. (2020)

Thermal stability of charged materials



Polyanion materials are much more stable

Sodium intercalation in $\text{NaMo}_2(\text{PO}_4)_3$



discharge to 1.2 V (sodiation):

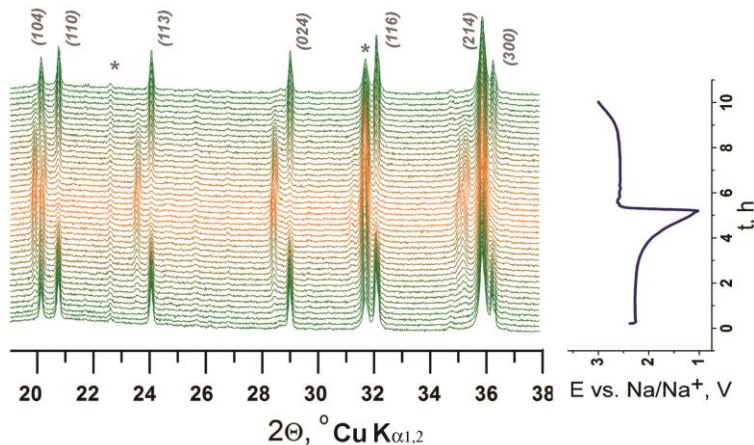
→ insertion of additional Na

($\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}^{4+}$ redox)

- with capacity of 97 mAh/g (~ 1.8 Na)
- **" $\text{Na}_{2.8}\text{Mo}_2(\text{PO}_4)_3$ " composition**

- stable cycling at 2.5 V vs. Na/Na^+

- **two-phase mechanism**



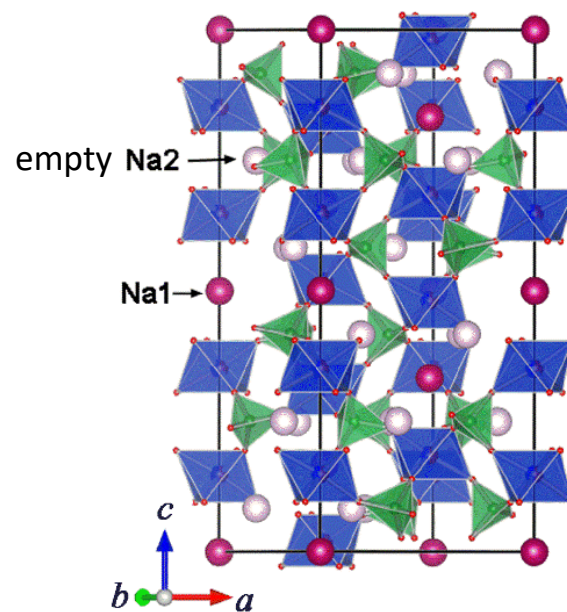
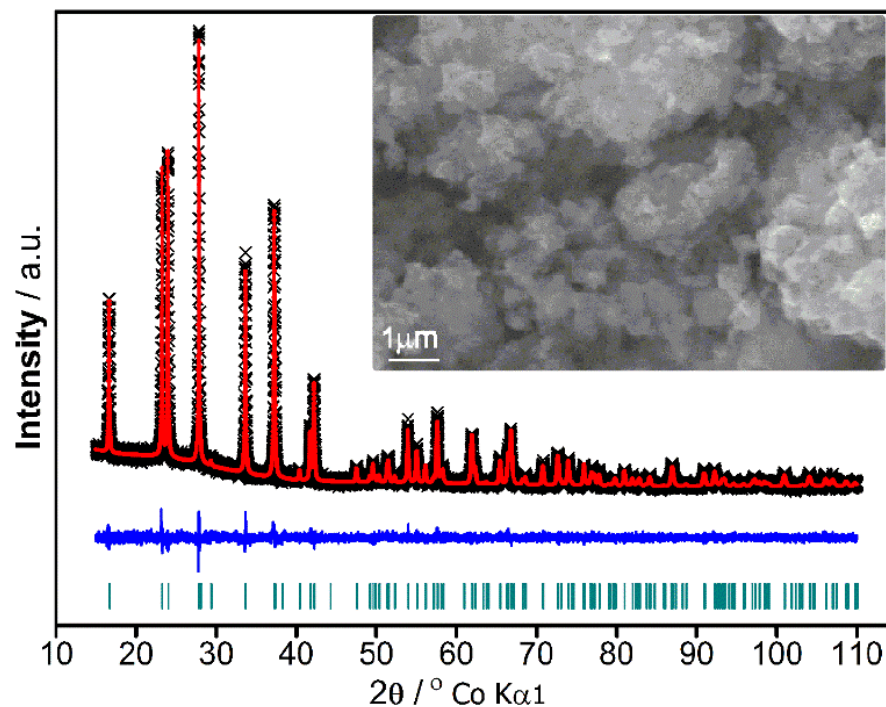
NaNbV(PO₄)₃: Synthesis



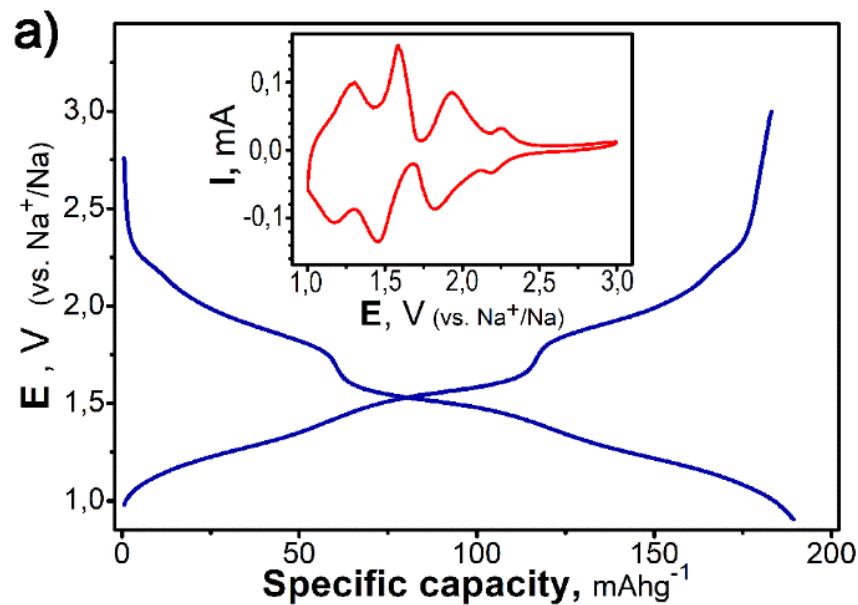
Rangan K.K. et. Al. *Inorg. Chem* 34 (1995) 1969

chelating matrix ,
400°C (Ar) + 725°C (Fe/FeO)

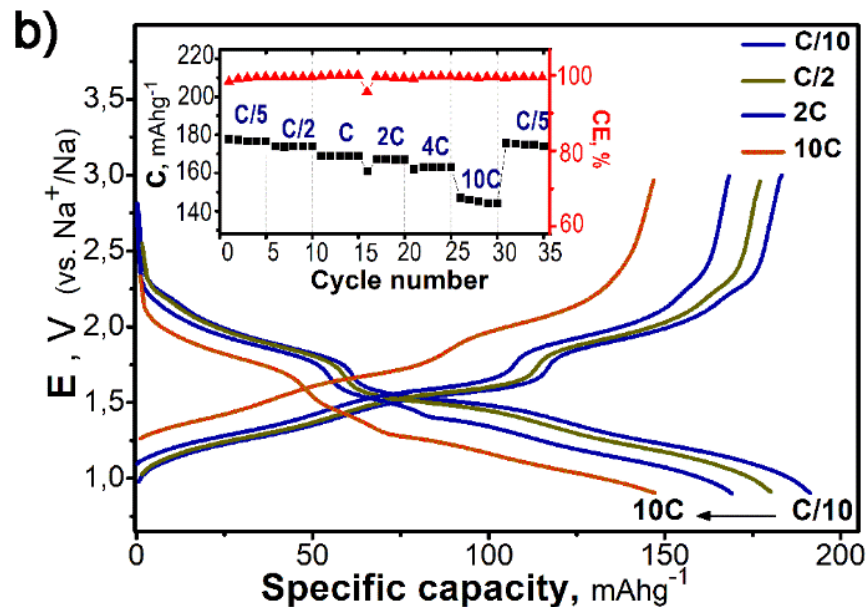
Synthesis:



NaNbV(PO₄)₃: Electrochemical properties

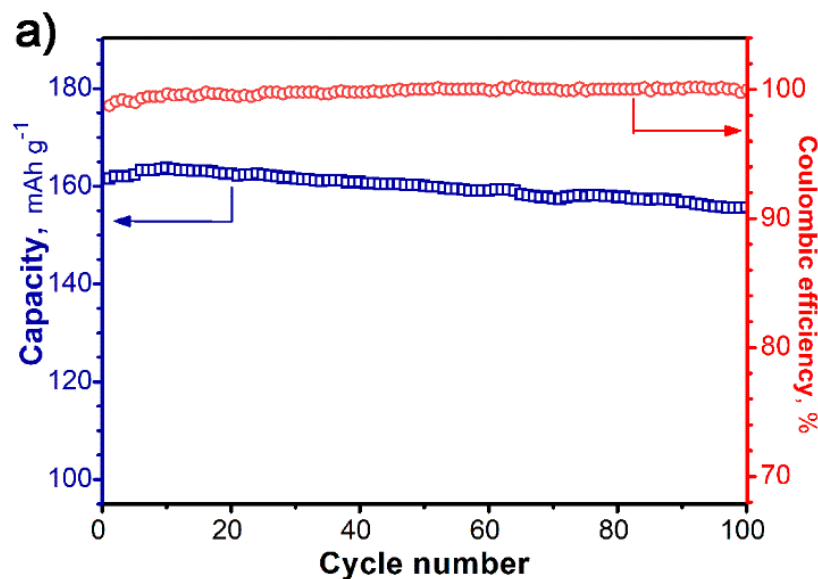


Galvanostatic curves of NaNbV(PO₄)₃ at the C/10 rate; the inset shows the CV at 0.1 mV·s⁻¹.



Galvanostatic curves of NaNbV(PO₄)₃ for various C rates

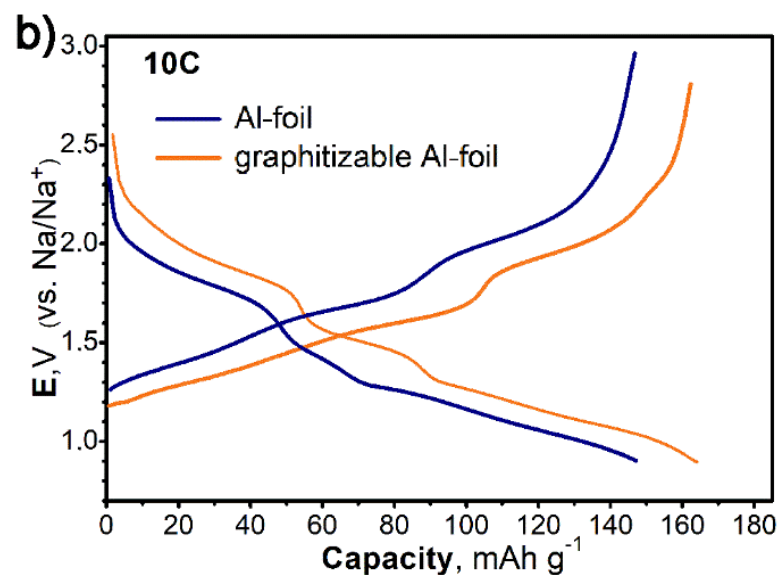
NaNbV(PO₄)₃: Electrochemical properties



Capacity retention during 100 cycles of NaNbV(PO₄)₃ at a 1C rate.

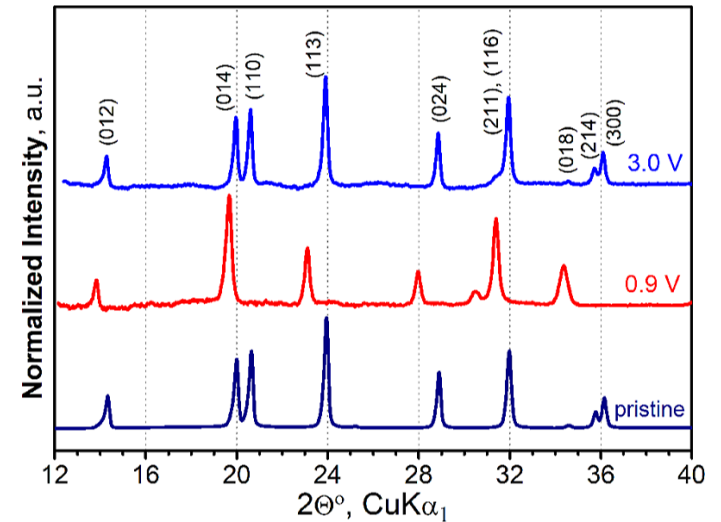
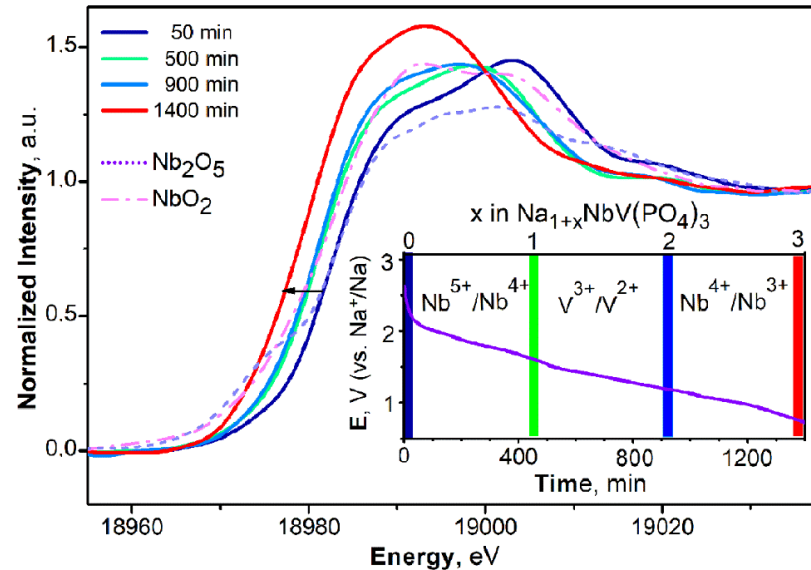
ICE = 97%

Capacity retention 94%



Galvanostatic curves of the NaNbV(PO₄)₃ electrodes on different supports, Al-foil and graphitizable Al-foil, at a 10C current rate.

NaNbV(PO₄)₃: operando XANES

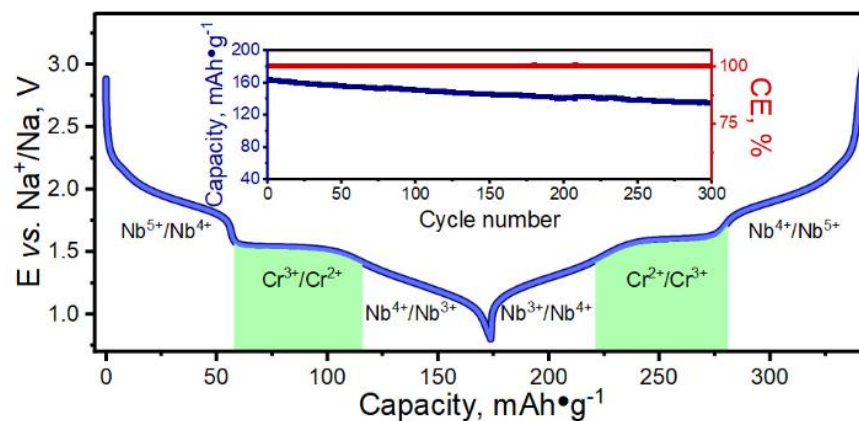
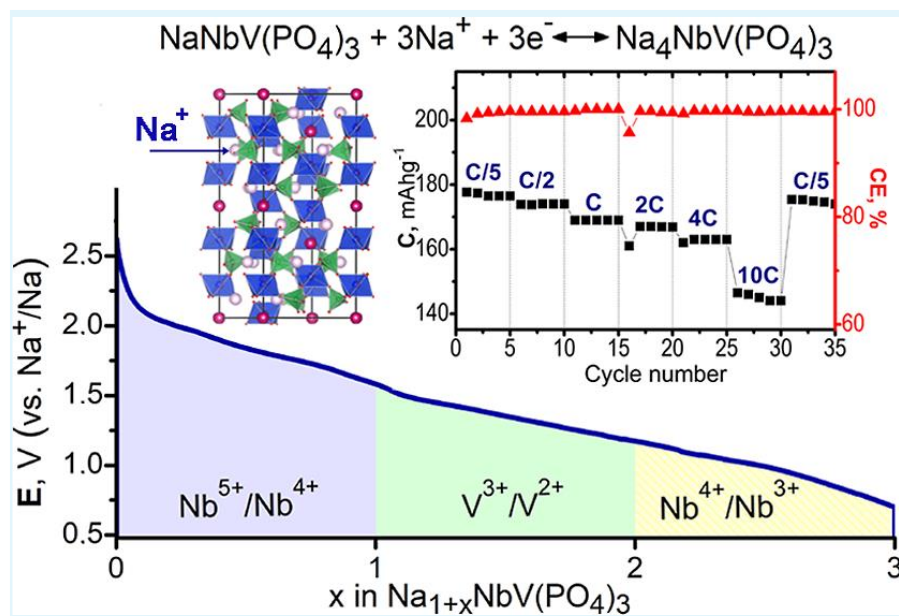


Nb K-edge XANES spectra of the NaNbV(PO₄)₃ electrode at different states of discharge, the inset indicates their positions on the voltage/time curve.

in the 2.65–1.6 V and 1.25–0.9 V ranges the Nb K-edge continuously moved to lower energies

in the 1.6–1.25 V range, no changes occurred in the Nb K-edge position

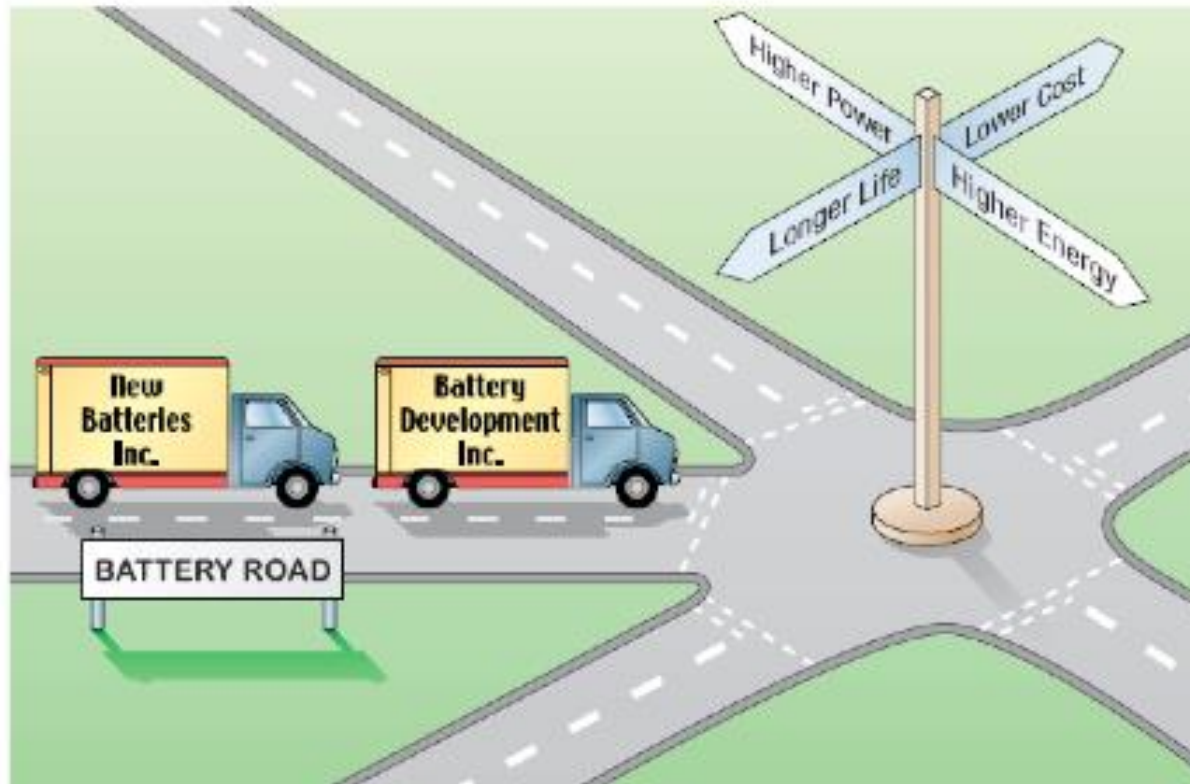
NaNbV(PO₄)₃ и NaCrNb(PO₄)₃ : новые анодные материалы для безопасных аккумуляторов



NaCrV(PO₄)₃

Направления развития

- Новые типы электродных материалов: *неорганические, полимерные*
- Новые электролиты: *соли, растворители, полимерные, неорганические*
- Новые связующие и составы композитных электродных материалов
- Металл-ионные аккумуляторы: Na, K, Mg(?)



Благодарности

О.А. Дрожжин
Н.Р. Хасанова
И. Черкащенко,
Р.В. Панин,
М.В. Захаркин,
Р. Самигуллин,
А.М. Алексеева

МГУ имени М.В. Ломоносова



Elettra Sincrotrone Trieste

Mattia Gaboardi, Jasper R. Plaisier

Сколковский институт науки и технологий

А.М. Абакумов, С.С. Федотов,
В.А. Никитина, Д. Аксенов,
С. Шраер, Н. Лучинин, А. Самарин

Спасибо за внимание!