УДК: 544.018+546.05+546.06 doi: 10.33609/2708-129X.86.10.2020.75-87

РОЗРОБЛЕННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОЗИТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ LATP/$LiPF_6$ ДЛЯ ЛІТІЄВИХ АКУМУЛЯТОРІВ

І. В. Лісовський[1]*, С. О. Солопан[1], А. Г. Білоус[1], В. Г. Хоменко[2], В. З. Барсуков[2]

[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*

Низький рівень безпеки завжди був слабким місце літій-іонних акумуляторів із полімерним сепаратором, просоченим рідким електролітом. У роботі показано можливість використання композитного електроліту, який складається з пористої керамічної матриці літій-алюміній-титан-фосфату ($Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$), просоченої рідким електролітом на основі $LiPF_6$. Лабораторні елементи, побудовані з використанням композитного електроліту, продемонстрували високу стабільність при тривалому розряд/зарядному циклюванні за незначного падіння початкової ємності порівняно з лабораторними елементами з рідким електролітом.

Ключові слова: NASICON, метод твердофазних реакцій, композитний електроліт, твердотільні акумулятори.

ВСТУП. Хімічні джерела струму (ХДС) вже давно стали невід'ємною складовою життя кожної сучасної людини. Найбільш розповсюдженими серед сучасних ХДС є літій-іонні акумулятори (ЛІА). Їх широко використовують у різних електронних пристроях, таких як смартфони, фотоапарати, ноутбуки тощо. З огляду на високу густину енергії, ЛІА вважають перспективними джерелами живлення для електромобілів [1, 2].

Для перенесення іонів літію в ЛІА використовують рідкі електроліти, які в основному складаються з апротонних органічних розчинників і солей літію [3–5]. Через використання системи полімерний сепаратор/рідкий електроліт виникає ціла низка проблем сучасних ЛІА: вузький інтервал температурної та електрохімічної стабільності, загроза витоку електроліту, пожежонебезпечність [6, 7].

Вважають, що наступною генерацією хімічних джерел струму стануть твердотільні акумулятори (ТТА) [8–14]. Вони не містять у своєму складі легкозаймисті органічні компоненти і через це позбавлені проблем загоряння, які притаманні акумуляторам із рідким електролітом. Як тверді електроліти

для твердотільних акумуляторів бажано використовувати оксидні системи, оскільки вони стійкі до дії вологи та атмосферного повітря [15]. Це дає можливість спростити технологію їхнього виготовлення. Але вони також мають певні недоліки. Найбільш суттєвими з них на сьогодні є низька іонна провідність [16], низька стабільність твердого електроліту за контакту з металевим літієм [17–19] та високий опір межі поділу активний матеріал/твердий електроліт [20–22]. Проте, починаючи з 1960-х років, активно досліджують матеріали зі структурою NASICON. Ці матеріали мають відносно високу іонну (Li^+) провідність, яку за підвищених температур можна порівняти з провідністю рідких електролітів [23].

Одними з перспективних представників матеріалів зі структурою NASICON є сполуки літій-алюміній-титан-фосфатів (LATP), загальна хімічна формула яких має вигляд $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$. Ці матеріали стійкі до дії води, повітря та вогню, володіють високою іонною провідністю (~10^{-4} См/см за кімнатної температури), мають широке вікно електрохімічної стабільності [24].

Одним із можливих шляхів для подолання проблеми високого опору межі поділу катод/твердий електроліт на сьогодні вважають створення композитного електроліту на основі полімерної матриці і літій-провідних неорганічних наночастинок [25, 26]. Водночас такі композиційні електроліти є більш безпечними порівняно з системами полімерний сепаратор/рідкий електроліт. Однак цей підхід не виключає можливості короткого замикання, викликаного ростом літієвих дендритів. Варто зазначити, що заміна полімерної матриці на керамічну дозволить суттєво підвищити безпеку літієвих акумуляторів і повністю убезпечити від короткого замикання та загоряння.

Тому метою цієї роботи було створення композитного електроліту на основі пористої керамічної неорганічної літій-провідної матриці LATP, наповненої рідким електролітом $LiPF_6$, і дослідження зазначеної системи у лабораторних елементах.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Одержання твердого електроліту LATP. Синтез частинок LATP проводили методом твердофазних реакцій. Як вихідні реагенти для синтезу використовували гідроксид літію $LiOH{\cdot}H_2O$, оксид алюмінію Al_2O_3, оксид титану TiO_2, дигідрофосфат амонію $NH_4H_2PO_4$ (всі реактиви «х. ч.»).

Суміш вихідних реагентів у стехіометричних співвідношеннях гомогенізували в планетарному млині «Retsch PM100» у середовищі етилового спирту впродовж 3 год. за швидкості обертання 300 об/хв і сушили до повного видалення розчинника. Після видалення розчинника продукт просіювали через сито та піддавали двостадійному термообробленню впродовж 3 годин (T_1=500 °C, T_2=850 °C) для формування кристалічної структури типу NASICON.

Створення композитного електроліту. Для одержання кераміки на основі частинок LATP до синтезованого порошку додавали 5 %-й водний розчин полівінілового спирту та пресували в таблетки (d=16 мм, p=80 МПа). Пресовані заготовки спікали за температури 1140 °C упродовж 2 год. Швидкість нагріву становила 5°C/хв. Після охолодження кераміку шліфували для покращення межі майбутнього контакту. На основі одержаної кераміки було створе-

но зразки композитного електроліту різної товщини (0,8 мм та 1,6 мм), які являли собою пористу кераміку LATP, просочену 1М розчину гексафторфосфату літію ($LiPF_6$) у суміші розчинників – етилкарбонат/діетилкарбонат/діетиленкарбонат у співвідношенні 1:1:1. Для дослідження електрохімічних властивостей одержаного композитного електроліту та встановлення потенційної можливості його використання у твердотільних акумуляторах було проведено тестування лабораторних елементів. Досліджували наступні лабораторні елементи:

- № 1 – елементи, побудовані на основі полімерного сепаратора «Celgard 2400» товщиною 25 мкм, просоченого рідким електролітом $LiPF_6$ (комірка порівняння);
- № 2 – елементи, побудовані на основі композитного електроліту LATP/$LiPF_6$ товщиною 0,8 мм;
- № 3 – елементи, побудовані на основі композитного електроліту LATP/$LiPF_6$ товщиною 1,6 мм.

Як катодний матеріал використовували комерційний зразок $LiNiCoMnO_2$ (Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide) (Ni:Co:Mn=5:2:3, в подальшому NMC 523), виготовленого компанією «MTI». Як анодний матеріал було використано металевий літій.

Катод комірки порівняння готували шляхом перемішування катодного матеріалу NMC 523 з розчином ПВДФ (полівініліденфторид) у N-метил-піролідоні, сажею та графітом за співвідношень 85:7:4:4 мас%. Отриману суспензію наносили на алюмінієвий струмовий колектор товщиною 20 мкм за допомогою аплікатора “Doctor Blade”. Для видалення органічного розчинника колектор із нанесеною масою спочатку нагрівали впродовж 30 хв за температури 100 °С. Катоди вальцювали для вирівнювання та ущільнення композиційного матеріалу. Електроди було виготовлено за допомогою просічки у вигляді диску діаметром 16 мм. Виготовлені електроди сушили за температури 120 °С упродовж 12 год.

У випадку комірок із композитним електролітом LATP/$LiPF_6$ суспензію наносили безпосередньо на керамічну матрицю та сушили за температури 120 °С упродовж 12 год. Ущільнити катодний матеріал у цьому випадку не було можливим.

Обладнання. Фазовий склад зразків встановлювали рентгенофазовим аналізом (РФА) на дифрактометрі «ДРОН-4-07» (Cu$K\alpha$-випромінення) в інтервалі 2θ = 10–60° із кроком зйомки 0,02° та експозицією 10с. 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 макетів літій-іонних акумуляторів (ЛІА) проводили за допомогою багатоканальних потенціостатів «ARBIN» («MITS Pro Software MSTAT 32», «Arbin Corporation», USA) і «VMP3» («Bio-Logic-Science Instruments», Франція). Для встановлення повторюваності одержаних результатів було досліджено серію з 3-х комірок, побудованих на основі композитного електроліту LATP/$LiPF_6$ товщиною 0,8 мм, та 3-х комірок, побудованих на основі композитного електроліту LATP/$LiPF_6$ товщиною 1,6 мм.

Згідно з результатами РФА (рис. 1), однофазний літій-алюміній-титан-фосфат утво-

рювався після термооброблення за 850 °С. Розраховані за даними РФА кристалографічні параметри показали, що синтезовані зразки характеризуються гексагональною структурою та належать до просторової групи $R\bar{3}c$ і мають параметри a = 8.503 Å та c = 20.787 Å, V = 1301.46 Å^3. З одержаних частинок у подальшому виготовляли керамічну матрицю композитного електроліту.

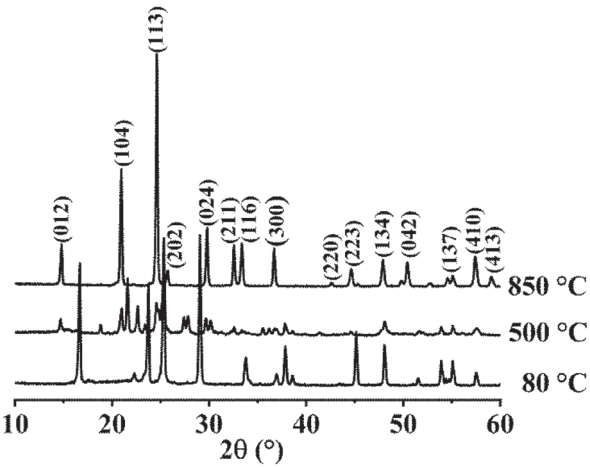

Рис. 1. Результати РФА частинок LATP, одержаних методом твердофазних реакцій, після термооброблення за різних температур

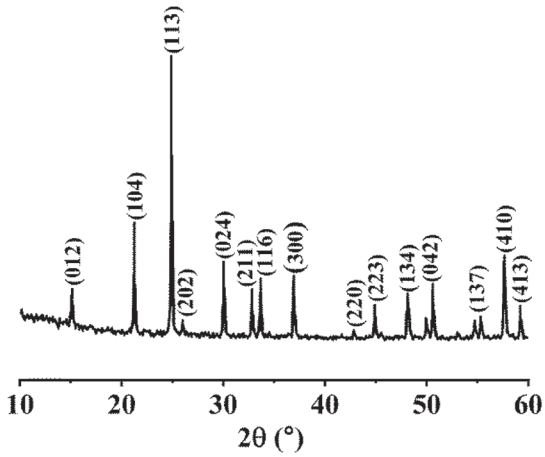

Рис. 2. Рентгенограма кераміки, отриманої на основі частинок LATP за температури спікання 1140 °С

На рис. 2 представлено рентгенограму кераміки, отриманої на основі частинок LATP зі структурою NASICON після спікання за температури 1140 °С. Згідно з результатами РФА, кераміка є однофазною.

На рис. 3 представлено мікрофотографію поверхні кераміки на основі частинок LATP зі структурою NASICON.

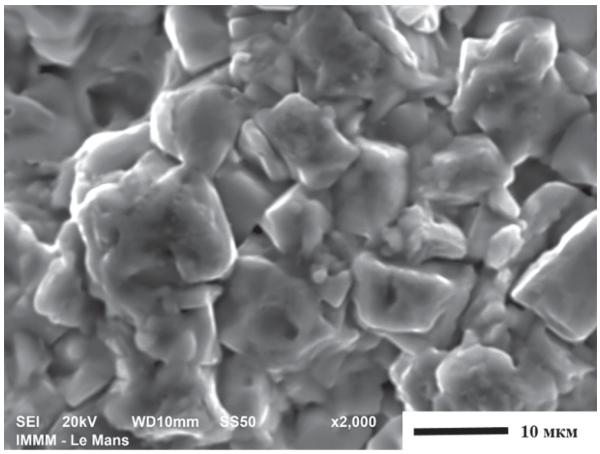

Рис. 3. Мікрофотографія поверхні кераміки, отриманої на основі частинок LATP за температури спікання 1140 °С

Керамічні зразки, пористість яких становила 12%, були просочені рідким електролітом – 1М розчину $LiPF_6$ у суміші етиленкарбонату та диметилкарбонату (1:1). Для визначення характеристик одержаного композитного електроліту було проведено електрохімічні дослідження. Схематичне зображення лабораторних макетів ЛІА, які було використано для дослідження, наведено на рис. 4. За контакту металевого літію з NASICON відбувається часткове відновлення титану з формуванням 3-х можливих продуктів, а саме Ti_2O_3, TiO та металевого Ti [27]. На рис. 5 наведено схему відновлення діоксиду титану за контакту з металевим літієм, базуючись на вільній енергії Гібб-

са [28]. Реакція літію та титану з утворенням Ti_2O_3 та Li_2O демонструє найбільш негативну вільну енергію Гіббса за всі три стадії відновлення (-108,1 кДж/моль (Ti)). У результаті другої реакції, яка характеризується значенням енергії Гіббса -76,9 кДж/моль (Ti), утворюється TiO і оксид літію. Подальше відновлення призводить до отримання металевого титану (та оксиду літію) з вільною енергією Гіббса -47,9 кДж/моль (Ti). Сума всіх вільних енергій Гіббса для проміжних реакцій дорівнює вільній енергії Гіббса для реакції оксиду титану з металевим літієм, продуктами якої є оксид літію та металевий титан. Усі етапи демонструють негативну вільну енергію Гіббса і, отже, можуть відбуватися спонтанно – залежно від кінетичних властивостей реагуючої системи. Тому в досліджуваних макетах ЛІА з композитним електролітом було використано полімерний сепаратор «Celgard 2400» для усунення контакту металевого літію з LATP.

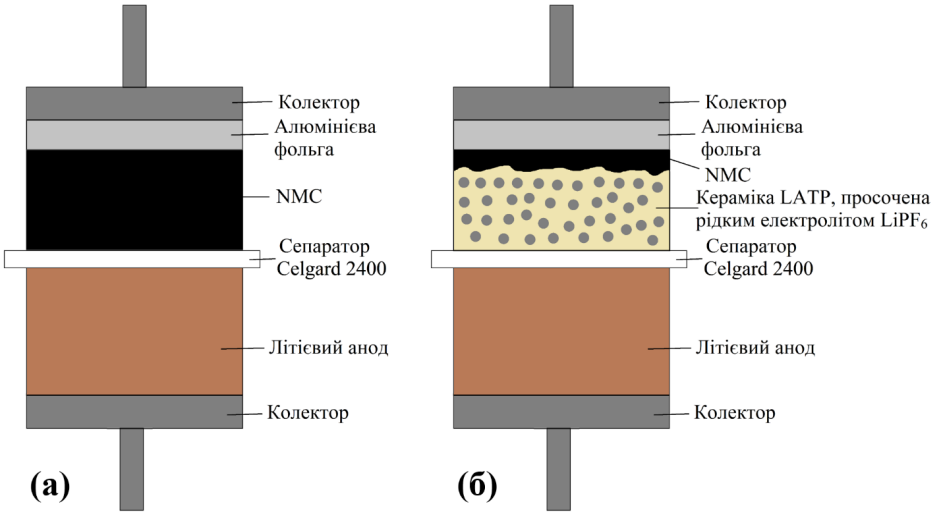

Рис. 4. Схематичне зображення лабораторних елементів: а – комірка порівняння; б – комірки для дослідження композитного електроліту

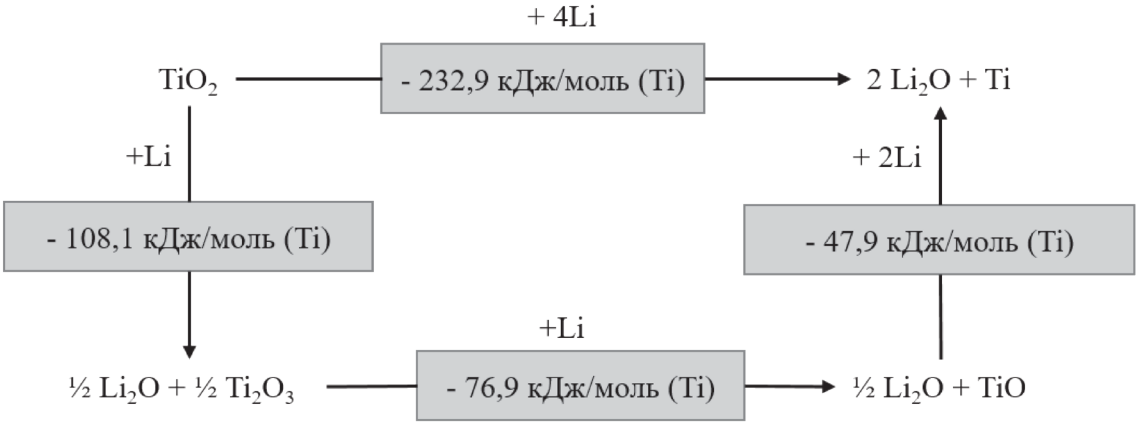

Рис. 5 Схема відновлення діоксиду титану за контакту з металевим літієм з утворенням трьох різних продуктів: Ti_2O_3, TiO та металевого Ti

Криві заряду/розряду елементів із рідким та композитним електролітом у діапазоні напруг 2.7–4.2 V та за густини струму заряд-розряду C/5 показано на рис. 6. Катодний матеріал в елементі з рідким електролітом (№ 1) має розрядну ємність 145,6 мАгод/г, що дещо вище, ніж в елементах, побудованих на основі композитного електроліту (№ 2 та № 3). Розрядна ємність катодного матеріалу залежить від товщини керамічної матриці в елементі та становить 140,5 мАгод/г та 138,21 мАгод/г відповідно для елементів № 2 та № 3. Для встановлення причини зменшення ємності катодного матеріалу було проведено імпедансометричні дослідження.

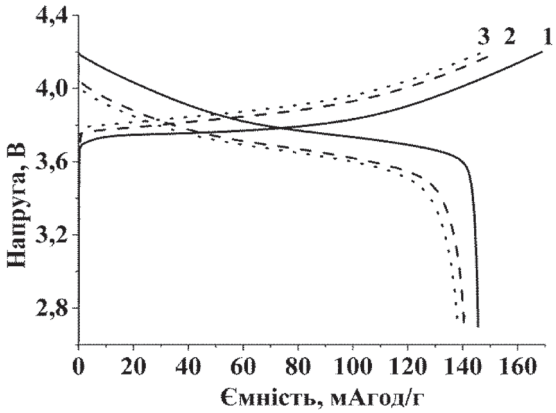

Рис. 6. Криві заряду/розряду лабораторних елементів за циклювання густиною струму C/5: 1 – комірка порівняння (№ 1); 2 – елементи, побудовані на основі композитного електроліту LATP/$LiPF_6$ товщиною 0,8 мм (№ 2); 3 – елементи, побудовані на основі композитного електроліту LATP/$LiPF_6$ товщиною 1,6 мм (№ 3)

На рис. 7 наведено спектри імпедансспектроскопії для комірки порівняння (№ 1) і комірки з композитним електролітом LATP/$LiPF_6$ товщиною 1,6 мм (№ 3). Криві Найквіста добре описують схемою з рис. 8, а результати моделювання наведено в таблиці 1. Аналізуючи результати моделювання, встановлено, що опір електроліту R1 більший у елементі з рідким електролітом і полімерним сепаратором. Елементи з композитним електролітом LATP/$LiPF_6$ мають менший опір R1 навіть у випадку їхньої значної товщини (1,6 мм проти 25 мкм полімерного сепаратора). Це, ймовірно, пов'язано з високою пористістю керамічного електроліту та меншим перехідним опором на межі електроліт/катод. Враховуючи високу активність літію, можна стверджувати, що коло (R3, Q3) моделює утворення пасиваційної плівки на літієвому електроді. У елементах обох типів значення R3, Q3 близькі, що свідчить про ідентичність пасиваційної плівки на літієвому електроді. Проте за близьких значень елементів постійної фази (Q3) в елементі з композитним електролітом фіксують зменшення опору R3. Комп'ютерне моделювання для ланки (R2, Q1, W2) показало, що величина Q1 відрізняється для комірки з рідким та композитним електролітом. Відомо, що елемент постійної фази (Q) відображає структурні властивості електродів. Значні об'ємні зміни в катоді комірки з композитним електролітом LATP/$LiPF_6$ насамперед пов'язані з методом нанесення катодного матеріалу на керамічну матрицю. При використанні пористої кераміки для виготовлення композитного електроліту катод не можна було ущільнити, як це було зроблено для комірки з рідким електролітом. Враховуючи це, а також результати моделювання, можна з достатньою впевненістю стверджувати, що збільшення внутрішнього опору елементів із композитним електролітом LATP/$LiPF_6$ насамперед пов'язано з недостатнім ущільненням катоду на поверхні керамічного електроліту.

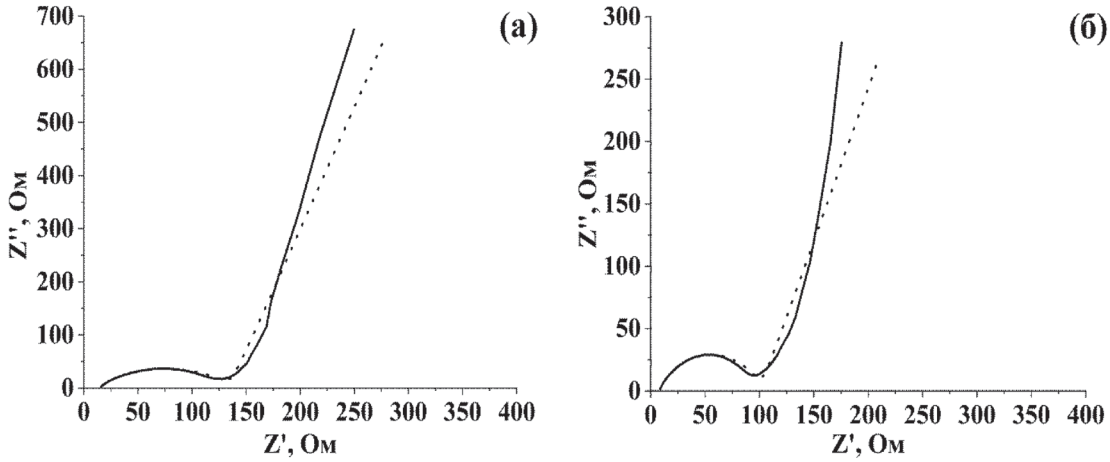

Рис. 7. Діаграми Найквіста для лабораторних елементів: а – елемент, побудований з використанням полімерного сепаратора (№ 1); б – елемент, побудований з використанням композитного електроліту LATP/$LiPF_6$ товщиною 1,6 мм (№ 3). Точками позначено спектр, розрахований на основі моделі з рис. 8.

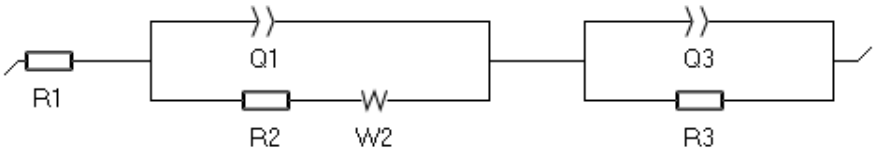

Рис. 8. Еквівалентна схема, яку використовували при моделюванні спектрів імпедансу

Таблиця 1.

Значення параметрів еквівалентної схеми на рис. 8

	R1, Ом·см^2	Q3		R3, Ом·см^2	Q1		R2, Ом·см^2	W2, Ом$^{-1}$см$^{-2}$
		Y_0, Ом$^{-1}$см$^{-2}$	n		Y_0, Ом$^{-1}$см$^{-2}$	n		
Комірка порівняння	14.4	$24.19\cdot10^{-6}$	0.683	121.1	$2.25\cdot10^{-3}$	0.86	$30.6\cdot10^{-6}$	$2.9\cdot10^{-3}$
Елемент №3	7.8	$24.54\cdot10^{-6}$	0.701	93.6	$4.97\cdot10^{-3}$	0.75	$6.3\cdot10^{-12}$	$2.6\cdot10^{-3}$

Стабільність електричних характеристик елементів при циклюванні є одним із ключових показників. На рис. 9 представлено криві циклювання для комірки порівняння та для елементів із композитним електролітом LATP/$LiPF_6$. Встановлено, що початкова ємність комірки порівняння вища, ніж у елементів із композитним електролітом LATP/$LiPF_6$. Проте характеристики елементів із композитним електролітом LATP/$LiPF_6$ є більш стабільними за тривалого циклювання. Спадання ємності елементів за тривалого циклювання насамперед пов’язано з поганою цикльованістю

літієвого електрода [29] та формуванням дендритів на поверхні літію. Слід заначити, що композитний електроліт дозволяє усунути проблему проникнення дендритів літію до катода та виникнення короткого замикання в ЛІА.

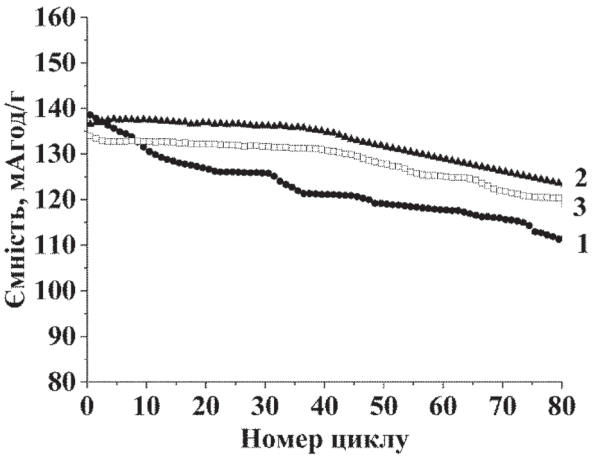

Рис. 9. Зміна питомої розрядної ємності катодного матеріалу лабораторних елементів за циклювання густиною струму C/5: 1 – комірка порівняння (№ 1); 2 – елемент, побудований на основі композитного електроліту LATP/$LiPF_6$ товщиною 0,8 мм (№ 2); 3 – елемент, побудований на основі композитного електроліту LATP/$LiPF_6$ товщиною 1,6 мм (№ 3).

ВИСНОВОК. У роботі показано принципову можливість створення літій-іонних акумуляторів із композитним електролітом на основі пористої керамічної матриці LATP, просоченої 1М розчину $LiPF_6$ у суміші етиленкарбонату та диметилкарбонату (1:1). Питома ємність катодного матеріалу в елементах із композитним електролітом становить 140,5 та 138,2 мАгод/г, що не набагато менше за відповідне значення для комірок із рідким електролітом (145,6 мАгод/г). Зменшення ємності катодного матеріалу в елементах із композитним електролітом (№ 2 та № 3) пов'язано насамперед зі зростанням внутрішнього опору комірки внаслідок відсутності ущільнення катодного матеріалу при нанесенні суспензії на керамічну матрицю. Встановлено, що прототипи літій-іонних акумуляторів із композитним електролітом (№ 2 та № 3) демонструють вищу стабільність ємнісних характеристики за тривалого циклювання. Також запропонований композитний електроліт дозволяє вирішити проблеми літій-іонних акумуляторів, що пов'язані з витоком електроліту (рідкий електроліт іммобілізований винятково в порах кераміки) та пожежонебезпечність, насамперед нівелюванням утворення дендритів літію в міжелектродному просторі.

ПОДЯКА. Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України наукового проекту 0120U100301.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ LATP/LIPF$_6$ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

И. В. Лисовський[1]*, С. А. Солопан[1], А. Г. Белоус[1], В. Г. Хоменко[2], В. З. Барсуков[2]

[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*

Низкий уровень безопасности всегда был слабым место литий-ионных аккумуляторов с полимерным сепаратором, пропитанным жидким электролитом. В данной работе показана возможность использования композитного электролита, состоящий из пористой керамической матрицы литий-алюминий-титан фосфата ($Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$), пропитанной жидким электролитом на основе $LiPF_6$. Лабораторные элементы, построенные с использованием композитного электролита, продемонстрировали высокую стабильность при длительном разряд/зарядном циклировании при незначительном падении начальной емкости по сравнению с лабораторными элементами с жидким электролитом.

Ключевые слова: NASICON, метод твердофазных реакций, композитный электролит, твердотельные аккумуляторы.

DEVELOPMENT AND RESEARCH OF COMPOSITE ELECTROLYTE BASED ON LATP/LIPF$_6$ SYSTEM FOR LITHIUM BATTERIES

I. V. Lisovskyi[1]*, S. A. Solopan[1], A. G. Belous[1], V. G. Khomenko[2], V. Z. Barsukov[2]

[1] V. I.Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, NAS of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv 03142, Ukraine

[2] Kyiv National University of Technologies and Design (KNUTD), 2 Nemyrovycha-Danchenka Street, Kyiv 01011, Ukraine

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

Electrochemical power sources (EPSs) have been an integral part of every modern person's life for a long time. Lithium-ion batteries (LIB) are the most common among the modern EPSs. They are widely used in the various electronic devices such as smartphones, cameras, laptops, electric vehicles etc. LIBs are considered to be the best power sources for mass use due to their high energy density. However, the low level of safety has always been a weakness of the conventional lithium-ion batteries with a polymer separator impregnated with a liquid electrolyte.

The paper shows the fundamental possibility to develop the lithium-ion batteries with a composite electrolyte based on a porous ceramic matrix LATP, impregnated with 1M solution of $LiPF_6$ in a mixture of ethylene carbonate and dimethyl carbonate (1:1). Two samples of composite electrolyte of different thickness (0.8 mm and 1.6 mm) were produced. The specific capacity of the cathode material in the elements with a composite

electrolyte equals 140.5 and 138.2 mAh/g, which is not significantly less than the corresponding value for the cells with a liquid electrolyte (145.6 mAh/g). The decrease in the capacity of the cathode material in the elements with a composite electrolyte is primarily connected with the non-optimal thickness of the ceramic electrolyte and, accordingly, with the increase in the internal resistance of the cell. It is established that prototypes of lithium-ion batteries with a composite electrolyte show higher stability of capacitive characteristics during long cycling. Also, the proposed composite electrolyte allows solving the problems of lithium-ion batteries associated with electrolyte leakage (liquid electrolyte is immobilized only in the pores of ceramics) and fire hazard, primarily by levelling the formation of lithium dendrites in the interelectrode space.

Further research will be aimed at the reducing the thickness of the ceramic electrolyte and developing a process for applying a protective layer to eliminate the recovery of LATP with lithium metal.

Keywords: NASICON, solid-state reaction method, composite electrolyte, solid-state battery.

ЛІТЕРАТУРА

1. *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.
2. *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.
3. *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.
4. *Besenhard J. O., Winter M.* Insertion reactions in advanced electrochemical energy storage // Pure Appl. Chem. – 1998. – **70**, № 3. – P. 603–608.
5. *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.
6. *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.
7. *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.
8. *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.
9. *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.
10. *Janek J., Zeier W. G.* A solid future for battery development // Nat. Energy. – 2016. – **1**, № 9. – P. 1–4.
11. *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.
12. *Kobayashi Y., Miyashiro H., Takei K. et al.* 5 V class all-solid-state composite lithium battery with Li_3PO_4 coated $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ // J. Electrochem. Soc. – 2003. – **150**, № 12. – P. A1577.
13. *Li J., Ma C., Chi M. et al.* Solid electrolyte: the key for high-voltage lithium batteries // Adv. Energy Mater. – 2015. – **5**, № 4. – pp. 1401–1408.
14. *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.
15. *Hameer S., van Niekerk J. L.* A review of large-scale electrical energy storage // International journal of energy research. – 2015. – **39**, № 9. – P. 1179–1195.
16. *Manthiram A., Yu X., Wang S.* Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes // Nat. Rev. Mater. – 2017. – **2**, № 4. – P. 1–16.
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 $Li_7P_3S_{11}$ 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. C hem. 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. 572–579.
23. *Белоус А. Г., Кобылянская С. Д.* Оксидные литий-проводящие твердые электролиты. – К.: Наук. думка, 2018.
24. *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.
25. *Kim D. H., Kim M. Y., Yang S. H. et al.* Fabrication and electrochemical characteristics of NCM-based all-solid lithium batteries using nano-grade garnet Al-LLZO powder // J. Ind. Eng. Chem. – 2019. – **71**. – P. 445–451.
26. *Liang X., Han D., Wang Y. et al.* Preparation and performance study of a PVDF–LATP ceramic composite polymer electrolyte membrane for solid-state batteries // RSC Adv. – 2018. – **8**, № 71. – P. 40498–40504.
27. *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.

28. *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.
29. *Kang I. S., Lee Y.-S., Kim D.-W.* Improved cycling stability of lithium electrodes in rechargeable lithium batteries // J. Electrochem. Soc. – 2013. – **161**, № 1. – P. A53.

REFERENCES

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. Besenhard J.O., Winter M. Insertion reactions in advanced electrochemical energy storage. *Pure Appl.Chem.* 1998. **70** (3): 603.
5. Winter M., Besenhard J.O., Spahr M.E., Novak P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Adv. Mater.* 1998. **10** (10): 725.
6. 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
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Janek J., Zeier W.G. A solid future for battery development. *Energy*. 2016. **500** (400): 300.
11. 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.
12. 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 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$. *J. Electrochem. Soc.* 2003. **150** (12): A1577.
13. 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.
14. 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.

15. Hameer S., van Niekerk J.L. A review of large-scale electrical energy storage. *Int. J. Energy Res.* 2015. **39** (9): 1179.
16. Manthiram A., Yu X., Wang S. Lithium Battery Chemistries Enabled by Solid-State Electrolytes. *Nat. Rev. Mater.* 2017. **2** (4): 1.
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 transferkinetics between a lithium metal anode and highly crystalline $Li_7P_3S_{11}$ 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. Belous A.G., Kobylianska S.D. Lithium conducting solid oxide electrolytes. (Kyiv: Naukova dumka, 2018)
24. 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.
25. Kim D. H., Kim M. Y., Yang S. H., Ryu H. M., Jung H. Y., Ban H. J., Park J. S., Lim J.S., Kim H. S. Fabrication and electrochemical characteristics of NCM-based all-solid lithium batteries using nano-grade garnet Al-LLZO powder. *J. Ind. Eng. Chem.* 2019. **71**: 445.
26. Liang X., Han D., Wang Y., Lan L., Mao J. Preparation and performance study of a PVDF–LATP ceramic composite polymer electrolyte membrane for solid-state batteries. *RSC Adv.* 2018. **8** (71): 40498.
27. 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.
28. 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.
29. Kang I. S., Lee Y.-S., Kim D.-W. Improved Cycling Stability of Lithium Electrodes in Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2013. **161** (1): A53.

Стаття надійшла 28.09.2020