

РОЗРОБЛЕННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ ПІДВИЩЕНОЮ СТАБІЛЬНІСТЮ ДЛЯ ЕНЕРГОГЕНЕРУЮЧИХ ТА ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧИХ СИСТЕМ

П. В. Торчинюк*, І. В. Лісовський, А. Г. Білоус

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

* e-mail: pasha.torchyniuk@gmail.com

Розроблено методики створення двох типів композиційних матеріалів: органо-неорганічних перовськітів шляхом нанесення оптично прозорих полімерів на поверхню органо-неорганічного перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ та літій-провідних оксидів – модифікації поверхні комерційних катодних матеріалів типу $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2/\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ наночастинками оксидного літій-провідного матеріалу $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. Показано, що залежно від типу полімеру відбувається деградація перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ через утворення різної кількості додаткових кристалічних фаз. Під впливом вологи та кисню протягом 500 днів плівки перовськіт/полімер: PVB, СОС та PVDC деградують лише на 1,55%, 1,65% та 3,5% відповідно, що у 65, 60 та 29 разів менше, ніж для чистого перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Виявлено залежність електрохімічних характеристик катодних матеріалів від методу нанесення захисного покриття (механічне нанесення і золь-гель-метод). Встановлено, що для композиційних катодних матеріалів на основі НМС 111 падіння ємності впродовж 80 циклів заряд/розрядного циклування зменшується на 10–14% порівняно з вихідним НМС 111. Водночас придатність катодного матеріалу НМС 111_м (Т) до швидкого заряд/розрядного процесу є на 4–6% вищою, ніж у вихідного катодного матеріалу.

Ключові слова: сонячні елементи, органо-неорганічний перовськіт, літій-іонні акумулятори, катодні матеріали, стабільність характеристик.

ВСТУП. В останні роки проблема енергозабезпечення стала однією з найбільш актуальних у світі. Враховуючи невинне збільшення кількості населення на планеті, для підтримання нинішнього рівня життя

країни в усьому світі повинні збільшити виробництво енергії у декілька разів. Використання вуглеводнів, вугілля та інших видів викопного палива для отримання енергії призводить до значних викидів

вуглекислого газу в атмосферу, що зумовлює зростання парникового ефекту. Загострення енергетичних і екологічних проблем зумовлює все більший інтерес до пошуку економічно ефективних і екологічно безпечних джерел відновлювальної енергії. Однак розвиток альтернативної енергетики неможливий без розроблення енергогенеруючих та енергоакумулюючих систем.

Нещодавно органо-неорганічні перовськіти привернули увагу наукової спільноти завдяки високій ефективності перетворення сонячної енергії [1]. Ці сполуки мають кілька ключових властивостей, що роблять їх перспективним для використання в фотоелектричних технологіях. Основною перевагою органо-неорганічних перовскітів є висока ефективність перетворення сонячної енергії за порівняно низьких витрат на виробництво. Це дозволяє знижувати собівартість сонячних панелей, що робить ці матеріали привабливими для комерційного використання. Протягом десятиліття ефективність перетворення сонячної енергії елементами на основі органо-неорганічного перовскіту зросла до 25,2% [2]. Досягнути цього ефекту вдалося завдяки вдосконаленню конструкцій сонячних елементів [3, 4], додаванню нових провідних шарів (n- і p-типу), покращенню якості плівки перовскіту.

Органо-неорганічні перовськіти характеризуються низькою швидкістю рекомбінації носіїв заряду, що сприяє більш ефективному переносу електронів і дірок, високою рухливістю носіїв заряду [5] та великою довжиною дифузії [6], що забезпечує їхню ефективність у фотоелектричних пристроях. Завдяки прямозонній структурі, яка дозволяє ефективно поглинати світло,

особливо в видимій і ультрафіолетовій частинах спектра, перовскітам притаманний високий коефіцієнт оптичного поглинання. Враховуючи вищезазначені переваги, органо-неорганічні перовскіти є перспективними матеріалами для використання в сонячних елементах, оскільки вони здатні вбирати більшу кількість сонячної енергії. Унікальна кристалічна структура органо-неорганічних перовскітів дозволяє змінювати їхні електронні властивості шляхом варіювання складу матеріалу (зміна типу органічних молекул або неорганічних катіонів, аніонів), що відкриває нові можливості для оптимізації різних типів фотоелектричних пристроїв, а також для інших застосувань, таких як світлодіоди, лазери. Для органо-неорганічних перовскітів характерна структурна деградація при впливі зовнішніх чинників (вологи, температури, ультрафіолетового випромінювання тощо) [7–10]. Незважаючи на унікальність їхніх характеристик, питання стабільності, довговічності та екологічної безпеки цих матеріалів залишаються важливими аспектами, які потребують подальших досліджень.

Оскільки енергію від альтернативних джерел неможливо отримувати цілодобово, постає завдання її накопичення та зберігання. Найбільш ефективними пристроями для вирішення цих завдань на сьогодні є літій-іонні акумулятори (ЛІА). Перспективним типом катодних матеріалів для ЛІА, завдяки високій питомій ємності та потенційно високій щільності енергії, вважають шаруваті оксиди $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA) та $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) ($x + y + z = 1$) [11]. Однак характеристики катодних матеріалів цього типу істотно погіршуються в

процесі заряд/розрядного циклування через міжфазну реакцію між матеріалом катода та рідким електролітом, що призводить до переходу Co^{3+} у Co^{4+} та руйнування структури NMC/NCA через розупорядкування іонів Li^+ та Ni^{2+} у кристалічній ґратці. Шляхом вирішення цієї проблеми є створення композиційних матеріалів за рахунок модифікації поверхні катодних матеріалів тонким шаром захисного покриття, що запобігає прямому контакту катодного матеріалу з електролітом та пригнічує паразитичні побічні процеси. Зазвичай для створення захисного покриття на поверхні частинок катодних матеріалів використовують хімічно стійкі (в контакті з електролітом) та електрохімічно інертні матеріали (такі як FePO_4 , Al_2O_3 , AlPO_4 та ін.). Однак це погіршує швидкісні характеристики катодних матеріалів, оскільки такі захисні покриття характеризуються низькою електронною провідністю та низьким коефіцієнтом дифузії іонів літію. Використання матеріалів із високою іонною провідністю для створення захисного шару може збільшити швидкість заряду акумулятора, оскільки ключовим етапом, що обмежує швидкість міграції Li^+ під час заряду/розряду, є дифузія Li^+ від однієї частинки до іншої всередині активного матеріалу [13]. Перспективним матеріалом для створення захисного шару є сполуки літій, алюміній титанфосфатів, загальна хімічна формула яких має вигляд $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) зі структурою NASICON. Ці матеріали стійкі до дії води та повітря, володіють високою іонною провідністю ($\sim 10^{-4}$ См/см за кімнатною температурою), мають широке вікно електрохімічної стабільності [14].

Метою цієї роботи є розроблення ком-

позиційних матеріалів двох типів: органо-неорганічних перовськітів $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ і шаруватих оксидів $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA) / $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) та дослідження їхніх фізико-хімічних властивостей.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.

Матеріали. Для синтезу органо-неорганічних перовськітів як вихідні реагенти використовували йодид свинцю (PbI_2) і метиламоній йодид ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$). Як розчинник використовували зневоднений диметилсульфоксид (DMSO, х.ч.). Для отримання плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ вихідні реагенти PbI_2 та $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ у співвідношенні 1: 2 розчиняли у DMSO та перемішували при 70 °C упродовж 1 години. Формування кристалічних плівок $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ проводили в сухому боксі. Попередньо отриманий прозорий розчин наносили на очищені підкладки зі скла методом spin-coating зі швидкістю 1200 об/хв протягом 30 с. Термічне оброблення плівок проводили на попередньо нагрітій до 190 °C плитці протягом 15 хв.

Для синтезу літій-провідних матеріалів $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ золь-гель-методом як вихідні реагенти використовували карбонат літію Li_2CO_3 (х.ч.), водний розчин нітрату алюмінію $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (х.ч.), діацетилацетонат діізопропілат титану (IV) $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Ti}$ (ос.ч.), 85%-ву ортофосфорну кислоту H_3PO_4 (х.ч.), 65%-ву азотну кислоту HNO_3 (ос.ч.), 25%-й водний розчин аміаку NH_4OH (х.ч.), лимонну кислоту (CA) (х.ч.) та етиленгліколь (EG) (х.ч.). Методику синтезу детально описано у роботі [15]. Як катодні матеріали використовували комерційні зразки $\text{LiNi}_{0.84}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ (NCA), $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC 811) та $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ (NMC 111) виробництва MTI Co.

Отримання композиційних органо-неорганічних та літій-провідних катодних матеріалів. Створення композиційних органо-неорганічних матеріалів відбувалося шляхом нанесення розчину полімеру (полівінілбутираль PVB, полівініліденхлорид PVDC, циклоолефін кополімер COC) із концентрацією полімеру 5 мас. % у хлороформі на плівку перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ методом spin-coating із подальшим термообробленням при 85 °C упродовж 15 хвилин.

Створення композиційних літій-провідних матеріалів відбувалося шляхом формування захисного шару LATP на поверхні частинок катодних матеріалів за допомогою двох методів – механічного змішування заздалегідь синтезованих наночастинок LATP із частинками катодного матеріалу та введенням частинок катодних матеріалів у реакційну ємність під час синтезу LATP золь-гель-методом. У роботі одержано та досліджено наступні групи катодних матеріалів: без захисного шару LATP (вихідні); із захисним шаром LATP, нанесеним механічним методом (надалі позначаються $\text{NMC}_m(\text{T})/\text{NCA}_m(\text{T})$); із захисним шаром LATP, нанесеним золь-гель-технологією ($\text{NMC}_{\text{sol-gel}}/\text{NCA}_{\text{sol-gel}}$). Катодну масу було виготовлено шляхом змішування вихідних та модифікованих зразків NMC із сажею та графітом за співвідношень 85: 7: 4: 4 мас. % у розчині полівініліденфториду (ПВДФ) у N-метил-піролідоні. Графіт SFG-6L та сажу C65 було отримано від компанії Timcal, Швейцарія. Суспензію наносили на алюмінієвий струмовий колектор товщиною 20 мкм за допомогою аплікатора DoctorBlade. Для видалення органічного розчинника колектор із нанесеною катодною масою сушили впродовж 30 хвилин за

температури 100 °C. Електрод прокатували через валки для ущільнення катодного матеріалу. Електроди вирізали у вигляді дисків діаметром 16 мм та додатково сушили за температури 120 °C упродовж 12 год у вакуумі. Літійовий електрод було виготовлено у рукавичному боксі фірми MBraun (США), заповненому аргоном. Вміст парів води та молекулярного кисню у боксі не перевищував 5 мг/кг. Аноди було вирізано у вигляді дисків діаметром 16 мм із літійової стрічки товщиною 0,4 мм. Експериментальні зразки ЛІА було побудовано з використанням корпусних деталей первинних елементів монетної конструкції CR 2016. У корпусі елемента розміщували просочений електrolітом (1 М розчином LiPF_6 у суміші розчинників – етиленкарбонат / диметилкарбонат / диетилкарбонат у співвідношенні 1 : 1 : 1), сепаратор Celgard 2400 товщиною 25 мкм.

Обладнання. Фазовий склад зразків встановлено рентгенографічним методом за дифрактограмами порошків, знятих на установці «ДРОН-4-07» ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання і Ni фільтр) в інтервалі $2\theta = 5\text{--}50^\circ$ із кроком зйомки $0,04^\circ$ та експозицією 4 с для органо-неорганічних перовскітів та в інтервалі $2\theta = 10\text{--}70^\circ$ із кроком зйомки $0,02^\circ$ та експозицією 10 с – для літій-провідних матеріалів.

Вимірювання заряду/розряду лабораторних напівелементів проводили за допомогою багатоканальних потенціостатів ARBIN (MITSPROSoftwareMSTAT 32, Arbin-Corporation, USA) і VMP3 (Bio-Logic-ScienceInstruments, Франція). Для встановлення повторюваності одержаних результатів було досліджено серії з 3-х комірок з однаковим складом електродного матеріалу.

Властивості композиційних плівок на основі органо-неорганічного перовськіту та полімерів. Для створення композиційних органо-неорганічних матеріалів використовували плівки перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, на які наносили шар полімерів різних типів: нечутливий до вологи (полівінілбутираль PVB), нечутливий до кисню (циклоолефін кополімер COC), чутливий до вологи та кис-

ню (полівінілденхлорид PVDC). Для створених композиційних матеріалів та плівки перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ проводили дослідження стійкості до дії вологи та кисню (при освітленні). Стійкість отриманих плівок визначали за вмістом додаткових кристалічних фаз, що утворюються при деградації плівок під впливом вологи та кисню (при освітленні) протягом 500 днів (рис. 1).

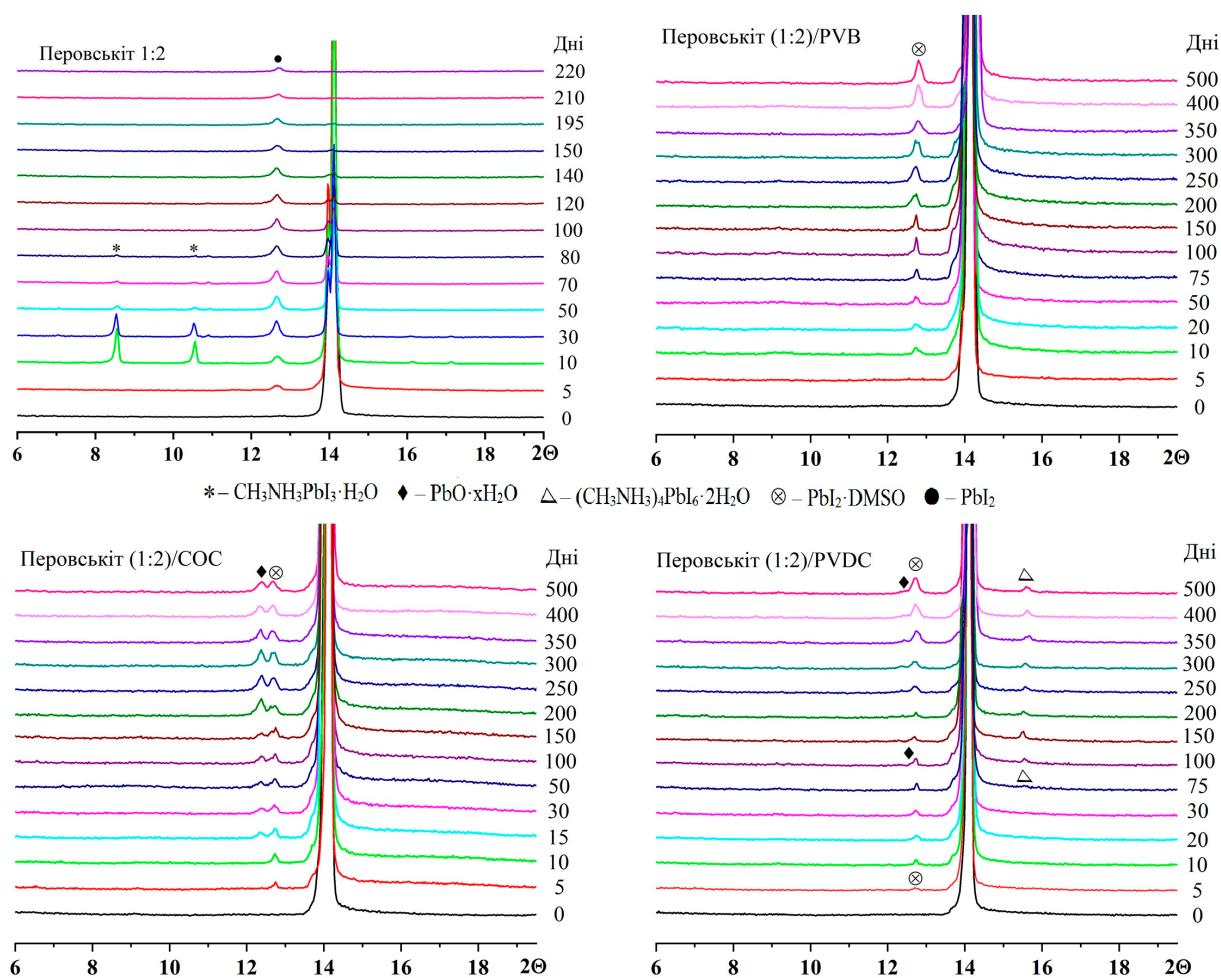


Рис. 1. Рентгенограми плівок перовськіту, отриманих при співвідношенні вихідних реагентів PbI_2 : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ –1:2 у розчиннику DMSO, та композиційних плівок перовськіт/полімер: PVB, COC, PVDC.

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of perovskite films obtained at a ratio of initial reagents PbI_2 : $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ –1:2 in DMSO solvent, and perovskite/polymer composite films: PVB, COC, PVDC.

На рис.1 показано, що плівка перовськіту (1: 2) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ при впливі вологи та кисню розкладається на $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ та PbI_2 . Водночас композиційні плівки деградують значно повільніше, ніж плівка перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Для плівок перовскіт (1:2)/PVB спостерігається деградація з утворенням $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$. Для плівок перовскіт (1:2)/COC додатковими фазами, які утворюються при деградації під дією вологи та кисню, є $\text{PbO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ та $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$. При використанні полімеру PVDC деградація перовськіту (1: 2) відбувається через утворення трьох додаткових фаз: $\text{PbO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{PbI}_2 \cdot \text{DMSO}$ та $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_4\text{PbI}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Встановлено, що плівка органо-неорганічного перовськіту повністю розкладається (на 100%) протягом 220 днів під впливом зовнішніх чинників (рис.1). Водночас плівки перовскіт/PVB, перовскіт/COC, перовскіт/PVDC деградують протягом 220 днів під впливом вологи та кисню лише на 0,68%, 1,1% та 1,15% відповідно (рис. 2). Використання PVDC, COC, PVB сприяло підвищенню стійкості плівок до дії вологи та кисню (при освітленні) протягом 220 днів у 87, 91 та 147 разів відповідно. Впродовж наступних 280 днів під дією вологи та кисню композиційні плівки перовскіт/PVB, перовскіт/COC, перовскіт/PVDC руйнуються на 0,87%, 0,55% та 2,35%.

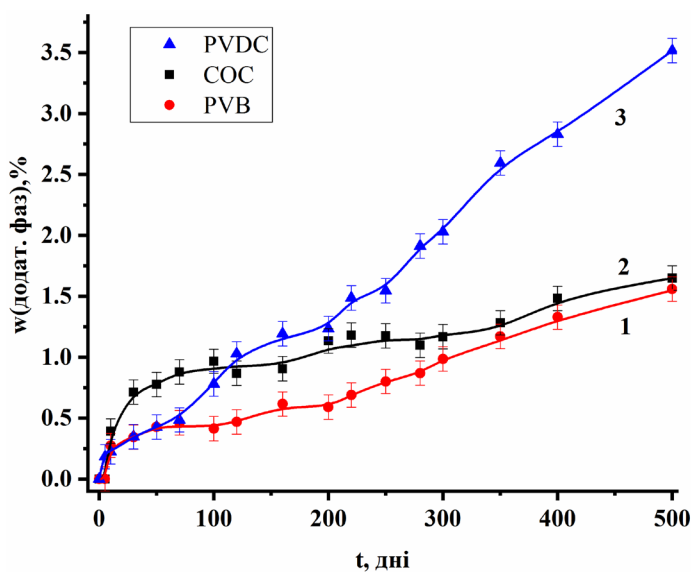


Рис. 2. Вміст додаткових фаз під час деградації композиційних перовскіт/полімерних плівок: 1 – PVB, 2 – COC, 3 – PVDC, залежно від часу впливу вологи та кисню (при освітленні)

Fig. 2. The content of additional phases during the degradation of composite perovskites/polymer films: 1 – PVB, 2 – COC, 3 – PVDC, depending on the time of exposure to moisture and oxygen (under illumination).

На основі отриманих значень можна стверджувати, що на 500-й день досліджень використання полімерів PVDC, COC, PVB для створення композиційних органо-неорганічних матеріалів дозволило підвищити стійкість плівок до дії вологи та кисню (при освітленні) у 29, 60 та 65 разів відповідно. Таким чином, композиційні плівки

перовскіт/PVB, перовскіт/COC та перовскіт/PVDC є значно стійкішими, ніж плівка органо-неорганічного перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Властивості композиційних катодних матеріалів на основі NCA / NMC та LATP. Проведено рентгенофазовий аналіз серії вихідних катодних матеріалів типу NCA /

NMC та композиційних катодних матеріалів з захисним шаром LATP (1 мас. %), нанесених за допомогою методів механічного змішування та золь-гель. Результати РФА представлено на рис. 3. Як видно з рисунку, рентгенограми всіх зразків відповідають гексагональній шаруватій структурі типу α -NaFeO₂ з просторовою групою R-3m, що підтверджується розщепленням піків (006)/(012). На рентгенограмах катодних матеріалів із захисним шаром LATP не спостерігаємо піки ромбоєдричної структури NASICON, що пов'язано з низьким вмістом LATP у досліджуваних системах.

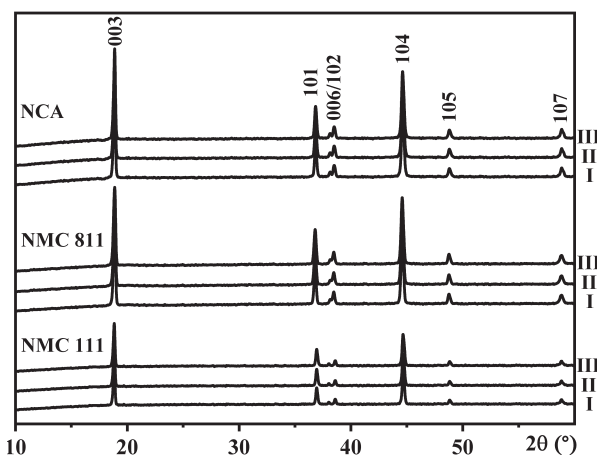


Рис. 3. Рентгенограми вихідних та модифікованих катодних матеріалів типу NCA/NMC. Римськими цифрами відмічено наявність захисного покриття LATP та метод його нанесення: I – вихідні катодні матеріали; II – NCA/NMC_m(T); III – NCA/NMC_{sol-gel}.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of initial and modified cathode materials of the NCA/NMC type. Roman numerals indicate the presence of LATP protective coating and the method of its application: I – initial cathode materials; II – NCA/NMC_m(T); III – NCA/NMC_{sol-gel}.

Для електрохімічних комірок із катодами, виготовленими із вихідних та композиційних катодних матеріалів (NMC/NCA_m(T) та NMC/NCA_{sol-gel}), проведено гальваностатичне заряд-розрядне циклування в діапазоні напруг 2,4–4,2 В за густини струму 0,2 С. Результати наведено на рис. 4.

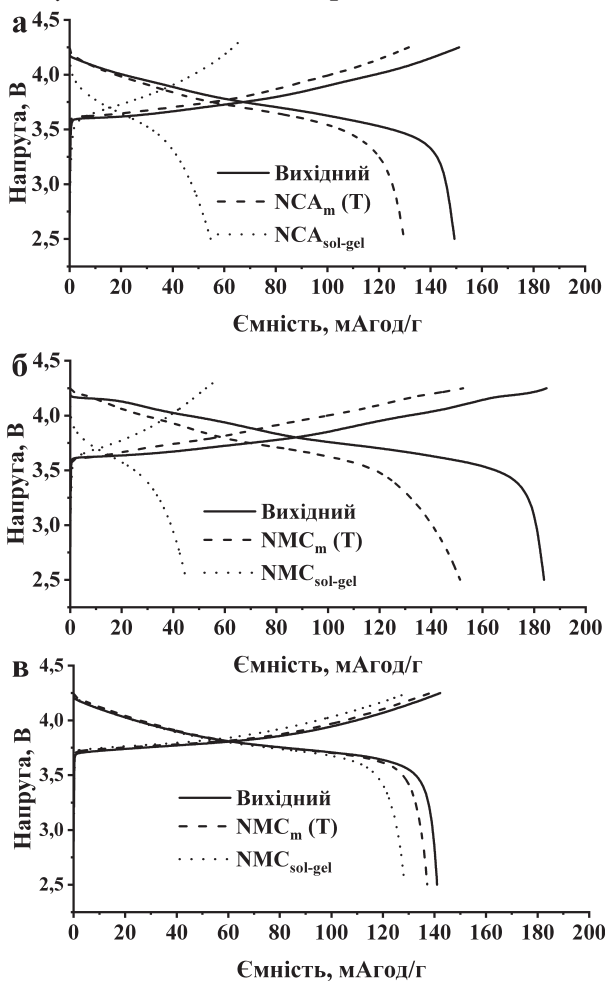


Рис. 4. Заряд/розрядні криві перших циклів комірок з вихідними та композиційними катодними матеріалами: а – NCA; б – NMC 811; в – NMC 111

Fig. 4. Charge/discharge curves of the first cycles of cells with initial and composite cathode materials: a – NCA; b – NMC 811; c – NMC 111.

Для досліджуваних матеріалів розраховано питомі ємності та наведено значення $\Delta Q_{\text{заряд.}}$ та $\Delta Q_{\text{розряд.}}$, які відображають відхилення початкових зарядних та розрядних ємностей катодних матеріалів із захисним покриттям відносно аналогічних значень вихідних катодних матеріалів (таблиця 1). Таке співвідношення дозволяє більш наочно оцінити зміну ємностей внаслідок нанесення захисного покриття LATP. За результатами дослідження (рис. 4 та табл. 1)

вихідних та композиційних катодних матеріалів (із захисним покриттям) виявлено, що у випадку катодних матеріалів NCA та NMC 811 нанесення захисного шару з наночастинками LATP на поверхню катодного матеріалу за допомогою золь-гель-методу призводить до значного (>50%) зменшення початкових заряд/розрядних ємностей порівняно з вихідними катодними матеріалами без захисного покриття.

Таблиця 1

Початкові ємності вихідних та композиційних катодних матеріалів із захисним покриттям LATP

Table 1.

Initial capacities of initial and composite cathode materials with LATP protective coating.

Катодний матеріал	Зарядна ємність, мАгод/г	Розрядна ємність, мАгод/г	$\Delta Q_{\text{заряд.}}, \%$	$\Delta Q_{\text{розряд.}}, \%$
NCA	151,08	149,33	–	–
NCA _m (T)	131,69	129,76	12,83	13,11
NCA _{sol-gel}	65,75	54,74	56,48	63,34
NMC 811	184,81	183,82	–	–
NMC 811 _m (T)	152,51	151,24	17,48	17,72
NMC 811 _{sol-gel}	55,50	45,01	69,97	75,51
NMC 111	142,25	141,01	–	–
NMC 111 _m (T)	138,43	137,23	2,69	4,42
NMC 111 _{sol-gel}	129,69	128,41	8,83	8,94

У зв'язку зі значним падінням початкових заряд/розрядних ємностей, подальші електрохімічні дослідження катодних матеріалів NCA та NMC 811 і з захисним шаром LATP, нанесеним золь-гель методом, не проводили. Водночас ці катодні матеріали із захисним шаром, нанесеним механічним

методом, демонструють менше падіння початкових заряд/розрядних ємностей (на рівні 13–18%). У випадку NMC 111 нанесення захисного шару за допомогою двох досліджуваних методів не спричиняє великих втрат питомих ємностей катодних матеріалів, а призводить лише до незначного

їх зменшення відносно вихідного катодного матеріалу.

На рис. 5 наведено залежність питомої ємності вихідних та композиційних катодних матеріалів від густини струму заряду/розряду в діапазоні напруг 2,5–4,2 В.

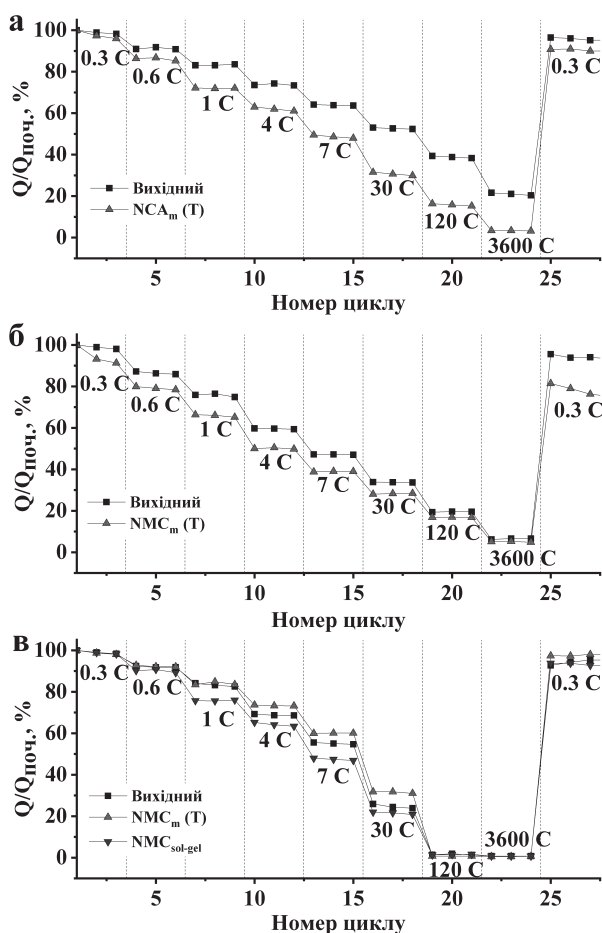


Рис. 5. Питома ємність вихідних та композиційних катодних матеріалів із захисним шаром LATP за різних густин струму: а – NCA; б – NMC 811; в – NMC 111

Fig. 5. Specific capacity of the initial and composite cathode materials with a LATP protective layer at different C-rates: a – NCA; b – NMC 811; c – NMC 111.

Вочевидь питома ємність всіх зразків зі збільшенням густини струму зменшується. Варто зазначити, що придатність катодних матеріалів NCA та NMC 811, модифікованих методом механічного змішування, до швидкого заряд/розрядного процесу поступаються вихідним катодним матеріалам (рис. 5 а, 5 б), оскільки їхні ємності зменшуються більш стрімко зі збільшенням струмового навантаження. У випадку NMC 111 катодний матеріал, модифікований механічним методом, демонструє кращу придатність до швидкого заряд/розрядного процесу, тоді як катодний матеріал, модифікований золь-гель-методом, поступається вихідному NMC 111 за зазначеною характеристикою. Ємність NMC 111_m(T) перевищує ємність вихідного NMC 111 за різних струмових навантажень на 4–6 %.

Враховуючи вищезазначене, можна зробити висновок, що нанесення захисного шару з наночастинок LATP дозволяє підвищити питому ємність катодного матеріалу NMC 111 за високих густин струму, однак цей підхід не призвів до покращення придатності до швидкого заряд/розрядного процесу катодних матеріалів NCA та NMC 811.

На рис. 6 показано результати гальваностатичного циклування лабораторних напівелементів із катодами на основі вихідних та композиційних катодних матеріалів з літійовими протиелектродами за температури 12 °С у діапазоні напруг 2,7–4,3 В замість 4,2 В, які використовують зазвичай. Зниження температури та підвищення напруги при циклуванні дозволяє краще визначити вплив захисного покриття, оскільки ці зміни призводять до збільшення швидкості деградації характеристик катодного матеріалу

[16, 17]. Оскільки зменшення ємності комірок під час тривалого циклування напівелементів загалом пов'язано з низькою циклічною стабільністю літійового електрода [18]

та утворенням дендритів на його поверхні, нами було прийнято рішення обмежити дослідження 80 циклами.

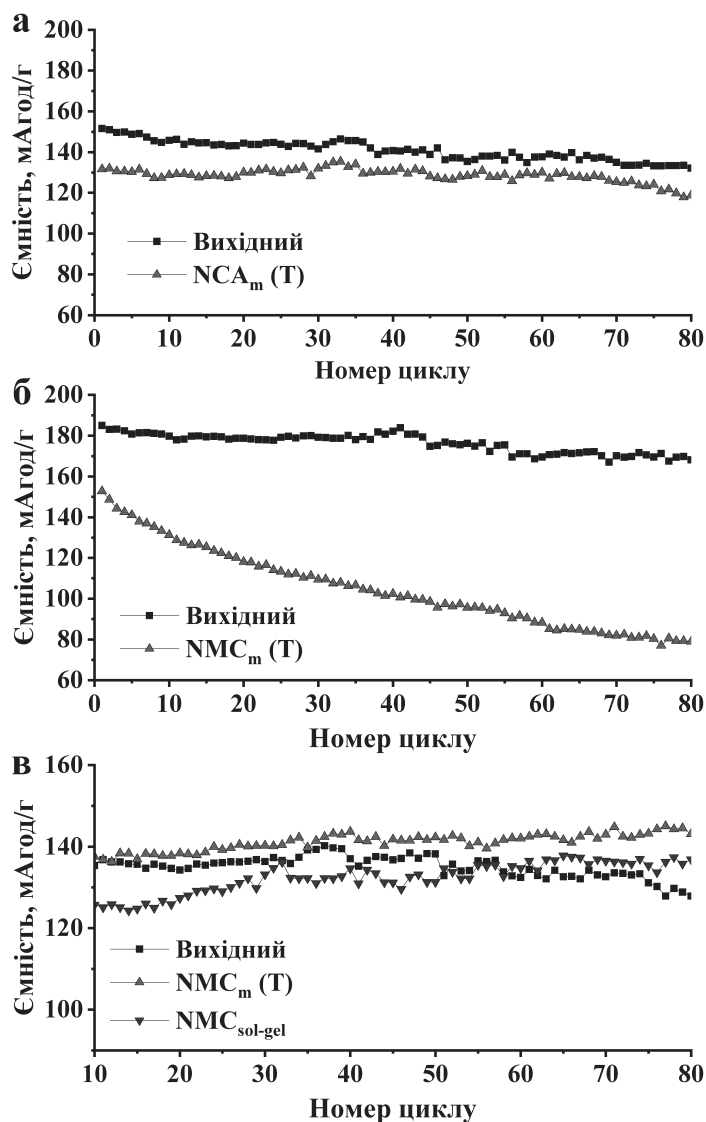


Рис. 6. Зміна питомої ємності вихідних та композиційних катодних матеріалів із захисним покриттям LATP впродовж заряд/розрядного циклування за густини струму 0.2 С: а – NCA; б – NMC 811; в – NMC 111

Fig. 6. Change in the specific capacity of the initial and composite cathode materials with a protective coating of LATP during charge/discharge cycling at a current density of 0.2 C: a – NCA; b – NMC 811; c – NMC 111.

З рис. 6 а видно, що ємність катодного матеріалу NCA із захисним покриттям, нанесеним механічним методом, поступається ємності вихідного катодного матеріалу на всьому інтервалі циклування. Нанесення покриття з наночастинок LATP дозволяє зменшити падіння ємності впродовж заряд/розрядного циклування, але не призвело до суттєвого підвищення стабільності характеристик катодного матеріалу NCA. Для NMC 811 (рис. 6б) початкова ємність вихідного катодного матеріалу значно перевищує початкову ємність катодного матеріалу із захисним покриттям LATP. Також слід відмітити, що катодний матеріал NMC 811_m(T) демонструє значно більш стрімке зменшення ємності впродовж заряд/розрядного циклування порівняно з вихідним катодним матеріалом NMC 811.

Характер зміни ємності катодних матеріалів NMC 111 впродовж заряд/розрядного циклування істотно відрізняється. Вихідний катодний матеріал NMC 111 на початку заряд/розрядного циклування характеризується вищою ємністю, ніж катодні матеріали із захисним шаром LATP. Однак ємність вихідного NMC 111 стрімко зменшується після 60-го циклу, тоді як катодні матеріали NMC 111_m(T) та NMC 111_{sol-gel} демонструють значно кращу стабільність. Це призводить до того, що після 60-го циклу обидва катодні матеріали з шаром LATP мають вищу ємність, ніж вихідний NMC 111. Падіння ємності для вихідного катодного матеріалу NMC 111 на 80-й цикл становить ~ 6%, тоді як композиційні катодні матеріали характеризуються підвищенням розрядних ємностей в процесі заряд/розрядного циклування. Для NMC 111_m(T) ємність збільшується на ~ 4,5% впродовж

80 циклів, а для NMC 111_{sol-gel} – на 8%. Це можна пояснити частковою дифузією іонів титану та алюмінію із захисного шару в об'єм катодного матеріалу. Це призводить до зміни розміру іон-провідних каналів та покращує характеристики катодних матеріалів, на що також вказують автори низки праць [19–21].

ВИСНОВКИ. Розроблено методики створення композиційних органо-неорганічних матеріалів шляхом нанесення оптично прозорих полімерів на поверхню органо-неорганічного перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ та композиційних катодних матеріалів шляхом модифікації поверхні комерційних катодних матеріалів типу NMC/NCA наночастинками оксидного літій-провідного матеріалу LATP. Показано, що залежно від типу полімеру відбувається деградація перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ через утворення різної кількості додаткових кристалічних фаз. Встановлено, що плівка перовськіту (1 : 2) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ повністю розкладається на PbI_2 на 220-й день під впливом вологи та кисню. Використання полімерів PVDC, СОС та PVB значно підвищує стійкість плівок перовскіт/полімеру до дії вологи та кисню (при освітленні). Під впливом вологи та кисню протягом 500 днів плівки перовскіт/полімер: PVB, СОС та PVDC деградують лише на 1,55%, 1,65% та 3,5% відповідно, що у 65, 60 та 29 разів менше, ніж для чистого перовськіту $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Це свідчить про значно вищу стабільність композиційних матеріалів.

Виявлено залежність електрохімічних характеристик катодних матеріалів від методу нанесення захисного покриття (механічне нанесення і золь-гель метод). Встановлено, що для композиційних катодних

матеріалів на основі NMC 111 падіння ємності впродовж 80 циклів заряд/розрядного циклування зменшується на 10–14% порівняно з вихідним NMC 111. Водночас придатність катодного матеріалу NMC 111_m (Т) до швидкого заряд/розрядного процесу є на 4–6% вищою, ніж у вихідного катодного матеріалу. Це пов'язано з підвищенням іонних провідностей катодного матеріалу із захисним шаром LATP порівняно з вихідним катодним матеріалом. Показано, що створення композиційного катодного матеріалу на основі катодних матеріалів із високим вмістом нікелю (NMC 811 та NCA) та наночастинок LATP обома досліджени-

ми методами призводить до погіршення електрохімічних характеристик катодних матеріалів.



Роботу виконано за фінансової підтримки НАН України в рамках проєкту «Синтез та дослідження нанорозмірних функціональних матеріалів для енергогенеруючих та енергозберігаючих систем» / «Synt hesis and investigation of nanoscale functional materials for energy-generating and energy-saving systems» (реєстраційний номер 0123U103024).

DEVELOPMENT OF COMPOSITE MATERIALS WITH INCREASED STABILITY FOR ENERGY-GENERATING AND ENERGY-SAVING SYSTEMS.

P.V. Torchyniuk, I.V. Lisovskyi, A.G. Belous

V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,

32/34 Acad. Palladina ave., 03142 Kyiv, Ukraine

** e-mail: pasha.torchyniuk@gmail.com*

Techniques for creating composite organic-inorganic materials by applying optically transparent polymers to the surface of the organic-inorganic perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and composite cathode materials by modifying the surface of commercial cathode materials of the $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2/\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NCA/NMC) type with nanoparticles of lithium oxide conductive material $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) have been developed.

It was shown that, depending on the type of polymer, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite degrades due to the formation of different amounts of additional crystalline phases. It was established that the degree of degradation of the perovskite (1:2) $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ film is 100% after 220 days of influence to moisture and oxygen. Under the influence of moisture and oxygen for 500 days, perovskite/polymer films: PVB, SOC, and PVDC degrade only by 1.55%, 1.65% and 3.5%, respectively, which is 65, 60 and 29 times less than for pure perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

The dependence of the electrochemical characteristics of a layered cathode material containing NCA/NMC on the method for applying a protective layer (mechanical application and sol-gel method) of nanoparticles of the lithium-conducting material LATP with a NASICON structure to its surface has been studied. It was found that for composite cathode materials based on NMC 111, the capacity drop during 80 charge/discharge cycles is reduced by 10–14% compared to the initial

NMC 111. At the same time, the suitability of the cathode material NMC 111m(T) for the rapid charge/discharge process is 4–6% higher than that of the initial cathode material. It is shown that both investigated methods of creating composite materials based on cathode materials with a high nickel content (NMC 811 and NCA) and LATP nanoparticles do not lead to improvement of their electrochemical characteristics.

Keywords: solar cells, organic-inorganic perovskite, lithium-ion batteries, cathode materials, stability of characteristics.

ЛІТЕРАТУРА

- Kim J.Y., Lee J.W., Jung H.S., Shin H., Park N.G. High-efficiency perovskite solar cells. *Chemical reviews*. 2020. 120 (15). P. 7867–7918.
- National Renewable Energy Laboratory. Best Research-Cell Efficiency Chart. Available online: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed on 9 March 2020).
- Valadi K., Gharibi S., Taheri-Ledari R., Akin S., Maleki A., Shalan A.E. Metal oxide electron transport materials for perovskite solar cells: a review. *Environ Chem Lett*. 2021. 19 (3). P. 2185–2207.
- Calió L., Kazim S., Grätzel M., Ahmad S. Hole-transport materials for perovskite solar cells. *Angew Chem Int Ed*. 2016. 55 (47). P. 14522–14545.
- Torchyniuk P.V., V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Ishchenko A.A., Kurdyukova I.V., Belous A.G. Influence of Solvent on Stability and Electrophysical Properties of Organic-Inorganic Perovskites Films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2021. 57. P. 113–120.
- Kostilyov V.P., Sachenko A.V., Sokolovskiy I.O., Vlasiuk V.M., Torchyniuk P.V., V'yunov O.I., Belous A.G., Shkrebtii A.I. Influence of the reagents' ratio on photoelectric and optical properties of perovskite films for photovoltaics. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2021. 24(3). P. 295–303.
- Ali M. U., Mo H., Rehman A. U., Leung T. L., Djurišić A. B. Metal halide perovskites: stability under illumination and bias. *Trends in Chemistry*. 2024. 6 (5). P. 248–259
- Zhuang J., Wang J., Yan F. Review on chemical stability of lead halide perovskite solar cells. *Nano-Micro Letters*. 2023. 15(1). P. 84.
- Leguy A.M., Hu Y., Campoy-Quiles M., Alonso M.I., Weber O.J., Azarhoosh P., Van Schilfgaarde M., Weller M.T., Bein T., Nelson J., Docampo P. Reversible hydration of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in films, single crystals, and solar cells. *Chemistry of Materials*. 2015. 27(9). P. 3397–3407.
- Li B., Li S., Gong J., Wu X., Li Z., Gao D., Zhu Z. Fundamental understanding of stability for halide perovskite photovoltaics: The importance of interfaces. *Chem*. 2024. 10(1). P. 35–47.
- Myung S. T., Maglia F., Park K. J., Yoon C. S., Lamp P., Kim S. J., Sun Y. K. Nickel-rich layered cathode materials for automotivelithium-ion batteries: achievements and perspectives. *ACS Energy Lett*. 2017. 2. P. 196–223.
- Nguyen D. T., Kang J., Nam K. M., Paik Y., Song S. W. Understanding interfacial chemistry and stability for performance improvement and fade of high-energy Li-ion battery of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /silicon-graphite. *Journal of Power Sources*. 2016. 303. P. 150–158.
- Gao H., Wu Q., Hu Y., Zheng J. P., Amine K., Chen Z. Revealing the rate-limiting Li-ion diffusion pathway in ultrathick electrodes for Li-ion batteries. *The journal of physical chemistry letters*. 2018. 9(17). P. 5100–5104.
- Bachman J. C., Muy S., Grimaud A., Chang H. H., Pour N., Lux S. F., Paschos O., Maglia F.,

- Lupart S., Lamp P., Giordano L., Shao-Horn, Y. Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: mechanisms and properties governing ion conduction. *Chem. Rev.* 2016. 116 (1). P. 140–162.
15. Lisovskyi I. V., Solopan S. O., Belous A. G., Khomenko V. G., Barsukov V. Z. An effective modification of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ with $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ as a high-performance cathode material for Li-ion batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2022. 52(12). P. 1701–1713.
 16. Ma S., Jiang M., Tao P., Liu K., Zhu K., Yan X., Xu K., Zhang X. Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries: A review. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 2018. 28. P. 653–666.
 17. David L., Mohanty D., Geng L., Kim S.-W., Zhang X., Sun X., Lu J. High-Voltage Performance of Ni-Rich NCA Cathodes: Linking Operating Voltage with Cathode Degradation. *ChemElectroChem*. 2019. 6. P. 5571–5580.
 18. Kang I. S., Lee Y. S., Kim D. W. Improved Cycling Stability of Lithium Electrodes in Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2013. 161. P. A53.
 19. Qu X., Yu Z., Ruan D., Dou A., Su M., Zhou Y., Liu Y., Chu D. Enhanced electrochemical performance of Ni-rich cathode materials with $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ coating. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020. 8. P. 5819–5830.
 20. Meng K., Wang Z., Guo H., Li X., Wang D. Improving the cycling performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ by surface coating with Li_2TiO_3 . *Electrochim. Acta*. 2016. 211. P. 822–831.
 21. Xu Y. D., Xiang W., Wu Z. G., Xu C. L., Li Y. C., Guo X. D., Zhong B. H. Improving cycling performance and rate capability of Ni-rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials by $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ coating. *Electrochim. Acta*. 2018. 268. P. 358–365.
- ## REFERENCES
1. Kim J.Y., Lee J.W., Jung H.S., Shin H., Park N.G. High-efficiency perovskite solar cells. *Chemical reviews*. 2020. 120 (15): 7867–7918.
 2. National Renewable Energy Laboratory. Best Research-Cell Efficiency Chart. Available on-line: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed on 9 March 2020).
 3. Valadi K., Gharibi S., Taheri-Ledari R., Akin S., Maleki A., Shalan A.E. Metal oxide electron transport materials for perovskite solar cells: a review. *Environ Chem Lett.* 2021. 19 (3): 2185–2207.
 4. Calió L., Kazim S., Grätzel M., Ahmad S. Hole-transport materials for perovskite solar cells. *Angew Chem Int Ed.* 2016. 55 (47): 14522–14545.
 5. Torchyniuk P.V., V'yunov O.I., Kovalenko L.L., Ishchenko A.A., Kurdyukova I.V., Belous A.G. Influence of Solvent on Stability and Electrophysical Properties of Organic-Inorganic Perovskites Films $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2021. 57: 113–120.
 6. Kostylyov V.P., Sachenko A.V., Sokolovskiy I.O., Vlasiuk V.M., Torchyniuk P.V., V'yunov O.I., Belous A.G., Shkrebtii A.I. Influence of the reagents' ratio on photoelectric and optical properties of perovskite films for photovoltaics. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2021. 24(3): 295–303.
 7. Ali M. U., Mo H., Rehman A. U., Leung T. L., Djurišić A. B. Metal halide perovskites: stability under illumination and bias. *Trends in Chemistry*. 2024. 6 (5): 248–259.
 8. Zhuang J., Wang J., Yan F. Review on chemical stability of lead halide perovskite solar cells. *Nano-Micro Letter*. 2023. 15(1): 84.
 9. Leguy A.M., Hu Y., Campoy-Quiles M., Alonso M.I., Weber O.J., Azarhoosh P., Van Schilfgaarde M., Weller M.T., Bein T., Nelson J., Docampo P. Reversible hydration of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ in films, single crystals, and

- solar cells. *Chemistry of Materials*. 2015. **27**(9): 3397–3407.
10. Li B., Li S., Gong J., Wu X., Li Z., Gao D., Zhu Z. Fundamental understanding of stability for halide perovskite photovoltaics: The importance of interfaces. *Chem*. 2024. **10**(1): 35–47.
 11. Myung S. T., Maglia F., Park K. J., Yoon C. S., Lamp P., Kim S. J., Sun Y. K. Nickel-rich layered cathode materials for automotivelithium-ion batteries: achievements and perspectives. *ACS Energy Lett*. 2017. **2**: 196–223.
 12. Nguyen D. T., Kang J., Nam K. M., Paik Y., Song S. W. Understanding interfacial chemistry and stability for performance improvement and fade of high-energy Li-ion battery of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ /silicon-graphite. *Journal of Power Sources*. 2016. **303**: 150–158.
 13. Gao H., Wu Q., Hu Y., Zheng J. P., Amine K., Chen Z. Revealing the rate-limiting Li-ion diffusion pathway in ultrathick electrodes for Li-ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2018. **9**(17): 5100–5104.
 14. Bachman J. C., Muy S., Grimaud A., Chang H. H., Pour N., Lux S. F., Paschos O., Maglia F., Lupart S., Lamp P., Giordano L., Shao-Horn, Y. Inorganic solid-state electrolytes for lithium batteries: mechanisms and properties governing ion conduction. *Chem. Rev*. 2016. **116** (1): 140–162.
 15. Lisovskyi I. V., Solopan S. O., Belous A. G., Khomenko V. G., Barsukov V. Z. An effective modification of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ with $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ as a high-performance cathode material for Li-ion batteries. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2022. **52**(12): 1701–1713.
 16. Ma S., Jiang M., Tao P., Liu K., Zhu K., Yan X., Xu K., Zhang X. Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries: A review. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int*. 2018. **28**: 653–666.
 17. David L., Mohanty D., Geng L., Kim S.-W., Zhang X., Sun X., Lu J. High-Voltage Performance of Ni-Rich NCA Cathodes: Linking Operating Voltage with Cathode Degradation. *ChemElectroChem*. 2019. **6**: 5571–5580.
 18. Kang I. S., Lee Y. S., Kim D. W. Improved Cycling Stability of Lithium Electrodes in Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc*. 2013. **161**: A53.
 19. Qu X., Yu Z., Ruan D., Dou A., Su M., Zhou Y., Liu Y., Chu D. Enhanced electrochemical performance of Ni-rich cathode materials with $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ coating. *ACS Sustain. Chem. Eng*. 2020. **8**: 5819–5830.
 20. Meng K., Wang Z., Guo H., Li X., Wang D. Improving the cycling performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ by surface coating with Li_2TiO_3 . *Electrochim. Acta*. 2016. **211**: 822–831.
 21. Xu Y. D., Xiang W., Wu Z. G., Xu C. L., Li Y. C., Guo X. D., Zhong B. H. Improving cycling performance and rate capability of Ni-rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials by $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ coating. *Electrochim. Acta*. 2018. **268**: 358–365.

Стаття надійшла 05.02.2024.