

І.В.Лісовський^{1*}, С.О.Солопан¹, В.Г.Хоменко², В.З.Барсуков², А.Г.Білоус¹, О.І.В'юнов¹

СИНТЕЗ НАНОРОЗМІРНИХ Li-ПРОВІДНИХ ЧАСТОК ЗІ СТРУКТУРОЮ NASICON**

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України,
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

² Київський національний університет технологій та дизайну,
вул. Немировича-Данченка, 2, Київ, 01011, Україна

* e-mail: i-lisovskii@i.ua

Синтезовано частинки $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) за допомогою трьох методів — твердофазних реакцій, золь-гель та одержання з мікроемульсій. Встановлено, що кожен з досліджених методів дає можливість отримати однофазні порошки LATP. Але кількість стадій формування кристалічної структури типу NASICON і температура термообробки, необхідна для цього, для прекурсорів, синтезованих методами твердофазних реакцій та одержання з розчинів (золь-гель та одержання з мікроемульсій), суттєво відрізняються. За допомогою методик, розглянутих у роботі, отримано слабо агломеровані однофазні кристалічні частинки LATP зі структурою NASICON. Розміри частинок залежать від методики синтезу. Проведено попереднє тестування синтезованих матеріалів у електрохімічних системах.

К л ю ч о в і с л о в а: твердий електроліт LATP, метод твердофазних реакцій, золь-гель метод, метод одержання з мікроемульсій.

ВСТУП. Автономні джерела струму відіграють надзвичайно важливу роль у житті кожної сучасної людини. Найбільш розповсюдженими є літій-іонні акумулятори (ЛІА). Вони широко використовуються для накопичення та зберігання енергії. Як джерела живлення ЛІА застосовуються в побутовій електроніці, ноутбуках, смартфонах, а також у повних та гібридних електромобілях завдяки довго-

му життєвому циклу, високій енергетичності та екологічності [1–4]. Складаються ЛІА з двох пористих неметалічних електродів (катода та анода), розділених пористим сепаратором. Для перенесення іонів використовуються рідкі електроліти, які в основному складаються з апротонних органічних розчинників і літій-провідних солей [5–7]. Через використання рідких електролітів виникає ряд проблем сучас-

** Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України наукового проекту 85/19-Н.

© І.В.Лісовський, С.О.Солопан, В.Г.Хоменко, В.З.Барсуков, А.Г.Білоус, О.І.В'юнов, 2019

них ЛІА: вузьке вікно температурної та електрохімічної стабільності, загроза витоку електроліту, пожежо-небезпечність [8–10].

Розповсюдженим є твердження, що наступною генерацією хімічних джерел струму стануть твердотільні акумулятори [11–15]. Не маючи у своєму складі легкозаймистих органічних компонентів, вони позбавлені проблем загорання, притаманних акумуляторам з рідким електролітом, але ж мають і певні недоліки. Найбільш суттєві — стабільність твердого електроліту при контакті з металічним літієм [16–19] та високий опір межі поділу катод/твердий електроліт [20–22].

Як тверді електроліти для твердотільних акумуляторів бажано використовувати оксидні системи, оскільки вони стійкі до дії вологи та атмосферного повітря, а це спрощує технологічний процес промислового виробництва. Основним недоліком оксидних систем є їх відносно низька провідність [23]. Проте, починаючи з 1960-х років, вченими світу активно досліджуються матеріали зі структурою NASICON, вони мають відносно високу провідність, яку при підвищених температурах навіть можна порівняти з провідністю рідких електролітів [24].

Одними з перспективних представників цього класу матеріалів є сполуки літій-алюміній-титан фосфатів (LATP), загальна хімічна формула яких — $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. Ці матеріали стійкі до дії води, повітря та вогню, володіють високою іонною провідністю (10^{-4} – 10^{-3} См/см), мають широке вікно електрохімічної стабільності [25].

Раніше зазначалося, що однією з

серйозних проблем твердотільних акумуляторів є високий опір межі поділу катод/твердий електроліт. Ключем до вирішення цієї проблеми є модифікація катодного матеріалу шляхом введення наночастинок твердого електроліту для створення структур ядро/оболонка і формування іон-провідних каналів [26–28]. Отже, необхідно розробити методи синтезу LATP, які б дозволяли отримувати не тільки великі кількості матеріалу для виготовлення твердих електролітів, але й нанорозмірні частинки для модифікації катодного матеріалу.

Мета даної роботи — синтез частинок літій-провідного матеріалу $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($x = 0.3$) зі структурою NASICON методом твердофазних реакцій, золь-гель методом і методом одержання з мікроемульсій та тестування отриманих матеріалів у електрохімічних системах.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Синтез методом твердофазних реакцій. Вихідними реагентами були гідроксид літію $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, оксид алюмінію Al_2O_3 , оксид титану TiO_2 , дигідрофосфат амонію $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (всі реактиви х.ч.).

Суміш вихідних реагентів у стехіометричних співвідношеннях обробляли в планетарному млині Retsch PM100 в етиловому спирті впродовж 3 годин при швидкості обертання 300 об/хв і сушили при температурі 80 °С для видалення розчинника, після чого продукт просіювали через сито та проводили двостадійну термообробку протягом 3 годин ($T_1=500$, $T_2=850$ °С) для формування кристалічної структури типу NASICON.

Синтез золь-гель методом. Вихідні

реагенти — карбонат літію Li_2CO_3 (х.ч.), водний розчин нітрату алюмінію $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (х.ч.), діацетилацетонат діізопропілат (IV) титану $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Ti}$ (ос.ч.), 85 %-ва ортофосфорна кислота H_3PO_4 (х.ч.), 65 %-ва азотна кислота HNO_3 (ос.ч.), 25 %-й водний розчин аміаку NH_4OH (х.ч.), лимонна кислота СА та етиленгліколь EG (х.ч.).

Синтез LATP виконували за схемою, представленою на рис. 1. Для синтезу наночастинок LATP золь-гель методом стехіометричну кількість карбонату літію розчиняли в 5 мл азотної кислоти,

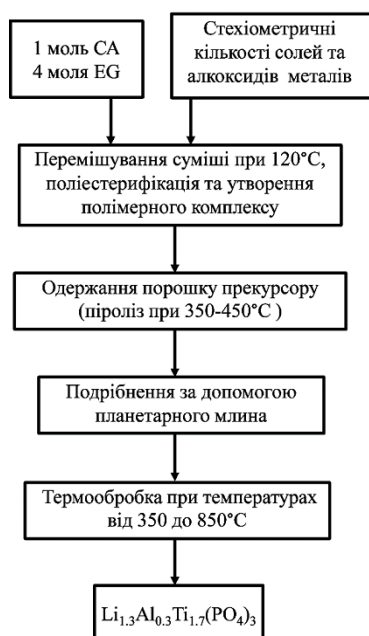


Рис. 1. Схема синтезу наночастинок $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ золь-гель методом.

додавали стехіометричну кількість нітрату алюмінію, а потім — лимонну кислоту та етиленгліколь.

Стехіометричну кількість діацетилацетонат діізопропілату (IV) титану приливали після упарювання розчину протягом 8 годин. Через годину додавали стехіомет-

ричну кількість ортофосфорної кислоти та водний розчин аміаку до сталого рН. Нагрівання продовжували при 135°C 10 годин до формування гелю. Щоб отримати прекурсор LATP проводили піроліз одержаного гелю. Для формування кристалічної структури NASICON суміш порошку прекурсорі LATP та органічних залишків термообробляли при 750°C упродовж 2 годин.

Синтез з мікроемульсій. Вихідні реагенти — водні розчини солей нітратів літію LiNO_3 (х.ч.), алюмінію $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (х.ч.), діацетилацетонат діізопропілат (IV) титану $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Ti}$ (ос.ч.). Як поверхнево-активну речовину (ПАР) використовували поліоксиетильований алкілфенол (Triton X-100), олійну фазу при створенні мікроемульсій — циклогексан (х.ч.), ко-ПАР — бутиловий спирт (ч.д.а.). Диспергувальним середовищем та розчинником слугувала бідистильована вода (з концентрацією домішок не більше 10^{-5} – 10^{-6} %), осаджувач — 25 %-й водний розчин аміаку (х.ч.).

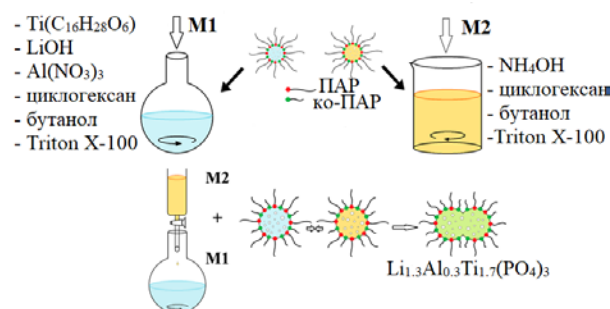


Рис. 2. Схема одержання наночастинок $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ методом синтезу з мікроемульсій.

LATP синтезували за схемою, поданою на рис. 2. Співвідношення компонен-

тів при створенні мікроемульсій підбирали відповідно до методики, описаної в роботі [29].

Компоненти мікроемульсії знаходилися в масовому співвідношенні Triton X-100 : циклогексан : бутанол : солі металів = 22:52:11: 15 % мас. Для приготування мікроемульсії металів суміш водних розчинів LiNO_3 та $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ у відповідних співвідношеннях перемішували магнітною мішалкою 20 хв, послідовно додаючи Triton X-100, циклогексан і бутанол. До одержаної мікроемульсії добавляли $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Ti}$ і перемішували протягом 30 хв. Для приготування мікроемульсії аміаку до водного розчину аміаку додавали послідовно Triton X-100, циклогексан і бутанол та перемішували 30 хв. Мікроемульсії солей металів та осаджувача одночасно зливали впродовж години, інтенсивно перемішували на магнітній мішалці при кімнатній температурі 60 хв, після чого нагрівали до 70°C та витримували при цій температурі 3 години. Для виділення частинок з одержаного міцелярного розчину відганяли розчинник при температурі 90°C , отриманий аморфний гель висушували при 350°C . Для формування кристалічної структури типу NASICON прекурсор LATP термообробляли при температурі 750°C упродовж 2 годин.

Синтез композитного катодного матеріалу із захисним шаром на основі твердого електроліту. Для катода використовували комерційний катодний матеріал LiNiCoMnO_2 (літій-нікель-кобальтманган-оксид, $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn} = 5:2:3$, NMC 523). Для отримання композитних структур вихідні порошки комерційного NMC

523 і наночастинок LATP, синтезованих золь-гель методом, гомогенізували в середовищі циклогексану 48 годин. Після цього порошки висушували та термообробляли при 800°C . Були виготовлені два зразки: LATP0 — 100% NMC, вихідний зразок катодного матеріалу без модифікації та LATP1 — композитний катодний матеріал з 1% мас. LATP.

Підготовка катода. Для створення катодного матеріалу нанокompозит NMC/LATP перемішували з розчином полівініліденфториду (PVDF) у N-метил-2-піролідоні (NMP), сажею та графітом у співвідношенні 85:7:4:4 мас. %. Графіт SFG-6L і сажа С65 були надані фірмою Timcal, Швейцарія. Суспензію наносили на алюмінієвий струмоприймач товщиною 20 мкм за допомогою Doctor Blade. Для видалення органічного розчинника колектор з покриттям нагрівали при 100°C протягом 30 хв, після чого вирізали диски діаметром 16 мм. Підготовлені електроди сушили при 120°C 12 годин. Літєві електроди виготовляли в герметичному боксі, заповненому аргоном (MBraun, США). Вміст водяної пари і молекулярного кисню в боксі не перевищував 5 ppm. Тонкий шар продуктів корозії обережно видаляли з літєвої стрічки товщиною 0,4 мм, після чого з неї вирізали дискові електроди діаметром 16 мм. Експериментальні прототипи ЛІА були побудовані з використанням корпусних деталей літєвих первинних елементів типу CR2016. Перед збиранням ЛІА корпусні деталі комірки знежирювали в ацетоні із застосуванням ультразвукової ванни. Після висушування під вакуумом протягом 5 годин корпус з електродом

поміщали в бокс. Сепаратор Celgard 2400 (товщиною 25 мкм), змочений електролітом (1М розчин LiPF₆ в суміші розчинників етилкарбонат–діетилкарбонат–діетиленкарбонат у співвідношенні 1:1:1), поміщали між електродами. Потім корпус з ущільнюючим кільцем накривали кришкою з літєвим дисковим електродом. Комірку запечували за допомогою спеціального преса. Схематичне зображення комірки для тестування приведено на рис. 3.

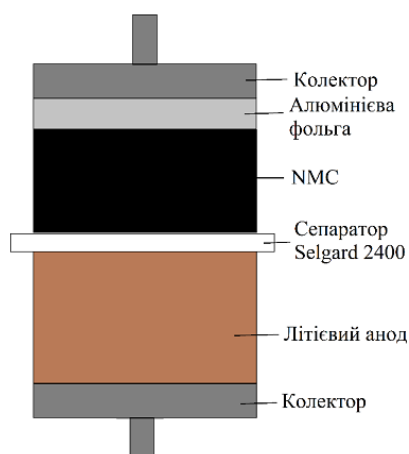


Рис. 3. Схема будови комірки для електрохімічних досліджень композитного катодного матеріалу NMC/LATP.

Підготовка кераміки. Для одержання кераміки на основі наночастинок, синтезованих методом твердофазних реакцій, у порошок, після попереднього синтезу при 850 °С протягом 2 годин додавали 5 %-й водний розчин полівінілового спирту та пресували в таблетки ($d = 16$ мм, $p = 80$ МПа). Пресовані заготовки спікали при температурі 1150 °С 2 години, швидкість нагріву становила 5 °С/хв. Після охолодження кераміку шліфували для покра-

щення контакту на межі поділу. Для дослідження електрохімічних властивостей одержаної кераміки та встановлення потенціальної можливості використання її в якості твердого електроліту для твердотільних акумуляторів було проведено тестування лабораторних комірок, схематичне зображення яких наведено на рис. 4. Сепаратор Celgard 2400 поміщали між літєвим анодом і керамічним електролітом для запобігання небажаної взаємодії.

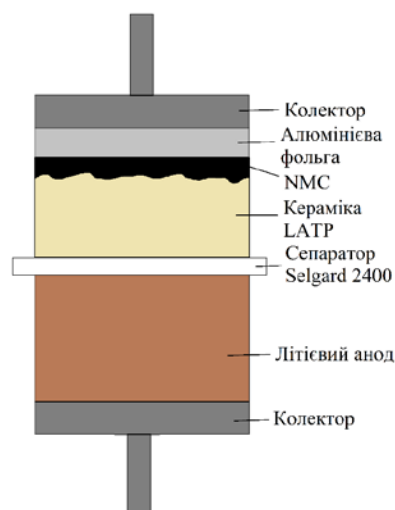


Рис. 4. Схема будови комірки для електрохімічних досліджень кераміки на основі твердого електроліту LATP.

Обладнання. Фазовий склад зразків встановлювали рентгенофазовим аналізом (РФА) на дифрактометрі ДРОН-4-07 (CuK_α-випромінення) в інтервалі $2\theta = 10\text{--}60^\circ$ з кроком зйомки 0.02° та експозицією 10 с. Для визначення розмірів та морфології синтезованих частинок виконували електронно-мікроскопічні дослідження. Мікрофотографії знімали на трансмісійному електронному мікроскопі JEM-1230 (фірма JEOL, Японія).

Вимірювання заряду/розряду експериментальних ЛІА і електродів проводили за допомогою багатоканальних потенціостатів ARBIN (MITS Pro Software MSTAT 32, Arbin Corporation, USA) і VMP3 (Bio-Logic-Science Instruments, Франція). Для отримання достовірних результатів було досліджено серію з трьох комірок з однаковим хімічним складом активного матеріалу.

За даними РФА (рис. 5), кожен з досліджених методів дозволяє отримати однофазні порошки літій-алюміній-титан фосфатів. Однак кількість стадій формування кристалічної структури NASICON та розміри синтезованих частинок розрізняються.

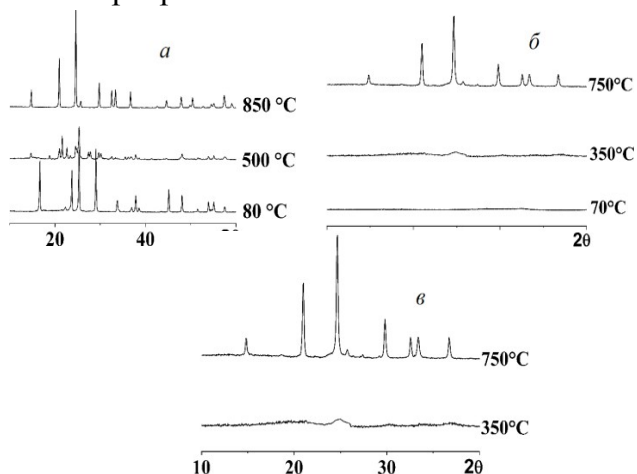


Рис. 5. Результати рентгенофазного аналізу порошків LATP, одержаними методами твердофазних реакцій (а), золь-гель (б) та з мікроемульсій (в).

Першим з представлених у даній роботі нами досліджений синтез літій-алюміній-титан фосфатів методом твердофазних реакцій. Встановлено, що метод має ряд ускладнень під час реалізації. Якщо джерелом фосфат-іонів є ортофосфо-

рна кислота, то суміш вихідних реагентів твердне і змішування у планетарному млині не відбувається, тому обираємо фосфат амонію. В той же час, при застосуванні дистильованої води в якості середовища відбувається розшарування продукту в процесі висушування. І, якщо висушування проводити при 110–120 °С, утворюється склофаза, що ускладнює подрібнення продукту. Тому кращим середовищем є спирти.

Розроблена в цій роботі методика синтезу методом твердофазних реакцій дає можливість отримувати розсіпчасті порошки $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ у великій кількості (маса продукту становить 70 % маси вихідних реагентів).

Однак результати РФА (рис. 5, а) свідчать, що утворення кристалічної структури при використанні даного методу є багатостадійним процесом. Остаточне формування структури типу NASICON відбувається після термообробки прекурсору при 850 °С. Розмір частинок LATP, синтезованих даним методом, становить близько 1 мкм (рис. 6, а).

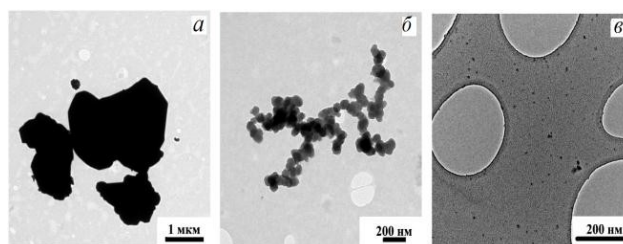


Рис. 6. Мікрофотографії частинок, одержаних різними методами синтезу: твердофазних реакцій (а), золь-гель(б) та одержаних з мікроемульсій (в).

Через високу температуру термообробки і великий розмір частинок метод

твердофазних реакцій не є оптимальним для проведення модифікації катодного матеріалу. Тому було необхідно дослідити методи одержання LATP з розчинів.

Результати РФА порошків, одержаних під час синтезу LATP золь-гель методом (рис. 5, б), свідчать, що прекурсор LATP є аморфним у процесі синтезу, а утворення кристалічної структури типу NASICON відбувається в одну стадію при температурі вище 750 °С. Розмір частинок становить 10–20 нм (рис. 6, б), тобто у 50 разів менший, ніж розмір частинок, отриманих методом твердофазних реакцій, а температура термообробки, необхідна для формування кристалічної структури типу NASICON, на 100 °С нижче. Завдяки цьому золь-гель метод може бути успішно використаним для модифікації катодного матеріалу шляхом формування іон-провідних каналів. Однак через великі кількості допоміжних реагентів (етиленгліколю та лимонної кислоти), а також довготривалість процесу синтезу, метод складно застосовувати для напрацювання матеріалу у великих кількостях.

Згідно з результатами РФА порошків, які були отримані під час синтезу LATP методом одержання з мікроемulsion (рис. 5, в), прекурсор LATP, як і у попередньому випадку, є аморфним у процесі синтезу, а утворення кристалічної структури типу NASICON відбувається в одну стадію при температурі вище 750 °С. Розмір частинок, одержаних даним методом, варіюється від 5 до 15 нм (рис. 6, в).

Метод одержання LATP з мікроемulsion, серед розглянутих у даній роботі, дає можливість отримати частинки най-

меншого розміру, а температура термообробки для формування кристалічної структури типу NASICON є аналогічною температурі, яка необхідна для формування даної структури при використанні золь-гель методу. Тому метод одержання LATP з мікроемulsion також можливо використовувати для модифікації катодного матеріалу шляхом формування іон-провідних каналів. Однак він є найбільш ресурсозатратним серед досліджених у даній роботі методів синтезу через необхідність застосування великої кількості вихідних реагентів. До того ж, через низькі концентрації іонів металів у вихідних мікроемulsionях, напрацювання великої кількості матеріалу даним методом також є складним завданням.

Раніше вже зазначалося, що для тестування одержаних матеріалів у електрохімічних системах було використано два підходи. Для дослідження впливу модифікації комерційного катодного матеріалу наночастинками твердого електроліту LATP були побудовані, з використанням корпусних деталей літійових первинних елементів типу CR2016, експериментальні прототипи ЛІА (рис. 3).

Криві заряду/розряду для початкових зразків NMC та зразків із захисним шаром LATP у діапазоні потенціалу 2.7–4.2 В та при густині струму C/5 наведені на рис. 7. Початковий зразок NMC має розрядну ємність 144 мАгод/г, що трохи вище, ніж у зразків з додаванням LATP.

Для композитних матеріалів із захисним шаром LATP розрядна ємність зменшилася до 129.7 мА·год/г. Кулонівська ефективність зразків з додаванням LATP

була дещо вищою (99.7 %), ніж у NMC без LATP (98.0 %). Зразок з додаванням LATP має більш низьку обернену ємність, ймовірно, через осадження захисного шару LATP на поверхню NMC.

Стабільність електрохімічних характеристик катодів під час циклювання є

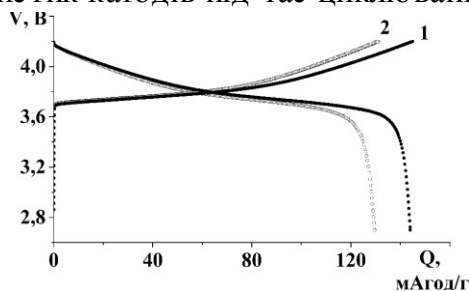


Рис. 7. Криві заряду/розряду для вихідного зразка NMC і композитного катодного матеріалу на основі структури ядро/оболонка з різним вмістом твердого електроліту LATP: 1 – LATP0, 2 – LATP1.

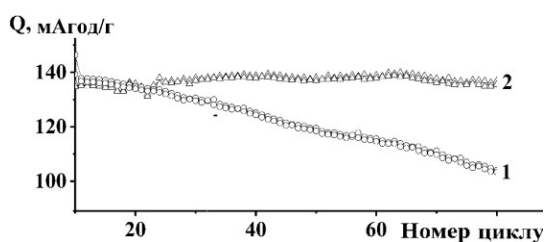


Рис. 8. Результати циклювання вихідного зразка NMC і композитного катодного матеріалу на основі структури ядро/оболонка з різним вмістом твердого електроліту LATP: 1 – LATP0; 2 – LATP1.

одним з ключових показників. На рис. 8 представлені криві циклювання для катодних матеріалів на основі вихідного зразка NMC і композитних катодних матеріалів на основі нанокompозиту NMC/LATP. Криві показують, що зразки з LATP мають набагато кращу стабільність у даних умовах циклювання, ніж вихідний зразок. Таким чином, введення 1 % мас.

LATP значно покращує циклічність, підтримує і стабілізує ємність комерційного катодного матеріалу NMC-523.

Для дослідження електрохімічних характеристик об'ємної кераміки в якості твердого електроліту для твердотільних літійових акумуляторів були побудовані експериментальні комірки, схематичне зображення яких представлено на рис. 4. Згідно з результатами циклювання (залежність ємності від номеру циклу для комірок на основі кераміки LATP), комірки характеризуються початковою ємністю 140 мА·год/г, а на 20-му циклі це значення становить 139.8 мА·год/г. Тобто стабільність досліджуваної системи в межах проведеного циклювання складає 99.86 %.

ВИСНОВКИ. Показана можливість синтезу слабо агломерованих частинок літій-алюміній-титан фосфату за допомогою трьох методів синтезу — твердофазних реакцій, золь-гель, одержання з мікроемульсій. Встановлена залежність розміру одержаних частинок LATP від методу синтезу. Розроблена методика синтезу $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ методом твердофазних реакцій, що дозволяє отримати велику кількість матеріалу. Досліджено методи одержання LATP з розчинів, які дають можливість синтезувати нанорозмірні частинки $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ для модифікації катодного матеріалу шляхом створення іон-провідних каналів. Модифікація комерційного катодного матеріалу NMC-523 покращує його характеристики під час тривалого циклювання. Кераміка на основі LATP може бути використана в якості твердого електроліту для твердотільних акумуляторів.

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ Li-ПРОВО-
ДЯЩИХ ЧАСТИЦ СО СТРУКТУРОЙ
NASICON

І.В. Лісовський^{1*}, С.А. Солопан¹, В.Г. Хоменко², В.З. Барсуков², А.Г. Белоус¹, О.І. Вьюнов¹

¹ *Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина*

² *Киевский национальный университет технологий и дизайна, ул. Немировича-Данченко, 2, Киев, 01011, Украина*

* e-mail: i-lisovskii@i.ua

Синтезированы частицы $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) с помощью трех методов – твердофазных реакций, золь-гель метода и получения из микроэмульсий. Установлено, что каждый из исследованных методов дает возможность получить однофазные порошки LATP. Но количество стадий формирования кристаллической структуры типа NASICON и температура термообработки, необходимая для этого, в случае прекурсоров, синтезированных методом твердофазных реакций и методами получения из растворов (золь-гель и получение из микроэмульсий), существенно отличаются. С помощью методик, рассмотренных в работе, получены слабо агломерированные однофазные кристаллические частицы LATP со структурой NASICON. Размеры частиц зависят от методики синтеза. Проведено предварительное тестирование полученных материалов в электрохимических системах.

К л ю ч е в ы е с л о в а: твердый электролит LATP, метод твердофазных реакций, золь-гель метод, метод получения из микроэмульсий.

SYNTHESIS OF Li-CONDUCTIVE
NANOPARTICLES WITH NASICON-TYPE
STRUCTURE

I.V. Lisovskyi^{1*}, S.O. Solopan¹, V.G. Khomenko², V.Z. Barsukov², A.G. Belous¹, O.I. V'yunov¹

¹*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kiev, 03142, Ukraine*

² *Kyiv National University of Technologies and Design (KNUTD), 2 Nemyrovych-Danchenko Str., Kyiv, 01011, Ukraine*

* e-mail: i-lisovskii@i.ua

The development of autonomous battery packs is one of the important energy problems. Nowadays, typical batteries are based on a liquid electrolyte. However, they have number of disadvantages, including restrictions on their design and size, limitations in the operating temperature range, and also dangerous because of the threat of leakage of the electrolyte. It is possible to achieve miniaturization of current sources using a solid electrolyte. In addition, the use of batteries will become more safety by eliminating the threat of leakage of the electrolyte using a solid electrolyte. However, solid state batteries have a number of other disadvantages. The most serious of them are: the stability of the solid electrolyte in contact with the lithium anode and the high resistance of the cathode/solid electrolyte interface.

In recent decades, systems like $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) with NASICON-type structure have been actively investigated. This material is resistant to water, air and fire, have high ionic conductivity (10^{-4} – 10^{-3} S/cm), have a wide window of electrochemical stability and is stable in contact with metallic lithium. The key to solving the problem of high

resistance of the cathode/solid electrolyte interface is modification of the cathode material by introducing solid electrolyte particles to create core/shell structures and forming ion-conducting channels.

Therefore, it is necessary to develop methods for the synthesis of LATP, which: a) will allow to obtain large quantities of material for the manufacture of solid electrolytes; b) will enable the production of nanoscale particles for the modification of the cathode material.

In this work, the influence of the synthesis method (solid phase method, sol-gel method, microemulsion production method) on the properties of the resulting particles was studied. The structure of the nanoparticles, their phase and microstructural features were investigated. Preliminary testing of received materials in electrochemical systems was held.

Key words: solid electrolyte LATP, solid state reaction method, sol-gel method, microemulsion production method.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Hameer S., van Niekerk J.L.* A review of large scale electrical energy storage // *Int. J. Energy Res.* -2015. -**39**, № 9. -P. 1179–1195.
2. *Lu J., Chen Z., Ma Z. et al.* The role of nanotechnology in the development of battery materials for electric vehicles // *Nat. Nanotechnol.* -2016. - **11**, № 12. -P. 1031.
3. *Peters J. F., Baumann M., Zimmermann B. et al.* The environmental impact of Li-Ion batteries and the role of key parameters—A review // *Renew. Sustain. Energy Rev.* -2017. -**67**. -P. 491–506.
4. *Xu Y., Hou S., Yang G. et al.* NiO/CNTs derived from metal-organic frameworks as superior anode material for lithium-ion batteries // *J. Solid State Electrochem.* -2018. -**22**, № 3. -P. 785–795.
5. *Kasnatscheew J., Wagner R., Winter M., Cekic-Laskovic I.* Interfaces and Materials in Lithium Ion Batteries: Challenges for Theoretical Electro- chemistry. Modeling Electrochemical Energy Storage at the Atomic Scale. -Springer, 2018. -P. 23–51.
6. *Besenhard J.O., Winter M.* Insertion reactions in advanced electrochemical energy storage // *Pure Appl. Chem.* -1998. - **70**, № 3. -P. 603–608.
7. *Winter M., Besenhard J. O., Spahr M. E., Novak P.* Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries // *Adv. Mater.* -1998. -**10**, № 10. -P. 725–763.
8. *Duh Y.-S., Chen Y.-L., Kao C.-S.* Thermal stability of ethylene carbonate reacted with delithiated cathode materials in lithium-ion batteries // *J. Therm. Anal. Calorim.* -2017. -**127**, № 1. -P. 995–1007.
9. *Hess S., Wohlfahrt-Mehrens M., Wachtler M.* Flammability of Li-ion battery electrolytes: flash point and self-extinguishing time measurements // *J. Electrochem. Soc.* -2015. -**162**, № 2. -P. A3084–A3097.
10. *Ouyang D., He Y., Chen M. et al.* Experimental study on the thermal behaviors of lithium-ion batteries under discharge and overcharge conditions // *J. Therm. Anal. Calorim.* -2018. -**132**, № 1. -P. 65–75.
11. *Varzi A., Raccichini R., Passerini S., Scrosati B.* Challenges and prospects of the role of solid electrolytes in the revitalization of lithium metal batteries // *J. Mater. Chem. A.* -2016. -**4**, № 44. -P. 17251–17259.
12. *ek J., Zeier W.G.* A solid future for battery development // *Energy.* -2016. -**500**, № 400. -P. 300.
13. *Hayashi A., Ohtomo T., Mizuno, F. et al.* All-solid-state Li/S batteries with highly conductive glass-ceramic electrolytes //

- Electrochem. commun. -2003. -**5**, № 8. -P. 701–705.
14. Kobayashi Y., Miyashiro H., Takei K. et al. 5 V class all-solid-state composite lithium battery with Li_3PO_4 coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ // J. Electrochem. Soc. -2003. -**150**, № 12. -P. A1577–A1582.
 15. Li J., Ma C., Chi M. et al. Solid electrolyte: the key for high voltage lithium batteries // Adv. Energy Mater. -2015. -**5**, № 4. -P. 1401408.
 16. Zhu Y., He X., Mo Y. Origin of outstanding stability in the lithium solid electrolyte materials: insights from thermodynamic analyses based on first-principles calculations // ACS Appl. Mater. Interfaces. -2015. -**7**, № 42. -P. 23685–23693.
 17. Hartmann P., Leichtweiss T., Busche M. R. et al. Degradation of NASICON-type materials in contact with lithium metal: formation of mixed conducting interphases (MCI) on solid electrolytes // J. Phys. Chem. C. -2013. -**117**, № 41. -P. 21064–21074.
 18. Wenzel S., Leichtweiss T., Krüger D. et al. Interphase formation on lithium solid electrolytes—An in-situ approach to study interfacial reactions by photoelectron spectroscopy // Solid State Ionics. -2015. -**278**. -P. 98–105.
 19. Wenzel S., Weber D.A., Leichtweiss T. et al. Interphase formation and degradation of charge transfer kinetics between a lithium metal anode and highly crystalline $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ solid electrolyte // Solid State Ionics. -2016. -**286**. -P. 24–33.
 20. Luntz A.C., Voss J., Reuter K. Interfacial challenges in solid-state Li ion batteries // J. Phys. Chem. Lett. -2015. -**6**, № 22. -P. 4599–4604.
 21. Wu B., Wang S., Evans IV W.J. et al. Interfacial behaviours between lithium ion conductors and electrode materials in various battery systems // J. Mater. Chem. A. -2016. -**4**, № 40. -P. 15266–15280.
 22. Han X., Gong Y., Fu K. K. et al. Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries // Nat. Mater. -2017. -**16**, № 5. -P. 572.
 23. Schnell J., Günther T., Knoche T. et al. All-solid-state lithium-ion and lithium metal batteries—paving the way to large-scale production // J. Power Sourc. -2018. -**382**. -P. 160–175.
 24. Белоус А.Г., Кобылянская С.Д. Оксидные литийпроводящие твердые электролиты. -Киев: Наук. думка, 2018.
 25. Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y. et al. Ionic conductivity of solid electrolytes based on lithium titanium phosphate // J. Electrochem. Soc.-1990. -**137**, № 4. -P. 1023–1027.
 26. Mohanty D., Dahlberg K., King D.M. et al. Modification of Ni-rich FCG NMC and NCA cathodes by atomic layer deposition: Preventing surface phase transitions for high-voltage lithium-ion batteries // Sci. Rep. -2016. -**6**. -P. 26532.
 27. Machida N., Kashiwagi J., Naito M., Shigematsu T. Electrochemical properties of all-solid-state batteries with ZrO_2 -coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode materials // Solid State Ionics. -2012. -**225**. -P. 354–358.
 28. Wu X., Li R., Chen S., He Z. Synthesis and characterization of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ -coated LiMn_2O_4 by wet chemical route // Rare Met. -2009. -**28**, № 2. -P. 122–126.
 29. Liu G.Y., Wang H.Y., Liu G.Q. et al. Facile synthesis of nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by micro-emulsion and its

application as anode material for Li-ion batteries // *J. Power Sourc.* -2012. -**220**. - P. 84–88.

REFERENCES

1. Hameer S., van Niekerk J.L. A review of large scale electrical energy storage. *Int. J. Energy Res.* 2015. **39** (9): 1179.
2. Lu J., Chen Z., Ma Z., Pan F., Curtiss L.A., Amine K. The role of nanotechnology in the development of battery materials for electric vehicles. *Nat. Nanotechnol.* 2016. **11** (12): 1031.
3. Peters J.F., Baumann M., Zimmermann B., Braun J., Weil M. The environmental impact of Li-Ion batteries and the role of key parameters—A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017. **67**: 491.
4. Xu Y., Hou S., Yang G., Lu T., Pan L. NiO/CNTs derived from metal-organic frameworks as superior anode material for lithium-ion batteries. *J. Solid State Electrochem.* 2018. **22** (3): 785.
5. Kasnatscheew J., Wagner R., Winter M., Cekic-Laskovic I. Interfaces and Materials in Lithium Ion Batteries: Challenges for Theoretical Electrochemistry. Modeling Electrochemical Energy Storage at the Atomic Scale. (Springer, 2018). P. 23–51.
6. Besenhard J.O., Winter M. Insertion reactions in advanced electrochemical energy storage. *Pure Appl. Chem.* 1998. **70** (3): 603.
7. Winter M., Besenhard J.O., Spahr M.E., Novak P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Adv. Mater.* 1998. **10** (10): 725.
8. Duh Y.-S., Chen Y.-L., Kao C.-S. Thermal stability of ethylene carbonate reacted with delithiated cathode materials in lithium-ion batteries. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017. **127** (1): 995.
9. Hess S., Wohlfahrt-Mehrens M., Wachtler M. Flammability of Li-ion battery electrolytes: flash point and self-extinguishing time measurements. *J. Electrochem. Soc.* 2015. **162** (2): A3084.
10. Ouyang D., He Y., Chen M., Liu J., Wang J. Experimental study on the thermal behaviors of lithium-ion batteries under discharge and over-charge conditions. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. **132** (1): 65.
11. Varzi A., Raccichini R., Passerini S., Scrosati B. Challenges and prospects of the role of solid electrolytes in the revitalization of lithium metal batteries. *J. Mater. Chem. A.* 2016. **4** (44): 17251.
12. Janek J., Zeier W.G. A solid future for battery development. *Energy.* 2016. **500** (400): 300.
13. Hayashi A., Ohtomo T., Mizuno F., Tadanaga K., Tatsumisago M. All-solid-state Li/S batteries with highly conductive glass-ceramic electrolytes. *Electrochem. commun.* 2003. **5** (8): 701.
14. Kobayashi Y., Miyashiro H., Takei K., Shigemura H., Tabuchi M., Kageyama H., Iwahori T. 5 V class all-solid-state composite lithium battery with Li_3PO_4 coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. *J. Electrochem. Soc.* 2003. **150** (12): A1577.
15. Li J., Ma C., Chi M., Liang C., Dudney N.J. Solid electrolyte: the key for high voltage lithium batteries. *Adv. Energy Mater.* 2015. **5** (4): 1401408.
16. Zhu Y., He X., Mo Y. Origin of outstanding stability in the lithium solid electrolyte materials: insights from thermodynamic analyses based on first-principles calculations. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015. **7** (42): 23685.
17. Hartmann P., Leichtweiss T., Busche M.R., Schneider M., Reich M., Sann J., Adelhelm

- P., Janek J. Degradation of NASICON-type materials in contact with lithium metal: formation of mixed conducting interphases (MCI) on solid electrolytes. *J. Phys. Chem. C*. 2013. **117** (41): 21064.
18. Wenzel S., Leichtweiss T., Krüger D., Sann J., Janek J. Interphase formation on lithium solid electrolytes—An in-situ approach to study interfacial reactions by photoelectron spectroscopy. *Solid State Ionics*. 2015. **278**: 98.
19. Wenzel S., Weber D.A., Leichtweiss T., Busche M.R., Sann J., Janek J. Interphase formation and degradation of charge transfer kinetics between a lithium metal anode and highly crystalline $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ solid electrolyte. *Solid State Ionics*. 2016. **286**: 24.
20. Luntz A.C., Voss J., Reuter K. Interfacial challenges in solid-state Li ion batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. **6** (22): 4599.
21. Wu B., Wang S., Evans IV W.J., Deng D.Z., Yang J., Xiao J. Interfacial behaviours between lithium ion conductors and electrode materials in various battery systems. *J. Mater. Chem. A*. 2016. **4** (40): 15266.
22. Han X., Gong Y., Fu K.K., He X., Hitz G.T., Dai J., Pearse A., Liu B., Wang H., Rubloff G. Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries. *Nat. Mater.* 2017. **16** (5): 572.
23. Schnell J., Günther T., Knoche T., Vieider C., Köhler L., Just A., Keller M., Passerini S., Reinhardt G. All-solid-state lithium-ion and lithium metal batteries—paving the way to large-scale production. *J. Power Sources*. 2018. **382**: 160.
24. Belous A.G., Kobylanska S.D. Lithium conducting solid oxide electrolytes. (Kyiv: Naukova dumka, 2018).
25. Aono H., Sugimoto E., Sadaoka Y., Imanaka N., Adachi G.Y. Ionic conductivity of solid electrolytes based on lithium titanium phosphate. *J. Electrochem. Soc.* 1990. **137** (4): 1023.
26. Mohanty D., Dahlberg K., King D.M., David L.A., Sefat A.S., Wood D.L., Daniel C., Dhar S., Mahajan V., Lee M. Modification of Ni-rich FCG NMC and NCA cathodes by atomic layer deposition: Preventing surface phase transitions for high-voltage lithium-ion batteries. *Sci. Rep.* 2016. **6**: 26532.
27. Machida N., Kashiwagi J., Naito M., Shigematsu T. Electrochemical properties of all-solid-state batteries with ZrO_2 -coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ as cathode materials. *Solid State Ionics*. 2012. **225**: 354.
28. Wu X., Li R., Chen S., He Z. Synthesis and characterization of $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ -coated LiMn_2O_4 by wet chemical route. *Rare Met.* 2009. **28** (2): 122.
29. Liu G.-Y., Wang H.-Y., Liu G.-Q., Yang Z.-Z., Jin B., Jiang Q.-C. Facile synthesis of nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by microemulsion and its application as anode material for Li-ion batteries. *J. Power Sources*. 2012. **220**: 84.

Надійшла

03.07.2019

