

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ**  
**«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ**  
**імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**  
**ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ**  
Кафедра технології електрохімічних виробництв

«На правах рукопису»

УДК 544.6.018.42-16

До захисту допущено:

Завідувач кафедри ТЕХВ

\_\_\_\_\_ Олександр БУКЕТ

«\_\_\_\_\_» травня 2025 р.

**Магістерська дисертація**  
**на здобуття ступеня магістра**  
**за освітньо-науковою програмою «Хімічні технології та інженерія»**  
**зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»**  
**на тему: «Вплив добавки літій-алюміній-титан фосфату зі структурою**  
**NASICON на електрохімічні характеристики твердотільних акумуляторів»**

Виконала:

студентка 2 курсу, групи ХЕ-31мн

Єфіміщ Ірина Леонідівна \_\_\_\_\_

Керівник:

доц. кафедри ТЕХВ, к.т.н., доц.,

Косогін Олексій Володимирович \_\_\_\_\_

Консультант з наукової частини:

завідувач відділу нанорозмірних вуглецевих матеріалів для

акумулявання енергії Інституту сорбції та проблем ендоекології

НАН України, член-кореспондент НАН України, д.х.н.,

Малетін Юрій Андрійович \_\_\_\_\_

Рецензент: \_\_\_\_\_

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації  
немає запозичень з праць інших авторів без  
відповідних посилань.

Студентка \_\_\_\_\_ Єфіміщ І.Л.

Київ – 2025

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ**  
**«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ**  
**імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**  
**ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ**  
Кафедра технології електрохімічних виробництв

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)  
Спеціальність – 161 «Хімічні технології та інженерія»  
Освітньо-наукова програма «Хімічні технології та інженерія»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри ТЕХВ

\_\_\_\_\_ Олександр БУКЕТ

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ травня 2025 р.

**ЗАВДАННЯ**

**на магістерську дисертацію студентці**

**Єфіміщ Ірині Леонідівні**

1. Тема дисертації «Вплив добавки літій-алюміній-титан фосфату зі структурою NASICON на електрохімічні характеристики твердотільних акумуляторів», науковий керівник дисертації Косогін Олексій Володимирович, к.т.н., доц., затверджені наказом по університету від «20.03.2025» 2025 р. № 1195-с.
2. Термін подання студентом дисертації 15 травня 2025 р.
3. Об'єкт дослідження: електрохімічні процеси в твердотільних літій-іонних акумуляторах із модифікованим електролітом та електродними матеріалами.
4. Вихідні дані: наукові публікації та результати досліджень у сфері твердотільних літій-іонних акумуляторів, модифіковані електродні матеріали, рідкий електроліт, методи електрохімічних вимірювань, матеріали і результати, які були отримані в ході проходження науково-дослідної практики.
5. Перелік завдань, які потрібно розробити: літературний огляд існуючих електродних матеріалів та електролітів для літій-іонних акумуляторів, виготовлення композитного полімерного електроліту та електродів, які модифіковані літій-алюміній-титан фосфатом зі структурою NASICON, розробка прототипів літій-іонних акумуляторів, дослідження впливу добавки літій-алюміній-титан фосфату зі структурою NASICON на електрохімічні характеристики твердотільних акумуляторів, апробація результатів дослідження.
6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: презентація магістерської дисертації.
7. Орієнтовний перелік публікацій:
  - 1) Планується подання наукової статті в Український хімічний журнал 2025.

2) Тези доповіді на Всеукраїнській конференції з міжнародною участю «ХІМІЯ, ФІЗИКА ТА ТЕХНОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ» присвяченій 95-річчю від дня народження академіка НАН України Олексія Олексійовича Чуйка, 28-29 травня, 2025 р. Київ.

#### 8. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняла
Наукова частина	Малетін Ю.А. д.х.н., ст.н.с.	03.02.2025	03.02.2025

#### 9. Дата видачі завдання 03.02.2025 р.

#### Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Ознайомлення з темою (проблемою) в науковій літературі	03.02.2025 – 05.02.2025	виконано
2	Формування літературного огляду	05.02.2025 – 12.02.2025	виконано
3	Підбір матеріалів, методик і методів для проведення експериментів	12.02.2025 – 16.02.2025	виконано
4	Виготовлення електродів та композитного полімерного електроліту у вигляді плівки	17.02.2025 – 03.03.2025	виконано
5	Розроблення прототипів літій-іонних акумуляторів з використанням модифікованих електродних матеріалів, рідкого та твердого електролітів	03.03.2025 – 06.03.2025	виконано
6	Проведення циклування прототипів літій-іонних акумуляторів	06.03.2025 – 20.03.2025	виконано
7	Обробка результатів дослідження та структуризація їх у візуально прийнятному вигляді (графіки, діаграми тощо)	21.03.2025 – 31.03.2025	виконано
8	Формулювання висновків на основі аналізу експериментальних даних, оцінка на достовірність результатів вимірювання і їх відтворюваність	01.04.2025 – 11.04.2025	виконано
9	Літературне оформлення магістерської дисертації	14.04.2025 – 12.05.2025	виконано

Студентка

Ірина ЄФІМІЦ

Науковий керівник

Олексій КОСОГІН

## РЕФЕРАТ

Вплив добавки літій-алюміній-титан фосфату зі структурою NASICON на електрохімічні характеристики твердотільних акумуляторів.

Єфіміщ І.Л. – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, ХТФ, гр. ХЕ-31мн.

Магістерська дисертація, 2025 рік, кількість сторінок – 107 с., рисунків – 45, таблиць – 1, літературних джерел – 92, додатків – 2.

Об'єкт дослідження – електрохімічні процеси в твердотільних літій-іонних акумуляторах із модифікованим електролітом та електродними матеріалами.

Предмет дослідження – вплив літій-провідної добавки на електрохімічні характеристики твердотільних акумуляторів.

Мета роботи заключається в розробленні прототипу твердотільного акумулятора з композитним полімерним електролітом, що містить літій-провідну добавку, та у виявленні впливу добавки на електрохімічні характеристики даного прототипу, а також у виявленні впливу модифікації літій-алюміній-титан фосфатом зі структурою NASICON електродних матеріалів.

Виконано детальний аналіз наукової літератури за тематикою дисертації та окремим розділом винесено загальну характеристику твердотільних літій-іонних акумуляторів, огляд використовуваних електродних матеріалів, електролітів та опис літій-провідної добавки, вплив якої досліджується в даній роботі. Розроблено композитний полімерний електроліт, що призначений для використання в твердотільних літій-іонних акумуляторах. Як літій-провідну добавку в склад електроліту вводили наночастинки  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  зі структурою NASICON. Представлено методику виготовлення електроліту, який одержували у вигляді плівки, та його характеристики, включаючи електрохімічні властивості, які досліджували в лабораторних прототипах акумуляторів з електродами, які також були модифіковані  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ . Результати дослідження показали, що прототипи з полімерним електролітом демонструють питому ємність, подібну до ємності прототипів з рідким електролітом при струмових навантаженнях до 4С. Статистика тривалого циклування виявила високий рівень стабільності, оскільки

зменшення питомої ємності не перевищувало 6% після 130 повних циклів заряд-розряд. Розроблений електроліт має потенціал для використання в твердотільних літій-іонних акумуляторах з поліпшеними характеристиками ефективності та стабільності.

Ключові слова: твердотільні літій-іонні акумулятори, полімерний електроліт, LATP, електродний матеріал, циклування.

## ABSTRACT

The effect of lithium-aluminum-titanium phosphate additive with NASICON structure on the electrochemical characteristics of solid-state batteries.

Yefimishch I.L. – Kyiv: Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, ChTF, ChE-31mn.

Master's thesis, 2025, number of pages – 107 p., figures – 45, tables – 1, references – 92, supplements – 2.

Object of research – electrochemical processes in solid-state lithium-ion batteries with modified electrolyte and electrode materials.

The subject of research is the influence of a lithium-conductive additive on the electrochemical characteristics of solid-state batteries.

The aim of the work is to develop a prototype of a solid-state battery with a composite polymer electrolyte containing a lithium-conductive additive, to determine the effect of the additive on the electrochemical characteristics of this prototype, and to determine the effect of modifying lithium-aluminum-titanium phosphate with the NASICON structure of electrode materials.

A detailed analysis of the scientific literature on the subject of the dissertation was carried out, and a separate section contains a general description of solid-state lithium-ion batteries, an overview of the electrode materials and electrolytes used, and a description of the lithium-conductive additive whose effect is studied in this work. A composite polymer electrolyte has been developed for use in solid-state lithium-ion batteries.  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  nanoparticles with the NASICON structure were introduced into the electrolyte as a lithium-conductive additive. The method of manufacturing the electrolyte, which was obtained in the form of a film, and its characteristics, including electrochemical properties, were studied in laboratory prototypes of batteries with electrodes that were also modified with  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ . The results of the study showed that the prototypes with polymer electrolyte demonstrate a specific capacity similar to that of the prototypes with liquid electrolyte at current loads up to 4C. Long-term cycling statistics revealed a high level of stability, as the decrease in specific capacity

did not exceed 6% after 130 complete charge-discharge cycles. The developed electrolyte has the potential to be used in solid-state lithium-ion batteries with improved performance and stability characteristics.

Key words: solid-state lithium-ion batteries, polymer electrolyte, LATP, electrode material, cycling.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	10
ВСТУП.....	11
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ .....	14
1.1 Загальна характеристика твердотільних літій-іонних акумуляторів.....	14
1.1.1 Переваги над звичайними літій-іонними акумуляторами .....	14
1.1.2 Основні проблеми та недоліки ТТА.....	17
1.1.3 Сфери застосування та перспективи .....	21
1.2 Електродні матеріали для ТТА .....	23
1.2.1 Катодні матеріали для ТТА.....	23
1.2.1.1 Шаруваті оксиди (LCO і NMC) .....	23
1.2.1.2 Олівін фосфат (LFP) .....	26
1.2.2 Анодні матеріали для ТТА.....	28
1.2.2.1 Металеві літєві аноди .....	28
1.2.2.2 Графітові аноди .....	29
1.2.2.3 Кремнієві аноди.....	30
1.2.2.4 Анод з титанату літію (LTO) .....	31
1.3 Електроліти для ТТА .....	32
1.3.1 Неорганічні тверді електроліти (НТЕ).....	33
1.3.2 Тверді полімерні електроліти (ТПЕ).....	36
1.3.3 Композитні полімерні електроліти (КПЕ).....	38
1.4 LATP зі структурою NASICON .....	40
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ .....	43
2.1 Обґрунтування вибору складових для прототипів акумуляторів .....	44
2.2 Виготовлення електродів.....	48
2.3 Синтез композитного полімерного електроліту .....	54
2.4 Збирання прототипів ЛІА .....	55
РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ LATP НА ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ В ПРОТОТИПАХ ЛІА .....	61

	9
3.1 Вплив LATP на електрохімічні характеристики аноду LTO .....	62
3.2 Вплив LATP на електрохімічні характеристики катода NMC622 .....	67
3.3 Вплив LATP на електрохімічні характеристики аноду LTO і катода NMC622 .....	70
РОЗДІЛ 4 ВПЛИВ LATP НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ TTA .....	76
ВИСНОВКИ.....	82
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ .....	84
ДОДАТОК А.....	95
ДОДАТОК Б .....	107

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ**

КПЕ – композитний полімерний електроліт;

ЛІА – літій-іонний акумулятор;

НТЕ – неорганічний твердий електроліт;

ТПЕ – твердий полімерний електроліт;

ТТА – твердотільний акумулятор;

LAGP –  $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ ;

LATP –  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ ;

LCO –  $\text{LiCoO}_2$ ;

LGPS –  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ;

LLZO –  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ;

LTO –  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ;

NASICON – аббревіатура від англ. Sodium (Na) Super Ionic CONductor (натрієвий супер-іонний провідник);

NMC –  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $0 < x, y, z < 1$ ;  $x + y + z = 1$ );

NMC622 –  $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ;

NMC811 –  $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ ;

NMP – N-метил-2-піролідон;

PVDF – polyvinylidene fluoride (полівініліденфторид);

SEI – solid electrolyte interface.

## ВСТУП

**Актуальність.** Сучасні літій-іонні акумулятори (ЛІА) є основою багатьох технологій енергозабезпечення, зокрема в електротранспорті, портативній електроніці та системах зберігання енергії. Зазвичай ЛІА містять два пористих електроди (анод і катод), які розділені сепаратором, та заповнені електролітом на основі апротонних органічних розчинників з літій-провідною сіллю. Наявність рідкого електроліту зумовлює низку проблем, оскільки органічні розчинники, як відомо, є легкозаймистими, токсичними, нестабільними за умов підвищення температури.

В останні роки спостерігається значно вищий попит на акумулятори, що відповідають вимогам пожежобезпеки, є енергоємними, довговічними та більш екологічно придатними, тому твердотільні літій-іонні акумулятори (ТІА), в яких електроліт замінений на твердий іонний провідник, є кращою альтернативою за звичайні ЛІА. Використання твердих електролітів на заміну рідким дозволяє зменшити ризик витоку електроліту, забезпечити кращу стабільність роботи акумулятора, підвищити термічну стабільність. Серед різних типів твердих електролітів, матеріали зі структурою NASICON, зокрема досліджуваний в роботі літій-алюміній-титан фосфат ( $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ ), демонструють високу іонну провідність (до  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  См/см) та хорошу хімічну стійкість в умовах навколишнього середовища.

Крім того, модифікація електродних матеріалів шляхом додавання незначної кількості наночастинок LATP може сприяти покращенню транспорту іонів та зменшенню поляризації під час заряд/розряду ТІА.

**Зв'язок з науковими темами.** Магістерська дисертація виконувалась у відділі нанорозмірних вуглецевих матеріалів для акумуляції енергії в інституті сорбції та проблем ендоекології НАН України за підтримки Національної академії наук України в рамках проєкту «Розробка плівкових композиційних літій- та натрій-провідних електролітів і електродних матеріалів для твердотільних акумуляторів» (реєстраційний № 0125U000641 та реєстраційний № 0125U001106).

**Мета дослідження.** Розроблення прототипу ТТА з композитним полімерним електролітом, що містить літій-провідну добавку, та виявлення впливу добавки на електрохімічні характеристики даного прототипу, а також виявлення впливу модифікації літій-алюміній-титан фосфатом зі структурою NASICON електродних матеріалів.

**Задачі дослідження.** Для досягнення поставленої мети першочергово необхідно вирішити наступні задачі:

1) провести поглиблений огляд літератури за темою магістерської дисертації та проаналізувати сучасний стан розвитку ТТА, описати найбільш використовувані електродні матеріали та електроліти в даних системах. Описати властивості та характеристики добавки LATP зі структурою NASICON;

2) обрати матеріали, методикку та методи, що використовуватимуться у дослідженні;

3) підібрати оптимальний склад і приготувати звичайні та модифіковані літій-провідною добавкою анодні та катодні суспензії для подальшого виготовлення електродних матеріалів;

4) розробити методикку виготовлення композитного полімерного електроліту на основі NASICON та синтезувати його;

5) розробити серію з прототипів ЛІА, використовуючи звичайні і модифіковані електродні матеріали, рідкий та твердий електроліт;

6) встановити експлуатаційні параметри комірок (ємність, стабільність характеристик) в залежності від складу активних мас електродів та складу електролітів;

7) провести аналіз отриманих результатів та скомпонувати дані у загальний висновок, як кінцевий результат магістерської дисертації.

**Методи дослідження.** Циклічна вольтамперометрія, гальваностатичне циклування.

**Наукова новизна.** Вперше запропоновано склад полімерного електроліту для ТТА, який включав наночастинки LATP в поєднанні з сіллю LiTFSI та іонною рідиною. Показано, що для найкращого функціонування ТТА необхідно

використовувати метод «рідинної терапії», в якості якої було запропоновано розчин LiTFSI в пропіленкарбонаті. Вперше показано, що добавки невеликих включень літій-провідного матеріалу LATP зі структурою NASICON в складі негативного електрода на основі титанату літію (LTO) підвищують початкову розрядну ємність анода при низьких значеннях струму на ~20 %, в той час же розрядна ємність при високому струмовому навантаженні зростає майже на 60 % в порівнянні з вихідним матеріалом.

**Практична значимість.** Розроблено методику одержання композитної полімерної плівки на основі LATP зі структурою NASICON, яка виконує роль сепаратору та полімерного твердого електроліту в прототипі ГТА. Використання виготовленого композитного полімерного електроліту в прототипах ГТА показало позитивні результати для можливості подальшого використання катодних матеріалів з вищою робочою напругою, які мають забезпечити подальше збільшення енергоємності.

**Апробація результатів магістерської дисертації.** Результати дослідження магістерської дисертації представлені в дослідницькій статті, що подана на рецензію в Український хімічний журнал, 2025 рік. Тези за темою магістерської дисертації будуть представлені на Всеукраїнській конференції з міжнародною участю «ХІМІЯ, ФІЗИКА ТА ТЕХНОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ» присвяченій 95-річчю від дня народження академіка НАН України Олексійовича Чуйка (28-29 травня, 2025 рік, м. Київ).

**Структура роботи.** Магістерська дисертація містить реферат представлений українською та англійською мовами, вступ, чотири розділи з підрозділами, висновок, список використаної літератури та додаток. Загальний обсяг роботи становить: 107 сторінок, у тому числі 1 таблицю, 45 рисунків, 92 використаних джерел, 2 додатки.

## РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

### 1.1 Загальна характеристика твердотільних літій-іонних акумуляторів

Твердотільні літій-іонні акумулятори (ТТА) – це електрохімічні накопичувачі енергії, які використовують твердий електроліт замість рідких або гелеподібних електролітів, що застосовуються у звичайних літій-іонних акумуляторах (ЛІА) [1]. У твердотільному елементі всі компоненти – анод, катод і електроліт – є виключно твердими матеріалами. Ця фундаментальна відмінність у конструкції є перспективною альтернативою традиційним літій-іонним батареям, оскільки твердий електроліт забезпечує вищу безпеку, потенційно більшу густину енергії і довший життєвий цикл [1]. ТТА можна умовно розділити на дві категорії залежно від фази електроліту: «повністю твердотільні» акумулятори, які не містять рідких компонентів, і «квазітвердотільні» акумулятори, які зберігають невелику кількість рідини або гелю в переважно твердій матриці [1]. Повністю ТТА використовують виключно тверді електроліти і зазвичай демонструють вищу безпеку та об'ємний ККД, тоді як квазітвердотільні застосовують гібридний електроліт (тверда матриця, наповнена невеликою кількістю рідини) для покращення іонної провідності, але при цьому знижуючи безпеку самого акумулятора в порівнянні з ТТА [2]. Загальновідомою є класифікація ТТА за трьома основними типами використовуваного твердого електроліту: неорганічні тверді електроліти (НТЕ), тверді полімерні електроліти (ТПЕ), композитні або гібридні тверді електроліти (КТЕ) [2].

#### 1.1.1 Переваги над звичайними літій-іонними акумуляторами

ТТА мають ряд переваг порівняно з ЛІА з рідким електролітом завдяки своїй унікальній конструкції та матеріалам. В табл. 1.1 наведено деякі порівняльні характеристики цих типів акумуляторів [3, 4].

Таблиця 1.1 – Порівняння характеристик ЛІ та ТТ акумуляторів

Характеристика	Літій-іонні акумулятори	Твердотільні літій-іонні акумулятори
Густина енергії	~150–250 Вт/кг	~300–500 Вт/кг (вищий теоретичний потенціал)
Життєвий цикл акумулятора	500–2000 циклів	1000–5000 циклів (залежить від вибору матеріалу)
Безпека	Нижча (легкозаймистий рідкий електроліт)	Вища (незаймистий твердий електроліт)
Швидкість заряджання	Помірна швидкість заряджання (обмежена дифузією рідкого електроліту)	Швидка зарядка завдяки вищій іонній провідності в твердих електролітах
Термічна стабільність	Помірна (ризик перегріву)	Вища (стійкість до перегріву)
Вартість	Нижча (розвинене виробництво та мережа поставок)	Вища (через матеріали та технологію)

Перше, що варто відзначити – це те, що ТТА забезпечують вищу гравітаційну та об'ємну густину енергії. По-перше, використання металічного літійового анода (завдяки твердому електроліту) може значно збільшити ємність, оскільки теоретична ємність металу літію приблизно в 10 разів перевищує ємність графіту [3, 5]. По-друге, твердотільні конструкції часто дозволяють використовувати більш компактну конструкцію комірок (немає потреби в громіздких захисних корпусах, надлишку електроліту або важких сепараторах), що означає використання більшої кількості активного матеріалу на одиницю об'єму [6]. У поєднанні ці фактори вказують на те, що ТТА наступного покоління можуть досягти густини енергії на більш ніж 30 % вище, ніж сьогоденні ЛІА – деякі прогнози перевищують 500 Вт/кг або 1200 Вт/л, ці значення є приблизно вдвічі більшими, ніж для сучасних ЛІА [7,

8]. Це може характеризувати більший запас ходу електромобілів і довший час роботи пристроїв.

Тверді електроліти, як правило більш електрохімічно і термічно стабільні, аніж рідкі – вони не випаровуються і не розкладаються так легко при високих температурах. Наприклад, тверді оксиди або сульфідні стійкі до високовольтних катодів і не утворюють суцільної інтерфази твердого електроліту, яка споживає літій, що потенційно забезпечує довший термін експлуатації акумуляторів [4, 9]. Жорстка структура багатьох твердих електролітів також може пригнічувати ріст літійових дендритів і мінімізувати саморозряд [2, 3]. Крім того, ТТА не схильні до висихання з часом – проблема, яка може виникнути з ЛІА, оскільки розчинники електролітів повільно випаровуються [5]. Ці фактори сприяють потенційно довшому терміну служби і надійності ТТА. На відміну від рідких електролітів, які можуть замерзати при мінусових температурах або кипіти при високих, тверді електроліти залишаються фазовими і функціональними, забезпечуючи стабільну іонну провідність в холодному або гарячому середовищі [10]. Деякі керамічні електроліти навіть покращують провідність при помірно підвищених температурах (через рівняння Арреніуса). Це робить ТТА перспективними для експлуатації в екстремальних кліматичних умовах і спеціального використання (наприклад, в аерокосмічній або військовій галузі), де необхідна термостійкість [10]. А, отже, ТТА демонструють стабільну роботу в широкому діапазоні температур.

Оскільки ТТА використовують тверді електроліти, то відсутність легкозаймистого органічного рідкого електроліту значно покращує безпечність акумулятора [3]. Тверді електроліти нелеткі і негорючі, що практично виключає ризик витоку, пожежі або вибуху, які можуть виникнути при тепловому витіканні рідкого електроліту [4, 5]. Це є вагомою перевагою, наприклад у виробництві електромобілів, аерокосмічній промисловості, де загорання акумулятора може мати катастрофічні наслідки. Крім того, твердий електроліт менш схильний до утворення газоподібних побічних продуктів в умовах надмірної експлуатації. Це також усуває можливість висихання або виснаження електроліту з часом, що може погіршувати продуктивність ЛІА [5]. Якщо врахувати факт того, що ТТА

виключають ризик витоку електроліту – це може значно спростити конструкцію акумулятора. Комірки можна упаковувати більш щільно, не турбуючись про витік рідини або необхідність складної герметизації кожного елемента [5], отже, можна створювати ТТА нових конструкцій і дизайну. Акумулятори можуть бути тоншими або мати форму, неможливу для рідинних елементів (яким потрібен простір для електроліту і міцний корпус) [11]. Наприклад, тонкоплівкові ТТА можуть бути інтегровані в гнучкі електронні схеми або сформовані в компактні, нестандартні форми, які підходять для пристроїв, що переносяться, або датчиків IoT (Internet of Things) [11]. Можливість гнучкості дизайну ТТА відкриває нові можливості інтеграції в побутову електроніку і навіть імплантовані медичні пристрої.

Важливою перевагою використання твердих електролітів є більша екологічність, аніж рідких, оскільки тверді електроліти, як правило, більш інертні і виробляють менше токсичних побічних продуктів, ніж рідкі, які часто містять хімічно активні, легкозаймисті розчинники. Це означає потенційно легшу переробку або утилізацію елементів після закінчення терміну експлуатації [4, 12]. Крім того, більший термін експлуатації означає меншу кількість замінених акумуляторів, що закономірно зменшує негативний вплив на навколишнє середовище. Твердотільна конструкція також може спростити обслуговування акумуляторів – оскільки немає рідини, яку потрібно періодично перевіряти або балансувати, елементи, по суті, є герметичними блоками на весь термін служби.

В сукупності зазначені переваги позиціонують ТТА як трансформаційну технологію, яка усуває багато недоліків сучасних літій-іонних елементів. Забезпечуючи вищу енергію в надійнішому корпусі, ТТА вважаються ключовими для створення наступного покоління електромобілів, портативної електроніки та рішень для мережевих накопичувачів.

### **1.1.2 Основні проблеми та недоліки ТТА**

Незважаючи на значні перспективи, ТТА стикаються з певними проблемами, які необхідно вирішити, перш ніж вони зможуть витіснити на ринку традиційні ЛІА [1]. Основною проблемою є досягнення і підтримка хорошого іонного контакту на

межі розділу між твердим електролітом і електродами. На відміну від рідин, які змочують поверхню електродів, тверді речовини можуть не повністю контактувати, що призводить до утворення міжфазних пустот або поганих контактних зон [15]. Навіть на мікроскопічному рівні межі зерен або шорсткість поверхні можуть перешкоджати перенесенню іонів літію через межу розділу фаз. Це проявляється у високому міжфазному опорі та зниженні енергетичних характеристик. Крім того, може відбуватися міжфазне утворення – наприклад, реактивні катодні матеріали (такі як метал літію або високовольтні оксиди) можуть хімічно або електрохімічно розкласти прилеглий твердий електроліт, утворюючи резистивний міжфазний шар [3, 16]. Дотримання надійного контакту є складним завданням, оскільки твердий електроліт повинен бути хімічно сумісним як з анодом, так і з катодом, інакше для запобігання побічним реакціям потрібні захисні буферні шари (наприклад, тонкі покриття з  $\text{LiNbO}_3$  або полімерів). Створення стабільних, низькоімпедансних контактів залишається одним з ключових недоліків у розробці ТТА [17].

Незважаючи на те, що теоретично можна обґрунтувати пригнічення росту дендритів літію при використанні твердих електролітів, однак на практиці літієві дендрити все ще можуть утворюватися і поширюватися в багатьох ТТА за певних умов. Дефекти або межі зерен у керамічних електролітах можуть створювати шляхи для утворення дендритів, особливо при високих густинах струму [18]. Механічні навантаження можуть спричинити появу мікротріщин в електроліті, в які може проникати літій, що призводить до внутрішніх коротких замикань [18]. Дослідники помітили, що існує критична густина струму, нижче якої дендрити не утворюються, але вище якої літій проникає навіть у керамічний електроліт [18]. На жаль, цей критичний струм за часту є занадто низьким для практичних високопотужних застосувань, що означає, що пригнічення росту дендритів ще не повністю реалізовано в багатьох ТТ-системах. Ця проблема є особливо гострою для елементів з металевими літієвими анодами. Методи запобігання утворення дендритів включають використання електролітних матеріалів або композитів з вищими коефіцієнтами зсуву, застосування зовнішнього тиску для підтримки

контакту, а також розробку шарів, що самовідновлюються або перешкоджають утворення дендритів [18].

Наступним недоліком є те, що, багато твердих електролітів, особливо на основі полімерів, мають значно нижчу іонну провідність за кімнатних умов порівняно з рідкими, хоча деякі керамічні електроліти (особливо сульфідні) мають іонну провідність близьку до рідких електролітів [2]. Тверді полімерні електроліти часто потребують підвищених температур для досягнення достатньої швидкості переносу іонів. Оксидна кераміка може мати високу енергію активації, що обмежує роботу при низьких температурах. Досягнення іонної провідності при кімнатній температурі щонайменше  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  См/см (порівняно з рідкими електролітами) вважається еталоном для практичної експлуатації ТТА [2]. Багато сучасних матеріалів задовольняють цю вимогу лише частково: наприклад,  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) має  $\sim 10^{-4}$  См/см, а полімери на основі полі(оксиетилену) – близько  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  См/см при кімнатній температурі [2]. Недостатня провідність призводить до високого внутрішнього опору і поганих високошвидкісних характеристик. Тому тривають інтенсивні дослідження з метою відкриття нових суперіонних твердих електролітів (зокрема склоподібних сульфідів, нових галогенідних солей тощо) та оптимізації композитних електролітів, здатних швидко проводити струм при кімнатній температурі [2, 19].

При роботі ТТА можуть спостерігатися певні механічні навантаження, що порушують стабільність елементів. Під час заряду і розряду електроди, такі як металевий літій або інтеркаляційні катоди, зазнають об'ємних змін. В обмеженому об'ємі твердотілого елемента ці об'ємні зміни можуть генерувати значні напруження на межі розділу і в крихкій фазі електроліту [7, 8]. Багаторазове циклування може призвести до утворення тріщин в електроліті або розшарування пасивуючого шару, відомого як шар SEI (solid electrolyte interface), що різко збільшує імпеданс комірки або призводить до виходу її з ладу. Наприклад, покриття металом літію може спричинити тиск, який призводить до розтріскування керамічного електроліту (полегшуючи утворення дендритів) [18]. Дослідники підкреслюють «критичну роль механіки» в ТТА – ефективні тверді електроліти

повинні не тільки проводити іони, але й пристосовуватися до деформації або бути в парі з піддатливими прошарками, щоб буферизувати напруження [3]. Це складна матеріалознавча проблема: кераміка міцна, але крихка, тоді як полімери м'які, але можуть повзти під тиском. Більше того, підтримка повного контакту без зовнішнього тиску протягом багатьох циклів є складним завданням. Для вирішення проблеми механічної деградації необхідна розробка надійної конструкції, можливо, більш еластичних твердих електролітів (або сконструйованих каркасів) [3].

Більшість твердих електролітів є нестійкими по відношенню до електродних матеріалів. Наприклад, сульфідні тверді електроліти (СТЕ) можуть відновлювально розкладатися при контакті з металевими літійовими анодами, утворюючи інтерфази сульфід/Li і витрачаючи електроліт. Оксидні електроліти, такі як LLZO, можуть повільно відновлюватися літієм або зазнавати карбонізації літію в навколишньому повітрі. Також можливі реакції катод-електроліт, особливо з високовольтними катодами – наприклад, сульфіди можуть окислюватися при  $> \sim 2,5$  В і вивільняти сульфур або утворювати резистивні сполуки [2]. Для зменшення цього ефекту на частинки катоду або на метал літію часто наносять захисні буферні шари ( $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , полімери тощо), які діють як міжфазні модифікатори [17]. Небажані побічні реакції не тільки збільшують опір комірки, але й можуть призвести до виділення газу або погіршення стану компонентів з часом [2, 3]. Для вирішення цієї проблеми досліджуються вдосконалені композиції твердих електролітів (наприклад, галогенідні електроліти, які мають більшу стабільність, або гібридні електроліти з самопасивуючими добавками).

Проблеми масштабування та виробництва, а також вища вартість дещо сповільнюють розвиток масового виробництва ТТА. Високоєфективні керамічні електроліти, або неорганічні тверді електроліти (НТЕ) часто вимагають енергоємного синтезу (високотемпературне спікання або вакуумне осадження тонких плівок), і їх важко виготовити у вигляді мембран з великою площею поверхні і без дефектів. Крім того, збірка комірок з твердими компонентами вимагає точного тиску і вирівнювання. Технології виробництва ТТА (наприклад,

спікання в іскровій плазмі, стрічкове лиття і ламінування тощо) ще не настільки розвинені і дешеві, як намотування і заповнення рідким електролітом ЛІА [3, 20]. Крім того, деякі матеріали для твердих електролітів використовують дорогі або дефіцитні елементи (наприклад, германій у сульфіді  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS) або покриття з золота/сплавів для змочування металу літію). Нещодавній огляд комерціалізації ТТА підкреслює потребу в більш економічно ефективних, високопродуктивних методах виробництва і кращому контролі якості плівок твердих електролітів [20].

Для того, аби повністю перейти на технологію використання повністю ТТА необхідно вирішити ряд питань: пригнічення росту дендритів, краще транспортування іонів, забезпечення механічної міцності, стабільності та масштабування виробництва [1, 3]. Дослідники активно розробляють шляхи вирішення цих недоліків – від нових хімічних складів електролітів до продуманих конструкцій електродів – і демонструють постійний прогрес.

### **1.1.3 Сфери застосування та перспективи**

Розвиток ТТА значною мірою обумовлений можливістю у застосуванні їх в умовах високих навантажень. Електромобілі, мабуть, є основною сферою застосування – автомобільна промисловість потребує акумуляторів з більшою густиною енергії (для більшого запасу ходу) і підвищеною безпекою. ТТА з металевими літєвими анодами можуть суттєво збільшити енергоємність акумуляторів електромобілів, а властива їм безпечність може зменшити потребу у важких захисних кожухах і системах охолодження [8, 19]. Найбільші автовиробники та стартапи інвестували в дослідження ТТА з метою комерціалізації в середині 2020-х років. Через стійкість ТТА до екстремальних умов і надійність, вони знаходять застосування в аерокосмічній та оборонній галузі (наприклад, у супутниках або військовій техніці, де збій не допускається).

ТТА використовуються і у побутовій електроніці, наприклад тонкоплівкові твердотільні мікроакумулятори в деяких інтегральних схемах і сенсорних системах. В перспективі можливе створення смартфонів та ноутбуків з

використанням ТТА, які будуть легшими і не становитимуть пожежної загрози. ТТА також досліджуються для великомасштабного зберігання енергії (наприклад, для домашніх акумуляторних систем або мережевих сховищ), головним чином через їхню безпеку – акумулятор, який не може загорітися або протікти, є дуже вигідним для безпілотних, розподілених установок. Тривалий термін служби деяких хімічних речовин ТТА також може бути важливим для стаціонарних сховищ, щоб зменшити частоту обслуговування і заміни [3, 4].

Слід зазначити, що початкова комерціалізація, швидше за все, буде зосереджена на нішевих або преміум-технологіях, де переваги продуктивності виправдовують вищу вартість. Наприклад, перші ТТА можуть з'явитися в електроніці високого класу або дорогих моделях електромобілів в обмеженій кількості [1]. У міру подолання виробничих проблем і збільшення масштабів виробництва ця технологія може поширитися на електромобілі масового ринку і більш широке коло споживчих пристроїв. Переносна електроніка та медичні імпланти є ще однією нішею найближчого майбутнього – тут навіть невеликі покращення фактору безпеки та розміру є цінними, і твердотільні мікроакумулятори вже продемонстрували успіх у цих сферах [11].

Загалом, ТТА розглядаються як рішення наступного покоління, що відповідає зростаючому попиту на безпечніші та ефективніші системи зберігання енергії [1, 21]. За останні роки відбувся стрімкий прогрес: було створено численні прототипи, деякі з них досягли густини енергії та тривалості циклу на рівні або навіть більше, ніж сучасні ЛІА [3, 22]. Якщо дослідники та інженери зможуть подолати зазначені недоліки, зокрема масштабування виробництва та забезпечення надійності, очікується, що ТТА стануть невід'ємною частиною майбутньої електричної мобільності та передової електроніки [1, 3]. Розглядаючи перспективи розвитку ТТА на даний час, можна зробити висновок, що ТТА можуть стати основою безпечніших електромобілів, довговічніших портативних гаджетів і надійних мережевих накопичувачів.

## 1.2 Електродні матеріали для ТТА

### 1.2.1 Катодні матеріали для ТТА

Катооди, що використовують в ТТА мають забезпечувати високі показники напруги та ємності, зберігаючи при цьому стабільність та мати гарний контакт з твердим електролітом. Для катодних матеріалів традиційним вибором залишаються мультиметалічні оксиди завдяки їхній високій густині енергії та тривалому терміну служби; однак їхня залежність від таких матеріалів, як кобальт і нікель, створює проблеми сталого розвитку, включаючи вплив на навколишнє середовище від видобутку та високі матеріальні витрати [23]. На противагу цьому, органічні катооди привертають увагу завдяки своїй поширеності в природі та економічності. Однак низька густина енергії є недоліком, який необхідно вирішити порівняно з неорганічними матеріалами [24].

#### 1.2.1.1 Шаруваті оксиди (LCO і NMC)

Літій кобальт оксид (LCO,  $\text{LiCoO}_2$ ) – катодний матеріал, який має робочу напругу близько 3,8 В (макс.  $\sim 4,2$  В) відносно  $\text{Li}^+/\text{Li}$  і на практиці забезпечує питому ємність  $\sim 140\text{--}150$   $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$  [20]. Шарувата структура LCO зазнає незначних змін під час циклування ( $\sim 2$  % зростання кристалічної решітки), що сприяє стабільності під час циклування. Однак, при напрузі вище  $\sim 4,2$  В LCO може виділяти кисень і зазнавати теплового розряду в ЛІА. У ТТА LCO має більші переваги завдяки надійному захисту твердого електроліту, що зменшує ризик загоряння. Основною проблемою використання даного катоду є міжфазна реакційна здатність на межі розділу LCO | твердий електроліт, особливо, якщо використовується СТЕ. Висока напруга LCO перевищує вікно стабільності типових СТЕ (зачасту  $< 2,5\text{--}3$  В), що спричиняє окислювальний розклад електроліту [25]. Це призводить до утворення резистивних міжфазних шарів і зменшення значення питомої ємності. Наприклад, LCO в контакті з сульфідом, таким як LGPS, утворює деградаційний шар, який зростає під час циклування [26]. Для уникнення такого явища застосовують нанесення захисних катодних покриттів (наприклад,  $\text{LiNbO}_3$

або  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), щоб запобігти прямому контакту між LCO і CTE [27]. З електролітами на основі оксидів (наприклад, LLZO) LCO є більш хімічно стабільним, але неякісно сплавлений контакт може підвищити міжфазний опір. Досягнення низькоімпедансного розділу тверде тіло | тверде тіло є непростю задачею – будь-які щілини або шорсткості на межі розділу LCO | твердий електроліт перешкоджають перенесенню іонів. Нещодавні дослідження показують, що формування електроліту на місцях довкола частинок LCO або високотемпературне спікання може значно зменшити опір поверхні розділу фаз [28]. Загалом, LCO може функціонувати в ТТА і забезпечувати прийнятну ємність ( $\sim 80\text{--}130 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$ ) [28], але вимагає ретельної певної модифікації (покриття, тиск або спікання композитних катодів) для забезпечення стабільної циклічності.

Оксиди нікелю, марганцю та кобальту (NMC) – катоди NMC ( $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ) можуть мати регульований хімічний склад, серед найпоширеніших – NMC622 ( $\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ) та NMC811 ( $\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$ ) (нікель забезпечує енергію, кобальт – стабільність, манган – безпеку та збалансовує вартість) із типовою середньою напругою  $\sim 3,6\text{--}3,8 \text{ В}$  відносно  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Мають вищу практичну ємність ( $160\text{--}200 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$ , до  $\sim 280 \text{ mA}\cdot\text{год/г}$  теоретично) [20], ніж LCO, завдяки вмісту нікелю, що забезпечує більш повне літіювання. Варто зазначити, що у заряджених станах ( $>4,2 \text{ В}$ ) NMC наближається до повного (де)літіювання  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ , а оксидна решітка може стати нестабільною, що зазвичай призводить до виділення кисню і агресивного окислення більшості твердих електролітів, прискорюючи їх деградацію [26]. В результаті спостерігається підвищення опору міжфазної поверхні, що складається з продуктів розкладу електроліту (наприклад,  $\text{Li}_2\text{S}$ , сульфідів металів, фосфатів); ця міжфазна поверхня потовщується під час циклування за кінетикою, що визначається дифузією (поведінка моделі Вагнера) [26], що погіршує транспорт іонів літію, призводить до збільшення імпедансу з часом і поступового зниження ємності. В залежності від відсоткового вмісту нікелю в NMC, катоди будуть вирізнятися структурною стійкістю. Досліджено, що NMC з високим вмістом нікелю демонструють структурну нестабільність, що спричинена анізотропним стисканням решітки в стані глибокого заряду, і створює

локальні концентрації напружень уздовж меж між частинками [29]. Локальні концентрації напружень переростають у мікротріщини уздовж меж між частинками навіть у першому зарядовому стані. Мікротріщини можуть спричиняти втрату фізичного контакту між частинами катода і електролітом, збільшуючи опір комірки. Дослідження NMC з високим вмістом нікелю підтвердили, що вищий вміст нікелю має тенденцію посилювати анізотропні зміни параметрів решітки і механічні навантаження під час циклування [29]. Таким чином, NMC622, що містить 60 % нікелю матиме кращу структурну стійкість, ніж NMC, що мають надвисокий вміст нікелю – NMC811.

Для забезпечення успішної роботи NMC622 в ТТА дослідники використовують певні методики. Однією з найважливіших є поверхневе покриття частинок катода. Покриття, такі як  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  або інші стабільні оксиди/фосфати металів, можуть служити штучною твердою електролітною міжфазовою межею на катоді. Вони діють як бар'єр, що запобігає прямому контакту між NMC622 та електролітом, запобігаючи або сповільнюючи побічні реакції [30]. Покриття повинно бути рівномірним і тонким (десятки нанометрів), щоб не перешкоджати транспорту літєвих іонів. Елементи з покриттям NMC622 показали зменшення втрати ємності та нижчий ріст міжфазного опору порівняно з непокритим NMC622. Однак автори також виявили, що залишки карбонатів літію на поверхні катода (що утворюються під впливом повітря на NMC, утворюючи  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) можуть погіршувати характеристики акумулятора [30]. Тому вони розробили модифікований процес нанесення покриття для мінімізації  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , в результаті чого було отримано «гібридне» покриття, яке ще більше підвищило міжфазну стабільність [30]. Це свідчить про те, що ретельна підготовка поверхні катода у поєднанні з захисними покриттями дозволяє покращити використання NMC622 у ТТА. Інший підхід до вирішення проблеми високої напруги NMC полягає у виборі більш стабільного електроліту. Оксидні електроліти (наприклад, LLZO або  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3/\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$  типу NASICON) мають ширшу електрохімічну стабільність і не окислюються до ~5–6 В, легко покриваючи діапазон напруги NMC [22]. Серед недоліків використання NMC622 у ТТА

відзначають теплову нестабільність при повній зарядці: при перегріванні чи перезаряджанні акумулятора, катод може екзотермічно розкладатися (виділяючи кисень і тепло). У найгіршому випадку цей кисень може вступити в реакцію з літійовим анодом або полімерним електролітом, якщо вони присутні, що може спричинити перегрів. Для порівняння, катод  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) є набагато більш термостабільним (не виділяє кисень), що надає LFP внутрішню перевагу в пожежобезпеці [31]. Тим не менш, загальна безпека ТТА на основі NMC622 значно вища, ніж у звичайних ЛА, в першу чергу завдяки негорючим, твердим електролітам і фізичному пригніченню утворення дендритів. Загалом, катодний матеріал з основним компонентом NMC622 – це високоенергетичний катод, який може забезпечити ТТА конкурентоспроможну густину енергії, а при доцільній експлуатації зможе витримувати високу ємність протягом тривалого циклування у ТТА.

### **1.2.1.2 Олівін фосфат (LFP)**

Літій залізо фосфат ( $\text{LiFePO}_4$ ) – це катод поліаніонного типу (олівінова структура), який завдяки безпеці та довговічності знайшов широке застосування в традиційних ЛА. LFP працює при  $\sim 3,4$  В (рівне плато) відносно  $\text{Li}^+/\text{Li}$  з теоретичною ємністю  $170 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$  [20]. Використання LFP у ТТА має певні переваги: високу стабільність кристалічної структури (двофазний механізм  $\text{FePO}_4/\text{LFP}$ : під час заряджання  $\text{LiFePO}_4$  перетворюється на  $\text{FePO}_4$  шляхом делітіювання, у процесі розряджання відбувається оборотне перетворення  $\text{FePO}_4$  на  $\text{LiFePO}_4$  шляхом літіювання (рис. 1.1) [32]) з мінімальною деформацією решітки, чудову термічну та хімічну стабільність (відсутність виділення кисню при делітіюванні) та відносно низьку напругу, що добре суміщається з різними електролітами.

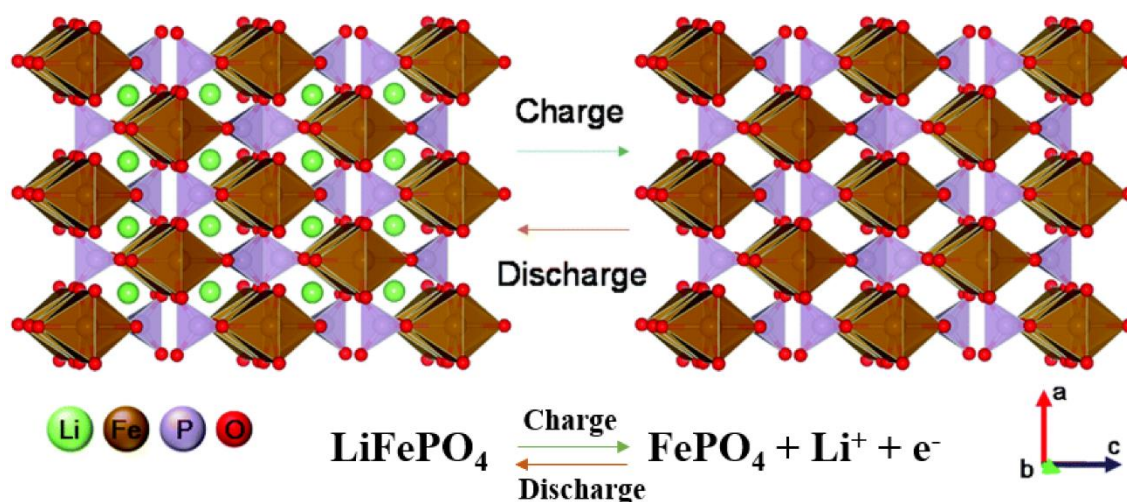


Рисунок 1.1 – Кристалічна структура  $\text{LiFePO}_4$  і  $\text{FePO}_4$

Зміна об'єму становить лише  $\sim 6-7\%$  під час повного делітіювання, що значно нижче, ніж у багатьох оксидних катодах [33]. Крім того, міцні ковалентні зв'язки P–O роблять LFP одним з найбезпечніших комерційних катодів [34]. Він не виділяє кисень при високій температурі, уникаючи перегріву, який може бути властивий LCO або NMC [31, 33]. Стабільний профіль напруги LFP дозволяє уникнути надвисоких потенціалів, які призводять до розкладання електроліту. Ці властивості є привабливими для використання їх у ТТА, що в першу чергу вирізняються безпекою та довшою тривалістю циклування. Для LFP у ТТА вирішальне значення має конструкція катодного композиту. LFP є помірним електронним провідником (зазвичай для ефективного транспорту іонів потребує додавання вуглецю). Дослідження підкреслюють необхідність балансу між морфологією, розміром частинок LFP та вуглецевим покриттям з іонною провідністю фаз католіту [33]. Нанорозмірний LFP з однорідним провідним вуглецевим покриттям, як правило, демонструє найкращі характеристики, забезпечуючи тісний контакт кожної частинки LFP з твердим електролітом і електронними шляхами [33]. Хороший контакт між частинками зменшує властивий твердим композитам більш високий міжфазний опір.

Підсумовуючи, LFP є традиційним високосумісним катодом для ТТА з точки зору структури та безпеки, за умови, що твердий електроліт обрано або розроблено таким чином, щоб він був стабільним при  $\sim 3,4$  В [20]. Катоди на основі LFP можуть

досягти хорошого збереження ємності протягом тисячі циклів і підтримувати низький опір на межі поділу поверхонь, забезпечуючи при цьому переваги хімічного складу LFP в плані безпеки.

Порівнюючи описані вище типи катодів, можна зробити висновок, що шаруваті оксиди (LCO, NMC) забезпечують найвищу густину енергії, але вимагають вирішення проблеми збільшення опору міжфазної поверхні і часто залежать від дефіцитних елементів (Co, Ni) [1]. LFP є більш безпечною альтернативою з трохи нижчою густиною енергії і тривалим терміном експлуатації, головна проблема якої полягає в досягненні високої іонної провідності (особливо при кімнатній температурі) без рідких фаз. Всі катоди в ГТА повинні бути сумісні з електролітом, стабільним у їхньому діапазоні напруги. Твердий електроліт на стороні катода повинен витримувати окислення при напрузі заряджання катода [35].

## **1.2.2 Анодні матеріали для ГТА**

При виборі анодних матеріалів для ГТА слід враховувати такі фактори, як висока густина енергії або потужності та стабільні показники циклічності. Однак різні матеріали мають певні недоліки, такі як обмежена питома ємність, утворення дендритів, проблеми міжфазної сумісності та швидка втрата ємності [1].

### **1.2.2.1 Металеві літійові аноди**

Металевий літій – анод із «нульовою напругою», який визначається як еталонний потенціал ( $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), і має набагато вищу питому ємність, ніж будь-який інший анод (теоретична  $3860 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ , оскільки він може віддавати один електрон на атом літію) [36]. Використання металевого літію може значно збільшити густину енергії – він має приблизно в 10 разів більшу ємність, ніж графіт ( $372 \text{ mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ ) [36], що дозволяє використовувати тонші аноди та отримувати вищу густину енергії комірки [37]. Експерименти показали, що критична густина струму для циклування без утворення дендритів у твердих електролітах є значно нижчою, ніж у рідких елементах [1]. Наприклад, електроліт LLZO може витримувати струм

лише  $\sim 0,3\text{--}0,5$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  до утворення літєвих дендритів [38], тоді як рідкі електроліти можуть витримувати більш високі струми. Твердий електроліт може тріснути або дозволити літїю поширюватися вздовж меж зерен під дією помірних струмів або дефектів [39]. Таким чином, неконтрольоване зростання дендритів залишається основною проблемою літєвих анодів у ТТА [1]. Дендрити в твердому електроліті можуть розростатися непомітно і зрештою з'єднати електроди, спричиняючи коротке замикання. Більше того, літїю може утворювати «мертвий літїю» (ізолювані металеві відкладення) [40]. Ще однією проблемою є ненадійний контакт між літїєм та електролітом. Твердий літїю не змочує керамічну поверхню, як рідина; будь-яка мікроскопічна шорсткість або нерівність призводить до точкових контактів і високої локальної густини струму. Це сприяє великому міжфазному опору і може спричинити проникнення літїю в точки контакту. Змочуваність міжфазної поверхні та зменшення початкового опору може покращити обробка поверхні (наприклад, покриття металевого літїю тонким шаром сплаву (In, Sn) або вуглецю). Для підтримання безперервного контакту також необхідний тиск – у багатьох експериментах ТТА застосовується незначний постійний тиск для підтримання контакту Li | твердий електроліт під час циклування [28]. Переважно використовують тонкі літєві фольги (десятки мікронів), оскільки більш товстий літїю збільшує вагу комірки без підвищення ємності та посилює механічне навантаження і ризик утворення дендритів [37, 41]. Дослідження показують, що ультратонкі літєві аноди допомагають мінімізувати механічне навантаження та послабити ефекти зміни об'єму, тим самим покращуючи стабільність межі розділу поверхні [42]. Підсумовуючи – металевий літїю є анодом з найвищою густиною енергії для ТТА, але для досягнення тривалого циклування без утворення дендритів і низького опору необхідно вирішити проблеми стабільності межі поділу фаз і покращити механічні характеристики [43].

### 1.2.2.2 Графітові аноди

Графіт (вуглець) – стандартний анод у комерційних ЛІА, інтеркалює  $\text{Li}^+$  при  $\sim 0\text{--}0,2$  В відносно  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , теоретична питома ємність становить  $372$   $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$  ( $\text{LiC}_6$ )

[34], що на порядок нижче, ніж у металевого літію, але все одно є високим показником. Шарувата структура графіту дуже стабільна під час циклування – він зазнає лише  $\sim 10\%$  розширення об'єму від повністю делітійованого до літійованого ( $\text{LiC}_6$ ). Він може пройти тисячі циклів у рідких елементах, якщо присутній стабільний SEI. У ТТА концепція SEI є іншою, оскільки сам твердий електроліт може слугувати захисним шаром. Графіт хімічно сумісний з багатьма твердими електролітами, адже не є високореакційним (маючи напругу близько 0 В, він може потенційно відновлювати певні електроліти, якщо вони містять відновлювані сполуки). Однак графіт має нижчу питому ємність ніж літійовий анод, що означає, що для досягнення тієї самої ємності елемента необхідний товстіший шар графіту, що знижує густину енергії і може збільшити опір елемента [1]. Проте графіт може використовуватися в ТТА для підвищення терміну експлуатації та полегшення обслуговування (відсутність дендритів). Коливання об'єму графіту на  $\sim 10\%$  є незначним, але навіть це може призвести до незначних змін контакту в твердотільній системі. Протягом довготривалого циклування може відбутися незначна втрата контакту або утворення тріщин у частинках, але загалом механічна циклічна стабільність графіту є відмінною порівняно з матеріалами з високою деформацією, такими як кремній. Графіт представляє більш безпечний анодний матеріал ніж металевий літій, який може підійти для ТТА, де першочергове значення має довговічність, а вимоги до енергії помірні.

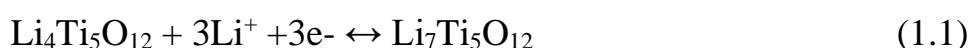
### 1.2.2.3 Кремнієві аноди

Кремній (Si) – є перспективним анодом з високою ємністю, який утворює сплави з літієм. Має теоретичну ємність  $\sim 3579$   $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$  ( $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ) – майже в 10 разів більше, ніж графіт, і майже рівну з металевим літієм в  $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$  (хоча об'ємна ємність нижча, ніж у літійового металу) [44]. Кремній працює при  $\sim 0,1\text{--}0,2$  В відносно  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (дещо вищий потенціал, ніж у металевого літію, що може підвищити безпеку ТТА). В звичайних ЛІА кремнієві аноди зазнавали великих змін об'єму ( $\sim 300\%$ ), що призводило до подрібнення частинок, втрати електричного контакту і безперервного руйнування SEI [45]. Дослідження показали, що кремній

може проявляти більшу ефективність в твердому електроліті, пояснюючи тим, що твердий електроліт підтримує контакт і не затоплює поверхню кремнію електролітом (не відбувається постійного відновлення SEI) [37]. Однак значна зміна об'єму кремнію зберігається і для ТТА – під час (де)літіювання вона призводить до коливань міжфазних меж і внутрішнього напруження, що може призвести до розтріскування твердого електроліту або композитної структури, що в результаті призведе до втрати контакту або навіть виходу з лади акумулятора [46]. Дослідники вивчають наноінженерні рішення для використання кремнію в ТТА – наприклад, використання наноструктурованого кремнію (наночастинок, нанодротів або пористого Si) може надати матеріалу внутрішній вільний об'єм для розширення без значних зовнішніх змін розмірів [47]. Ще одним підходом є використання композитного анода, де кремній змішується з полімерним твердим електролітом, що може деформуватися (так звана «буферна матриця») [48]. У висновку, кремній є безпечнішою альтернативою металевому літійового аноду (вищий робочий потенціал, відсутність утворення дендритів металевого літію, оскільки літій легований у матриці), при цьому зберігаючи високу енергетичну ефективність.

#### 1.2.2.4 Анод з титанату літію (LTO)

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) зі структурою шпінелі є широко вживаним і перспективним анодним матеріалом для ЛІА з високою густиною потужності. Доведено чудові переваги LTO, як електродного матеріалу, серед яких «нульове напруження» під час циклічного руху, висока циклічність, висока робоча напруга (близько 1,55 В відносно  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), стійкість до формування плівки твердого електроліту на межі поділу (SEI) і дендритів літію, що забезпечує високу кулонівську ефективність та безпеку [49, 50]. Теоретична ємність LTO становить 175  $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$  і є результатом проходження оборотної реакції [51, 52]:



Особливістю LTO є його властивість «нульової деформації» – під час заряду/розряду літійо решітка LTO практично не зазнає об'ємних змін (<1 %), що різко контрастує з розширенням ~10–12 %, яке спостерігається в графітових анодах [53]. Ця незначна зміна об'єму означає, що аноди LTO можуть підтримувати надзвичайно довгий цикл експлуатації (продемонстровано понад 20 000 циклів у ЛІА) з мінімальним механічним зношуванням [54]. Спочатку вважалося, що анод LTO не буде мати жодної твердої міжфазної електролітної межі (SEI) завдяки своєму вищому потенціалу; проте пізніші дослідження показали, що на поверхні LTO все ж утворюються різні відкладення та SEI [54]. У комірках з рідким електролітом високоактивна поверхня LTO може каталізувати побічні реакції (особливо в присутності домішок або вологи), що іноді призводить до виділення газу та набрякання в герметичних комірках [54]. У твердотільних системах відсутність рідких розчинників запобігає утворенню побічних продуктів реакції. Сумісність LTO з твердими електролітами є трохи нижчою порівняно з іншими анодними матеріалами, однак існують тверді електроліти (оксидних і сульфідних типів), які є стабільними при ~1,5 В. Наприклад, оксидні електроліти (наприклад, LLZO) мають широкі вікна електрохімічної стабільності (~0–6 В) і демонструють хорошу сумісність з LTO [55]. Серед недоліків зазначають низьку електронну і іонну провідність LTO, що є обмеженням для широкого застосування LTO [56]. На сьогоднішній день вжито певних заходів щодо покращення електронної або іонної провідності, така як легування полівалентними іонами [57], покриття провідними матеріалами [58] і композиції з іншими анодними матеріалами [59].

### 1.3 Електроліти для ГТА

Тверді електроліти в ГТА розділяють на три основні типи: неорганічні тверді електроліти (НТЕ), тверді полімерні електроліти (ТПЕ) та композитні полімерні електроліти (КПЕ) [60]. Кожен з цих типів має притаманну їм структуру та механізм транспорту іонів, а також відрізняється іонною провідністю, механічною

та хімічною стабільністю, сумісністю з електродами та діапазоном робочих температур.

### 1.3.1 Неорганічні тверді електроліти (НТЕ)

НТЕ зазвичай є керамічними або скляними літій-іонними провідниками. До них належать матеріали на основі оксидів (такі як гранатоподібна структура LLZO, фосфати типу NASICON, такі як LATP і перовскіти, такі як  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ ), а також матеріали на основі сульфідів (такі як склокераміка і аргіродит) і нові галогенідні тверді електроліти [61]. Такі неорганічні електроліти утворюють жорсткі кристалічні або скляні структури, в яких іони  $\text{Li}^+$  мігрують через пустоти або міжвузлові шляхи. Багато неорганічних електролітів досягають високої іонної провідності при кімнатній температурі в діапазоні  $10^{-4}$ – $10^{-2}$  См/см, що порівнюється з показниками рідких електролітів або навіть перевищує їх [62]. Наприклад, сульфідні електроліти, такі як LGPS, можуть досягати іонної провідності  $\sim 1 \cdot 10^{-2}$  См/см завдяки більшим, більш поляризованим аніонам сірки, які послаблюють кулонівське притягання до  $\text{Li}^+$  та підвищують рухливість [3]. Оксидні кераміки зазвичай мають дещо нижчу провідність ( $10^{-4}$ – $10^{-3}$  См/см для LLZO та LATP), але часто характеризуються ширшими вікнами електрохімічної стабільності та кращою сумісністю з високовольтними катодами [61, 62].

За своєю структурою оксидні електроліти зазвичай кристалічні з чітко визначеними місцями розташування Li та каналами дифузії, тоді як сульфідні електроліти можуть бути скляними або полікристалічними. Сульфіди м'якші і можуть бути холодно пресовані до тісного контакту з електродами, утворюючи щільні шари електроліту без необхідності високотемпературного спікання [3]. Цей процес холодного пресування забезпечує мінімальний опір на межі зерен і хороший міжфазний контакт, що сприяє зменшенню міжфазного імпедансу і пригніченню утворення літєвих дендритів на аноді [3]. На відміну від них, оксидні електроліти є дуже жорсткими і крихкими. Вони мають високий модуль зсуву (наприклад, модуль зсуву гранату LLZO становить близько 60–70 ГПа), що теоретично може протидіяти проникненню дендритів [3]. Однак на практиці крихкість кераміки

може призвести до мікротріщин або дефектів меж зерен, через які може проникати літій.

Неорганічні електроліти, як правило, мають чудову теплову стабільність і можуть працювати в широкому діапазоні температур. Оксидна кераміка стабільна при високих температурах (часто до 300 °C і більше) без розкладу, що значно перевищує діапазон полімерних електролітів. Сульфідні електроліти, як правило, мають нижчі температури розкладу (деякі кристалізуються або втрачають сірку при >250 °C), але вони все одно є негорючими твердими речовинами і безпечні до температур, при яких виходять з ладу електроди або інші компоненти комірки. При температурах нижче температури навколишнього середовища іонна провідність в неорганічних електролітах знижується (оскільки іонний перенос сповільнюється), але багато з них зберігають достатню провідність принаймні до 0 °C і, перевершують показники ТПЕ, які можуть стати високоомними при охолодженні до кімнатної температури або нижче [63].

Багато оксидних електролітів (таких як LLZO) є термодинамічно стабільними щодо металевого літію і не зазнають значного відновлення; таким чином, LLZO може підтримувати стабільний контакт [61]. На відміну від цього, деякі оксидні електроліти не є стабільними щодо металевого літію: зокрема, LATP типу NASICON містить у своїй структурі  $Ti^{4+}$ , який легко відновлюється літієм до  $Ti^{3+}$ . Коли LATP безпосередньо контактує з анодом з металевого літію, відновлення  $Ti^{4+}$  призводить до утворення змішаної електронно-іонної провідної міжфази (що містить фази  $Ti^{3+}$  і можливого утворення  $Li_xTiO_y$ ), яка викликає коротке замикання елемента і призводить до його швидкого виходу з ладу [61]. Таким чином, незважаючи на високу провідність LATP ( $\sim 7 \cdot 10^{-4}$  См/см) і хорошу стабільність у повітрі, його не можна безпосередньо використовувати з металевим літієм без захисного прошарку, що запобігає шкідливій реакції відновлення [61]. Сульфідні електроліти також мають схильність до хімічної нестабільності щодо металевого літію, оскільки літій може відновлювати сполуки сірки з утворенням  $Li_2S$  і  $Li_3P$  на межі розділу. Ці продукти відновлення можуть утворювати пасивуючу SEI, яка,

певною мірою, перешкоджає протіканню подальшої реакції – може пропускати іони літію, але не допускає протіканню електронів.

Використання високовольтних катодних матеріалів (наприклад, NMC та LCO) може призводити до окислення багатьох твердих електролітів. Оксидні електроліти, як правило, мають широкі діапазони електрохімічної стабільності (LLZO і LATP стабільні до  $\sim 5\text{--}6$  В відносно  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), тому вони не розкладаються при контакті з зарядженим високовольтним катодом [61]. Однак сульфідні електроліти мають вузьку окиснювальну стабільність; наприклад, LGPS починає окислюватися при напрузі близько 2,5 В відносно  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , що значно нижче типових потенціалів катодів [62]. Щоб цього запобігти частинки катоду покривають за допомогою  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  для захисту сульфідного електроліту від прямого впливу сильно окиснювальної поверхні катоду [3].

Ще одним недоліком використання сульфідних електролітів є те, що сульфідні дуже реактивні з вологою повітря – навіть незначна вологість призводить до гідролізу сульфідів з утворенням сірководню (є токсичним і має неприємний запах) та твердих побічних продуктів, таких як  $\text{LiOH}$  і  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  [62]. Утворення таких побічних реакцій призводить до ускладненої роботи з електролітами, погіршення іонної провідності, збільшення імпедансу ГТА. Тому ГТА з сульфідними електролітами необхідно виготовляти в надзвичайно сухих умовах (вологість  $<1$  ppm) або захищати сульфідні покриття на випадок короткочасного контакту з повітрям [62]. Порівнюючи з сульфідними електролітами, оксидні кераміки набагато більш вологостійкі; наприклад, LATP і LLZO стабільні в звичайному сухому повітрі (хоча LLZO може поглинати  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  і з часом утворювати поверхневий шар  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ).

У висновку можна сказати, що НТЕ мають відмінну іонну провідність (особливо сульфідні, що конкурують з рідинами) та пожежобезпечність, а їх високі модулі пружності роблять їх теоретично здатними пригнічувати ріст дендритів літію. Можуть витримувати роботу ГТА за високих температур і деякі з НТЕ можуть бути сумісні з високовольтними катодами. Проте НТЕ є крихкими і жорстка кераміка часто погано контактує з поверхнями електродів без

застосування тиску або спеціальних прошарків, що призводить до високого міжфазного опору. Оксидні електроліти зазвичай вимагають спікання при підвищених температурах (наприклад,  $>1000$  °C для LLZO), що ускладнює інтеграцію з матеріалами електродів і збільшує вартість [64]. Сульфідні електроліти не потребують спікання, але виготовлення ТТА з такими електролітами необхідно проводити в повністю сухому середовищі, в іншому випадку будуть призводити до утворення негативних побічних реакцій. Дослідження зосереджені на вдосконаленні конструкції межфаз (наприклад, надтонкі покриття, градуйовані межфази або використання проміжних шарів, таких як тонкі плівки LLZO або LiPON) та розробці нових неорганічних провідників (таких як галогенідні електроліти), які поєднують високу провідність з кращою сумісністю межфаз та стабільністю на повітрі [61, 65].

### 1.3.2 Тверді полімерні електроліти (ТПЕ)

ТПЕ складаються з літієвої солі, розчиненої в полімерній матриці, що утворює тверду (або напівтверду) іонопровідну плівку. Типовим прикладом є поліетиленоксид (PEO) з літієм біс(трифторметансульфоніл)імідом (LiTFSI), який був одним з перших ТПЕ [63]. Полімери, такі як PEO, містять полярні функціональні групи (ефірні атоми кисню в PEO), які координують іони літію, сприяючи дисоціації солі літію та полегшуючи рух іонів [63]. На відміну від неорганічних кристалів, ці полімери зазвичай є аморфними або напівкристалічними; іонна провідність відбувається переважно в аморфних областях, оскільки рух  $\text{Li}^+$  пов'язаний з динамікою полімерного ланцюга. Іонна провідність ТПЕ сильно залежить від температури – при кімнатній температурі більшість чистих полімерних електролітів мають низьку іонну провідність – зазвичай в діапазоні  $10^{-7}$ – $10^{-6}$  См/см, що на кілька порядків нижче, ніж у рідких електролітів [66]. Наприклад, високомолекулярний PEO з сіллю LiTFSI є в основному кристалічним і при кімнатній температурі його значення іонної провідності складає  $\sim 10^{-8}$ – $10^{-7}$  См/см при 25 °C. При нагріванні вище температури плавлення PEO ( $\sim 60$  °C) (до повністю аморфної фази) провідність може зрости до

$\sim 10^{-4}$  См/см [63]. Для того аби досягти підвищення іонної провідності в ТПЕ, застосовують методи зниження кристалічності полімеру (наприклад, шляхом створення розгалужених або зшитих полімерних структур, змішування різних полімерів або додавання пластифікаторів і наповнювачів) [63].

ТПЕ є гнучкими, м'якими та адгезивними порівняно з неорганічною керамікою. Еластичність дозволяє мембранам ТПЕ підтримувати тісний контакт з поверхнями електродів, пристосовуватися до шорсткості частинок електрода і тим самим зменшувати міжфазний опір на початковому етапі. Крім того, полімери мають набагато меншу густину і можуть бути дуже тонкими (десятки мікронів) без розтріскування, що є перевагою для отримання вищих значень густини енергії. Але характерна ТПЕ еластичність може означати, що ТПЕ мають низький модуль зсуву (порядку МПа). Згідно з класичним критерієм Монро-Ньюмана, електроліт повинен мати модуль зсуву, що вдвічі перевищує модуль літію (модуль металу літію  $\sim 4$  ГПа), щоб повністю запобігти проникненню дендритів. ТПЕ не відповідають цій вимозі, тому на практиці вони не пригнічують ріст дендритів – якщо літій починає нерівномірно осаджуватися, він може деформувати полімер. Утворення дендритів літію спостерігається під дією високої густини струму або після довготривалого циклування [67, 68]. ТПЕ з літієм можуть утворювати SEI, що містить продукти розпаду полімеру та розкладу солей (наприклад, LiF з LiTFSI, літієві алкоксиди тощо). SEI може забезпечити тривалий цикл роботи літієвого металевого анода при низькій та помірній густині струму.

ПТЕ, на відміну від НТЕ, демонструють гарну еластичність, гнучкість і здатність формувати стабільний інтерфейс з електродами. Вони містять солі літію, що забезпечує іонну провідність у полімерній матриці [69]. Завдяки своїй м'якості вони забезпечують хороший контакт між електродом та електролітом і можуть виконувати функції як сепаратора, так і електроліту. Найчастіше використовують поліетиленоксид, фторовані полімери, полікарбонати, поліестери, полінітрили та біополімери. Головним недоліком полімерних електролітів є їхня низька іонна провідність при кімнатній температурі, яка потребує підвищення температури для досягнення прийняттого рівня роботи.

### 1.3.3 Композитні полімерні електроліти (КПЕ)

Для поєднання переваг обох класів матеріалів – високої провідності НТЕ та гнучкості ТПЕ – було розроблено КПЕ, в яких неорганічні частинки вводять у полімерну матрицю для покращення іонної провідності, механічної стабільності та електрохімічної сумісності [70]. Такий підхід дозволяє зменшити кристалічність полімеру, збільшити кількість шляхів для переносу іонів і водночас зберегти гнучкість та оброблюваність. У композиті керамічні частинки дисперговані по всій полімерно-сольовій матриці, утворюючи гетерогенний багатофазний електроліт. Наповнювачі можуть бути інертними ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , які самі по собі не проводять  $\text{Li}^+$ ), або активними – такими як LLZO, LLTO чи LATP, які є провідниками літію [71]. Останні не лише підсилюють механічні властивості, а й самі беруть участь у процесі іонної провідності.

В ТТА з КПЕ іон літію може мігрувати через полімерну фазу, через керамічні частинки (якщо вони є активними провідниками) і, особливо, вздовж міжфазних меж між полімером і частинками. Дослідження показали, що межа розділу полімер | кераміка може діяти як швидкий шлях провідності іонів завдяки локалізованому хаосу в полімерних ланцюгах і можливим шарам просторового заряду, що полегшують перескакування іонів [63]. Додавання керамічних наповнювачів часто порушує кристалічність напівкристалічних полімерів, таких як PEO, збільшуючи частку аморфної фази і тим самим підвищуючи іонну провідність [63]. Навіть інертні оксиди ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  тощо) мають виражений ефект пригнічення рекристалізації PEO, а також можуть поглинати частину аніонів на межі розділу, ефективно збільшуючи кількість вільних  $\text{Li}^+$  в полімерній фазі [63]. Ось чому навіть «пасивні» наповнювачі часто призводять до вищої іонної провідності в композитах, ніж чистий полімерний електроліт. Використання активних керамічних частинок (наприклад, порошоків LLZO або LATP) може забезпечити безперервні або просочувальні шляхи для транспортування  $\text{Li}^+$ , якщо навантаження є достатньо високим, що ще більше підвищує іонну провідність [63]. Наприклад, композит PEO з 15–20 мас.% LATP або LLZO може досягти провідності при кімнатній

температурі порядку  $10^{-5}$ - $10^{-4}$  См/см, що значно перевищує провідність чистого РЕО за тієї ж температури [72].

Окрім провідності, КПЕ мають покращені механічні властивості порівняно зі звичайними ТПЕ. Жорсткі керамічні частинки, дисперговані в полімері, діють як армувальні елементи, збільшуючи модуль і твердість плівки електроліту [63]. Загалом, композит можна розглядати як полімер, армований волокнами або частинками, аналогічно тому, як скловолокно зміцнює пластик. Вищий модуль пружності може призводити до перешкоджання проникнення дендритів літію – частинки можуть відхиляти або блокувати зростаючі дендрити, змушуючи їх рости навколо твердих фаз. Більш того, наявність керамічного наповнювача може зменшити загальну частку м'якого полімеру, утворюючи композит, який менш схильний до деформації під навантаженням. Загалом, КПЕ демонструють кращу стійкість до короткого замикання, спричиненого дендритами, ніж чисті ТПЕ, про що свідчать вищі критичні густини струму та довший цикл роботи [68].

Наповнювачі КПЕ можуть призводити очищувальний ефект для домішок, таких як вода або кислотні сполуки. Наприклад, керамічні оксиди можуть поглинати вологу в полімері, запобігаючи її реакції з літієм або сіллю [63]. Деякі оксидні наповнювачі ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) можуть нейтралізувати HF (що утворюється в результаті розкладу солі  $\text{LiPF}_6$  в деяких системах) і, як правило, діють як стабілізатори полімерно-сольової матриці. Активні наповнювачі, такі як LATP або LLZO мають широку електрохімічну стабільність та можуть розширити діапазон стабільної напруги КПЕ.

Хімічний склад поверхні наповнювача може суттєво впливати на характеристики КПЕ. Частинки наповнювача часто піддають поверхневій функціоналізації (за допомогою силан-з'єднувальних агентів або покриття іонними рідинами тощо) для поліпшення їх дисперсії та створення сприятливого SEI для транспорту  $\text{Li}^+$ . Якщо полімер погано змочує керамічну поверхню, можуть утворитися міжфазні порожнини, що збільшують опір.

Перевагами КПЕ є покращена іонна провідність при температурі навколишнього середовища порівняно з чистими полімерами, краща механічна

міцність та стійкість до росту дендритів, а також часто покращена міжфазна стабільність як з літійовими анодами, так і з високовольтними катодами [68]. Надалі дослідження зосереджуються на оптимізації складу композитів – пошуку ідеального полімерного носія, оптимального типу та розміру наповнювача (від нанорозмірних частинок до навіть 3D-суцільних каркасів) та найкращої міжфазної взаємодії між ними [68]. Одним із перспективних напрямків є використання нанорозмірних керамічних наповнювачів, які забезпечують велику міжфазну площу і можуть значно зменшити кристалічність полімеру навіть при низьких навантаженнях. Іншим є створення ієрархічних композитів (багат шарових або функціонально градуйованих електролітів), де, наприклад, шар з високим вмістом наповнювача стикається з металевим літієм для перешкодження росту дендритів, а шар з більшим вмістом полімеру стикається з катодом для кращої гнучкості та контакту [60].

Вдосконалення в конструкції композитних електролітів, включаючи використання кераміки зі структурою NASICON, такої як LATP, в якості добавок, поступово покращують електрохімічні характеристики ТТА [61, 72]. Ці розробки наближають технологію ТТА до практичного застосування, спрямованого на використання всього потенціалу літійового металевого анода та високовольтних катодів із безпечною та надійною системою твердого електроліту [60, 67].

#### **1.4 LATP зі структурою NASICON**

Літій-алюміній-титан фосфату –  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) є швидким іонним провідником типу NASICON, який має тривимірну структуру і складається з « $\text{TiO}_6$ » (октаєдрів) і « $\text{PO}_4$ » (тетраєдрів) (рис. 1.2), що забезпечує шляхи для міграції  $\text{Li}$ -іонів, а, отже, демонструє високу іонну провідність порівняно з аналогічними матеріалами.

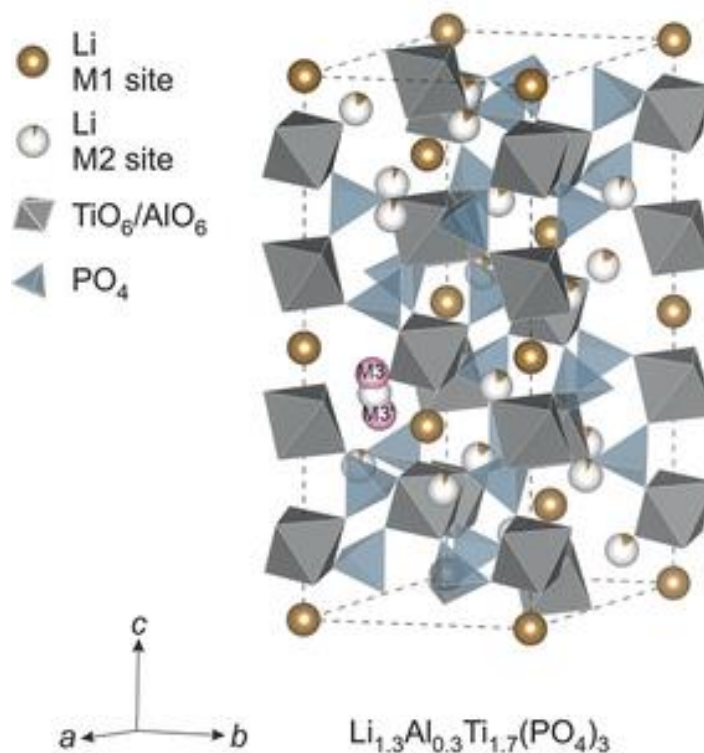


Рисунок 1.2 – Кристалічна структура LATP типу NASICON [73]

Заміна алюмінію ( $\text{Al}^{3+}$  замість  $\text{Ti}^{4+}$ ) вимагає додаткового  $\text{Li}^+$  для балансу заряду, який займає міжклітинні місця в структурі NASICON. Ця добре впорядкована решітка забезпечує високу рухливість  $\text{Li}^+$  і дозволяє досягти відносно високої об'ємної іонної провідності, яка при кімнатній температурі становить  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  См/см [74]. Високоякісна спечена кераміка LATP може досягати загальної провідності до  $\sim 0,6 \cdot 10^{-3}$  См/см ( $\sim 0,6$  мСм/см) [75]. Енергія активації для переходу  $\text{Li}^+$  в LATP є помірною ( $\sim 0,3$ – $0,4$  еВ), що відображає легкий транспорт у відкритих каналах NASICON. Однак на практиці межі зерен і пористість можуть перешкоджати ефективній провідності щільних гранул LATP, тому щільна кераміка LATP вимагає високотемпературного ( $>800$  °C) спікання, а такий процес може призвести до втрати літію.

Електроліти типу NASICON мають великий потенціал для використання в високоенергетичних ТТА завдяки високій провідності іонів літію, широкому електрохімічному вікну та низькій вартості. LATP не легкозаймистий та нетоксичний [74], стабільний у вологому середовищі, що спрощує збирання комірок [76], виготовляється з поширених і недорогих металів (Li, Al, Ti, P), що

знижує його вартість, витримує високі катодні струми без розкладання електроліту (частково тому, що найвищий ступінь окиснення Ті вже дорівнює +4) [74].

При написанні першого розділу було проведено поглиблений збір та аналіз актуальних наукових публікацій за останнє десятиліття щодо сфери розвитку виробництва твердотільних літій-іонних акумуляторів. На основі даного огляду була побудована подальша робота для власних досліджень. Встановлено, що ТТА поєднують значний потенціал підвищеної енергоємності та безпеки, однак мають і недоліки, зокрема, низька провідність твердих електролітів, проблеми інтерфейсу та сумісність електродних матеріалів та електролітів. Оглянуто сучасні варіанти вибору електродних матеріалів (катодів та анодів) до різних типів твердих електролітів (неорганічних, полімерних, композитних) – це дозволило окреслити вибір матеріалів для ТТА власного дослідження та запропонувати методи вирішення обмеженості використання певних матеріалів. Особливу увагу акцентовано на літій-провідній добавці LATP зі структурою NASICON, яка здатна покращити іоннопровідні та механічні властивості КІЕ. Перший розділ є підтвердженням актуальності теми ТТА і допомагає обрати напрям дослідження, а також є підґрунтям для експериментальної частини роботи, де досліджується вплив добавки LATP на електрохімічні характеристики ТТА.

## РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для того, аби довести вплив LATP зі структурою NASICON на електрохімічні характеристики ТТА було заплановано створення 2 систем – прототипи звичайних ЛІА з рідким електролітом та прототипи ТТА – для порівняння параметрів, таких як ємність та опір, цих систем між собою. Щоб довести вплив LATP на електрохімічні характеристики електродних матеріалів було заплановано створення 4 систем прототипів звичайних ЛІА з рідким електролітом: стандартну (анод | катод), з модифікованими анодом і катодом (модифікований анод | модифікований катод), з модифікованим анодом (модифікований анод | катод), з модифікованим катодом (анод | модифікований катод).

Для того, щоб перевірити вплив літій-провідної добавки на анодний матеріал, було вирішено обрати такий протиелектрод, який буде стабільним, стійким та інертним за нормальних умов експлуатації акумулятора. Таким умовам відповідає катодний матеріал LFP (див. підпункт 1.2.1.2) – має стабільний профіль напруги (плато близько 3,4 В відносно  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ), що не призводить до окислення електроліту та мінімізує утворення побічних реакцій [77]. Тобто при використанні LFP в системі LTO (модифікований LATP) | LFP, будь-які зміни в роботі акумулятора в порівнянні з системою LTO | LFP більшою мірою можна віднести до анодних ефектів. З цих же міркувань, було вирішено обрати дану систему, але з використанням твердого електроліту і порівняти їх. Таким чином, було заплановано розробити наступні прототипи ЛІА та ТТА з використанням анодного матеріалу LTO та катодного – LFP:

1) LTO (модифікований LATP) | LFP | рідкий електроліт / LTO | LFP | рідкий електроліт;

2) LTO (модифікований LATP) | LFP | рідкий електроліт / LTO (модифікований LATP) | LFP | твердий електроліт.

Варто зазначити, що для перевірки відтворюваності результатів отриманих при циклуванні комірок, необхідно було розробити по 2 зразки для однієї системи.

Вплив LATP на катодний матеріал перевіряли, використовуючи катод NMC622, як широко вживаний позитивний електрод у сучасних комерційних акумуляторах, у системі з LTO. По-перше, в цій системі було заплановано дослідити вплив літій-провідної добавки не лише на катод, а й на анод та на обидва робочих електроди одночасно. По-друге, дослідити цю систему, використовуючи модифіковані електроди з твердим електролітом та порівняти відповідну їй, але з використанням рідкого. Отже, для системи з анодним матеріалом LTO та катодним – NMC було заплановано розробити такі прототипи ЛІА та ТТА:

1) LTO | NMC (модифікований LATP) | рідкий електроліт / LTO | NMC | рідкий електроліт;

2) LTO (модифікований LATP) | NMC | рідкий електроліт / LTO | NMC | рідкий електроліт;

3) LTO (модифікований LATP) | NMC (модифікований LATP) | рідкий електроліт / LTO | NMC | рідкий електроліт;

4) LTO (модифікований LATP) | NMC (модифікований LATP) | рідкий електроліт / LTO (модифікований LATP) | NMC (модифікований LATP) | твердий електроліт.

Також було розроблено по 2 зразки для однієї системи.

## 2.1 Обґрунтування вибору складових для прототипів акумуляторів

В якості анодного матеріалу було обрано комерційний  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) (рис.2.1), оскільки він є оптимальним у використанні з точки зору безпеки та забезпечує довготривалий цикл експлуатації ЛІА. Анод LTO працює при  $\sim 1,55$  В відносно  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , таке значення потенціалу є достатньо високим для запобігання росту дендритів. Теоретична ємність LTO становить  $175 \text{ mA} \cdot \text{год}/\text{г}$  [51].

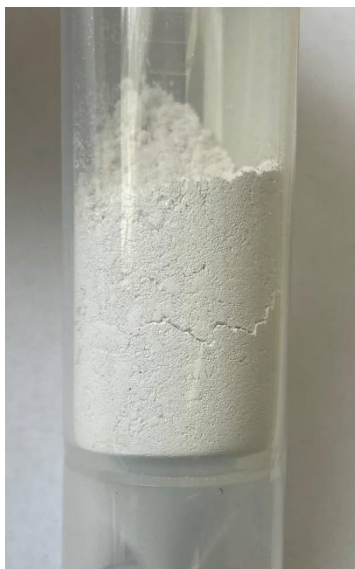


Рисунок 2.1 – Комерційний анодний матеріал LTO (модифікований LTO має подібний вигляд білого порошку)

Модифікування комерційного анодного матеріалу LTO, виробництва компанії Johnson Matthey, проводили методом механічного змішування. Вихідні частинки LTO і заздалегідь синтезовані наночастинки оксидного літій-провідного матеріалу у співвідношенні 99:1 мас. % гомогенізували в середовищі ізопропілового спирту впродовж 24 годин за допомогою почергового перемішування на магнітній мішалці та ультразвукового диспергування при кімнатній температурі. Одержану суспензію сушили до повного видалення розчинника та проводили її термообробку при 350 °C протягом 2 годин зі швидкістю нагріву 5 °C/хв [80].

На рис. 2.2 наведені результати рентгенофазового аналізу вихідного анодного матеріалу LTO та анодного матеріалу, модифікованого 1 мас. % LATP, після термообробки при 350 °C. На дифрактограмі модифікованого анодного матеріалу не спостерігаються піки ромбоїдричної структури NASICON, що пов'язано з низьким вмістом LATP у досліджуваній системі.

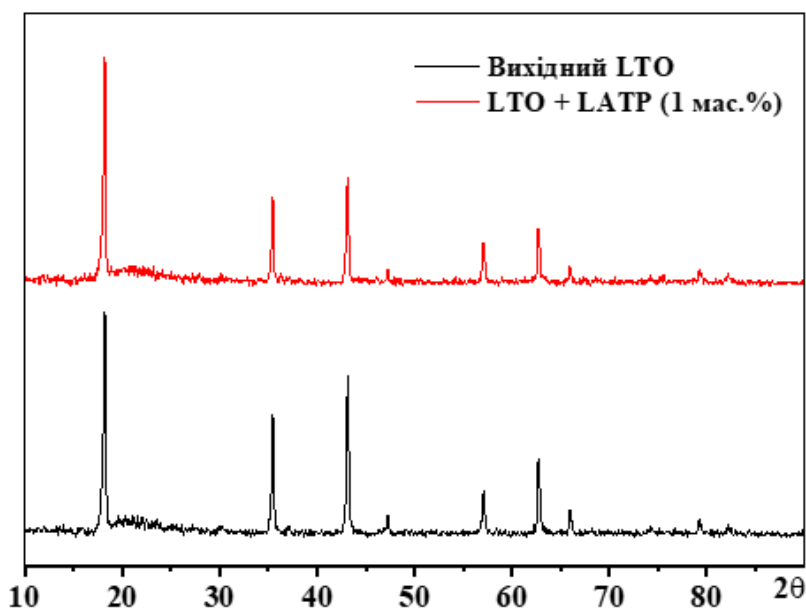


Рисунок 2.2 – Результати РФА вихідного та модифікованого анодних матеріалів

Вибір катодного матеріалу базувався на матеріалах класу NMC, які є по суті твердим розчином таких сполук, як  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$  та  $\text{LiCoO}_2$ , де нікель (Ni) забезпечує високу ємність, кобальт (Co) покращує потужносні характеристики, а марганець (Mn) підвищує структурну стабільність [78]. Нами для виготовлення катодів був обраний матеріал  $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$  (NMC622) (рис. 2.3), який останнім часом є широко використовуваним матеріалом позитивного електрода для ЛІА. Серед матеріалів класу NMC NMC622 має численні переваги: підвищений молярний вміст Ni в NMC622 збільшує оборотність процесів інтеркаляції/деінтеркаляції іонів  $\text{Li}^+$  при роботі акумулятора. Крім того, NMC622 забезпечує більшу безпеку порівняно з NMC з більшим вмістом Ni, наприклад NMC811 [79]. Теоретична ємність NMC становить 180-200  $\text{mA}\cdot\text{год}/\text{г}$ , а середня напруга – 3,6–3,8 В відносно  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , що забезпечує високу питому енергію.



Рисунок 2.3 – Комерційний катодний матеріал NMC622 (модифікований NMC622 має подібний вигляд чорного порошку)

Модифікування поверхні катодного матеріалу NMC622 виконували методом механічного змішування вихідних частинок комерційного NMC622 і заздалегідь синтезованих наночастинок оксидного літій-провідного матеріалу LATP у співвідношенні 99:1 мас. %, суміш гомогенізували в середовищі ізопропілового спирту впродовж 24 годин за допомогою почергового перемішування на магнітній мішалці та ультразвукового диспергування при кімнатній температурі. Одержану суспензію сушили до повного видалення розчинника та проводили її термообробку при 750 °C протягом 2 годин зі швидкістю нагріву 5 °C/хв [80].

Щоб слідкувати за поведінкою окремо катоду та аноду, було використано електрод порівняння LFP (рис. 2.4), його також було обрано в якості робочого електроду для першої системи з LTO (як описано вище).

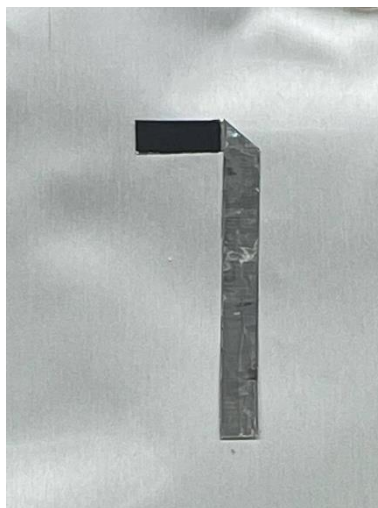


Рисунок 2.4 – Електрод порівняння з LFP

В системах з рідким електролітом, було використано комерційний електроліт LP71 (1М розчину  $\text{LiPF}_6$  в суміші розчинників етиленкарбонат, діетилкарбонат та диметилкарбонат у співвідношенні 1:1:1).

В якості сепаратору для систем з рідким електролітом використовували комерційний полімерний сепаратор Solupore 3P07A, товщина якого складає 20 мкм. В твердотільних системах як сепаратор і твердий електроліт було використано синтезовану нами полімерну плівку на основі LATP зі структурою NASICON.

## 2.2 Виготовлення електродів

Для виготовлення електродів насамперед готували суспензії змішуванням вихідного електродного матеріалу із сажею (Sp-Li) та активованим вугіллям (YP80F) в розчині полівініліденфториду (PVDF) в N-метил-2-піролідоні (NMP). Sp-Li та YP80F виготовлені компаніями Timkal (Швейцарія) і Kuraray (Японія), відповідно.

Методика приготування суспензії закладається в наступних етапах:

1) Розведення 8 %-ого розчину PVDF NMP. На аналітичних вагах (рис. 2.5) в ємності для приготування суспензії зважують розчин PVDF та додають розраховану масу NMP. Ємність з розведеним розчином ставлять на перемішування на лабораторну верхньопривідну мішалку (рис. 2.6) на 20 хв при

швидкості 300 об/хв під закритою кришкою для запобігання випаровуванню розчинника.



Рисунок 2.5 – Лабораторні аналітичні ваги



Рисунок 2.6 – Лабораторна верхньопривідна мішалка

2) Приготування «провідного клею». На аналітичних вагах зважують наважку SP-Li, після чого поступово вводять у розведений розчин PVDF при швидкості перемішування  $\sim 180$  об/хв. Отриманий розчин перемішують протягом 1 години при 300 об/хв для забезпечення однорідності текстури.

3) Ультразвукова обробка. З метою покращення дисперсії частинок розчин розміщують в ультразвуковому диспергаторі (рис. 2.7) і спочатку обробляють 15 хв безперервно. Потім встановлюють імпульсний режим (10 с ультразвуку / 30 с паузи) ще на 15 хв (інтенсивність 6–6,5, синхронізація 6,7). Після завершення ультразвукової обробки розчин повертають на мішалку для подальшого перемішування.



Рисунок 2.7 – Лабораторний ультразвуковий диспергатор

4) Приготування подвійної суміші. На аналітичних вагах зважують надлишком в 2 % наважки основного компоненту та UP80F, після чого їх ретельно розтирають товкачиком у порцеляновій ступці (рис. 2.8). Перетерту подвійну суміш порційно додають до провідного клею при швидкості перемішування  $\sim 180$  об/хв. Після цього систему перемішують 2–3 години при 350 об/хв до утворення

однорідної суспензії. Якщо після перемішування суспензія виявилась загустою (орієнтуються чи помірно стікає з лопатей мішалки, чи не стікає взагалі), то вводять 1-2 мл NMP.



Рисунок 2.8 – Порцелянова ступка з товкачиком

Дану методику було використано для приготування анодних суспензій LTO, LTO (модифікований LATP) та катодної суспензії LFP. При приготуванні катодної суспензії NMC622 та NMC622 (модифікований LATP) було упущено стадію приготування провідного клею з Sp-Li, тому що в складі катодної суспензії був відсутній YP80F, а подвійна суміш була приготовлена шляхом перетирання катодного матеріалу з SP-Li.

Склад анодної суспензії: LTO – 85 мас. %, Sp-Li – 4,8 мас. %, YP80F – 4,2 мас. %, PVDF – 6 мас. %. Розрахунок проводили на 10 г основного компоненту (LTO) з вмістом сухих речовин – 40 %. Аналогічний склад використовували для приготування анодної суспензії з модифікованим LTO.

Склад катодної суспензії LFP: LFP – 85 мас. %, Sp-Li – 4,2 мас. %, YP80F – 4,8 мас. %, PVDF – 6 мас. %. Розрахунок проводили на 10 г основного компоненту (LFP) з вмістом сухих речовин – 50 %.

Склад катодної суспензії NMC622: NMC622 – 90 мас. %, Sp-Li – 5 мас. %, PVDF – 5 мас. %. Розрахунок проводили на 10 г основного компоненту (NMC622) з вмістом сухих речовин – 50 %. Аналогічний склад використовували для приготування катодної суспензії з модифікованим NMC622.

Наступним етапом у виготовленні електродів було нанесення електродної суспензії за допомогою аплікатора типу "doctor blade" (рис. 2.9) на алюмінієвий струмовий колектор. Алюмінієвий колектор було попередньо модифіковано частинками графіту, вплавленими електроіскровим методом, з подальшим нанесенням тонкого шару праймеру – Sp-Li зі зв'язуючим-адгезивом PVDF.

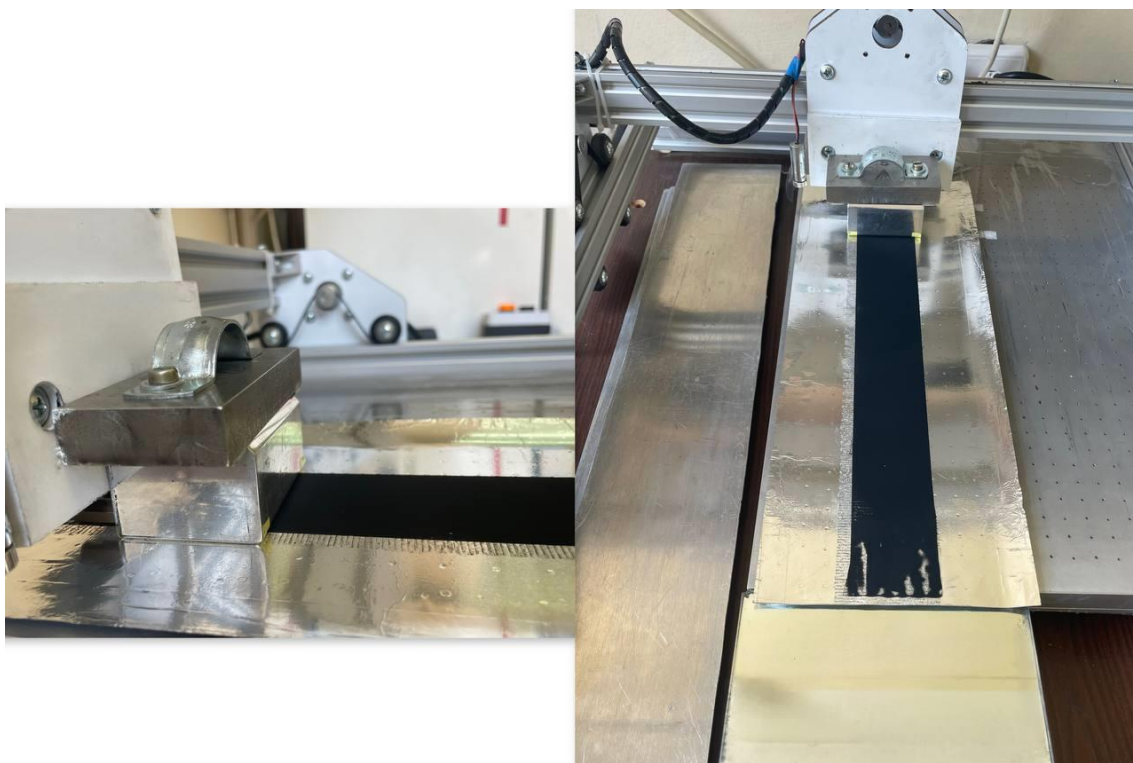


Рисунок 2.9 – Аплікатор типу «doctor blade» в лабораторних умовах

Колектор із нанесеною електродною суспензією сушили впродовж 30 хвилин при 100 °С для видалення органічного розчинника. Вирізані електроди (рис. 2.10), видима робоча поверхня яких становила 35,7 см<sup>2</sup>, додатково сушили за температури 140 °С впродовж 12 год під вакуумом.

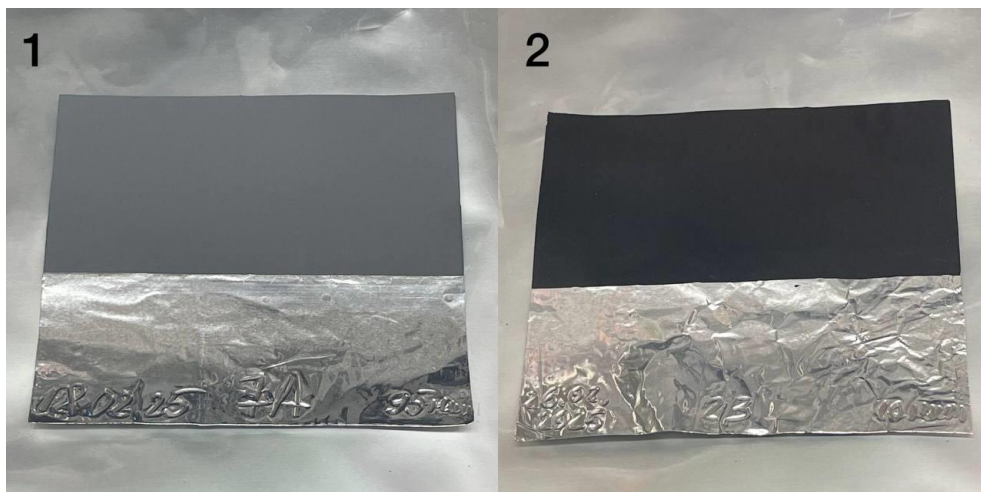


Рисунок 2.10 – Виготовленні електроди: 1 – на основі анодної суспензії, 2 – на основі катодної суспензії

Загальна схема процесу виготовлення електродів наведена на рис.2.11.

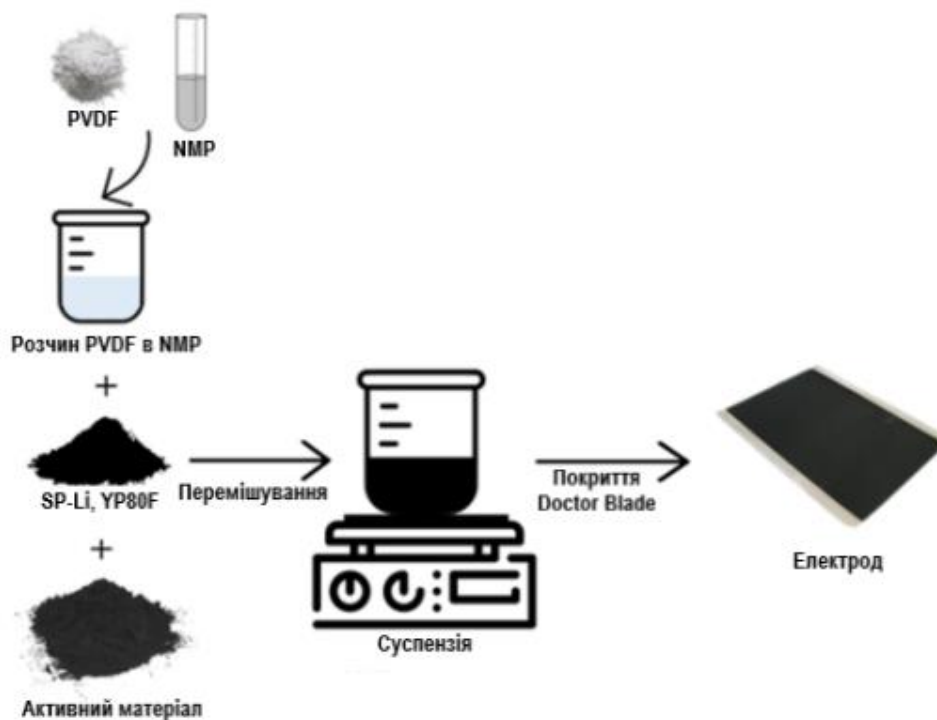


Рисунок 2.11 – Загальна схема процесу виготовлення електродів

### 2.3 Синтез композитного полімерного електроліту

Виготовлення твердого електроліту було проведено в сухому аргоновому боксі, де вміст вологи і кисню не перевищував 2 ppm. Композитна полімерна плівка на основі фторполімеру Neoflon VT-475 (Daikin Chemical) включала біс(трифторметилсульфоніл)імід літію (LiTFSI) (Solvionic, Франція), іонну рідину 1-бутил-1-метилпіролідинію (PYR14) з аніоном TFSI (Proionic, Франція) та LATP зі структурою NASICON, одержаного золь-гель методом [80]. Вибір фторполімеру Neoflon VT-475 був зумовлений його характеристиками як зв'язуючого при виготовленні електродів для ЛПА, а саме: хімічна стійкість, покращена гнучкість, крім того, його використання підвищує стабільність суспензії. Іонну рідину PYR14-TFSI додавали як «розчинник» для солі LiTFSI у складі полімерної композиції. Розчин містив VT-475, LiTFSI і PYR14-TFSI зі співвідношенням компонентів по масі 4:3:3 в ацетонітрилі. Після повного розчинення компонентів додавали суспензію LATP, як літій-провідну добавку, в ацетонітрилі із вмістом LATP 10 мас. %. Гомогенізацію здійснювали за допомогою швидкісної магнітної мішалки (10 тис. об/хв).

Отриману суспензію наносили на скляну пластину за допомогою аплікатора в атмосфері аргону. Для видалення ацетонітрилу пластину з нанесеною суспензією вакуумували протягом однієї години при кімнатній температурі, а потім обережно знімали утворену плівку (рис. 2.12).



Рисунок 2.12 – Фото полімерної плівки, виготовленої з VT-475, LiTFSI, PYR14-TFSI та LATP

## 2.4 Збирання прототипів ЛІА

Всі роботи по збиранню прототипів ЛІА та ТТА з полімерною плівкою проводили в боксі Vigor Technologies Co, Ltd (Suzhou, China), заповненому сухим аргоном. Вміст вологи і кисню в боксі не перевищував 2 ppm.

Як описано в розділі 2, нами було заплановано розробити велику серію комірок з різними варіаціями поєднання електродних матеріалів, а також розробити прототипи ТТА з використанням синтезованого композитного полімерного електроліту. Оскільки в збиранні лабораторних прототипів ЛІА та ТТА є певні суттєві відмінності, то опишемо методика по збірці комірок окремо з рідким та з твердим електролітом. Далі в описі методик замість назви конкретних електродних матеріалів, запишемо «катод» і «анод», щоб не плутатись в системах. Маємо на увазі, що методика збирання прототипів ЛІА є аналогічною для всіх систем з

рідким електролітом і відповідно що методика збирання прототипів ГТА є аналогічною для всіх систем з твердим електролітом.

Для розробки лабораторного прототипу ЛІА з рідким електролітом було використано: анод, катод, електрод порівняння LFP, полімерний сепаратор Solupore 3P07A, комерційний рідкий електроліт LP71. Як корпус комірки використовували ламіновану алюмінієву фольгу з припаяним по контуру адгезивом та зі вставленим штуцером на згині корпусу, через який в подальшому вводили розчин електроліту. Початково на одну зі сторін ламінованої алюмінієвої фольги припаювали Solupore 3P07A у вигляді «книжечки», така структура допомагає легко та швидко скомпонувати та розділити електроди всередині комірки (робочі поверхні електродів мають суміщатися через шар сепаратору), електрод порівняння поміщали у нижню частину корпусу і накривали сепаратором. На рис. 2.13 показано прототип ЛІА у незапаяному вигляді.

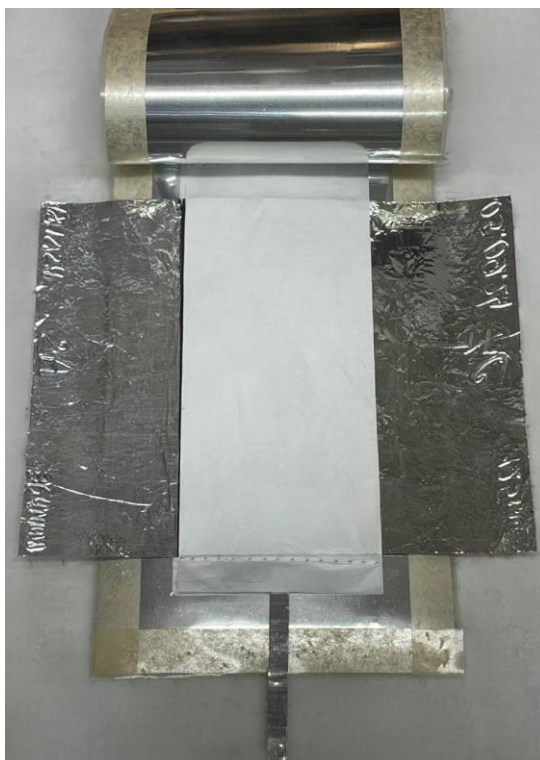


Рисунок 2.13 – Фото прототипу ЛІА у незапаяному вигляді

Далі комірку герметизували, мультиметром перевіряли відсутність короткого замикання та через штуцер вводили 2 мл LP71 (попередньо витягнувши шприцом

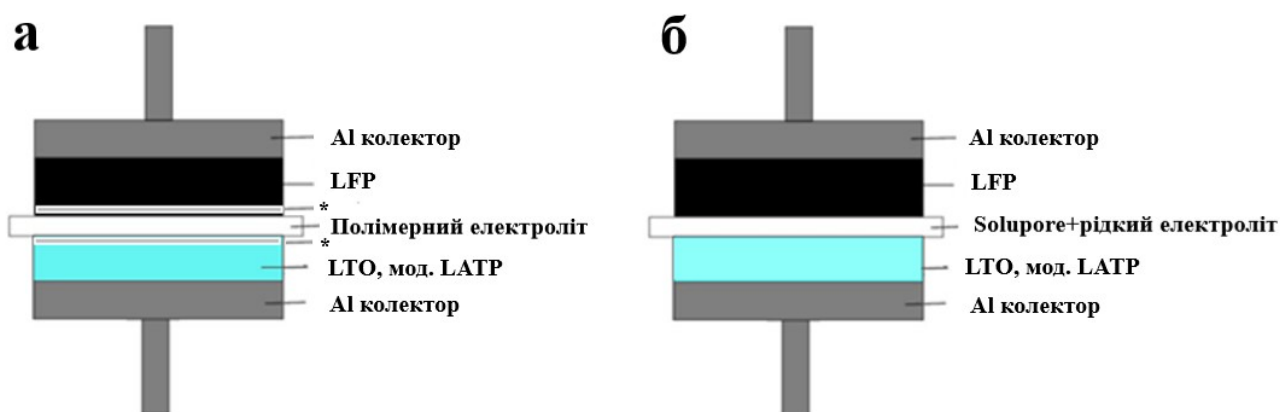
зайве повітря), після чого штуцер запаювали, а комірку остаточно перевіряли на герметичність.

Для розробки лабораторного прототипу ТТА було використано: анод, катод, електрод порівняння LFP, полімерну плівку на основі LiTFSI та PYR14-TFSI, наповнену літій-провідними частинками LATP в якості сепаратору та твердого електроліту одночасно.

Варто зазначити, що у типових ТТА контакт між електролітом і електродами є неефективним через неконформну морфологію. Обмежений і нерівномірний міжфазний контакт «твердий електроліт-електрод» призводить до низького рівня міграції іонів і утворення дендритів літію на анодах [81, 82]. Окрім того, між твердими електролітами і електродами, як правило, можуть відбуватись міжфазні реакції, особливо це властиво для високореакційноздатних сульфідних/оксидних електролітів та анодів на основі металічного літію [83, 84, 85]. Додатково, контакт двох матеріалів з різним хімічним потенціалом спричиняє перерозподіл заряду поблизу межі поділу, утворюючи подвійний електричний шар [86]. Вищезазначені проблеми міжфазної поверхні впливають на практичну густину енергії, тривалість циклу та стабільність роботи пристрою при тривалому циклуванні.

Для покращення міжфазного контакту між твердотільним електролітом та електродами застосовують «рідкофазну терапію», що є зручним та ефективним методом для зменшення опору між фазами тверде тіло | тверде тіло. Рідкофазна терапія передбачає введення невеликої кількості рідкого електроліту для відповідних хімічних/електрохімічних процесів, посилення транспортування іонів і стабільності, де твердий електроліт все ж буде домінувати. Лі [87] та його колеги започаткували методику рідкофазної терапії, ввівши карбонатні електроліти як плівкоутворюючі добавки для створення міжфазного шару між оксидними твердотільними електролітами та літійовими електродами для подальшого розкладання органічних електролітів під час циклу, що призводить до запобігання утворення дендритів і чудових електрохімічних характеристик циклу навіть при високій швидкості. Після цього численні зусилля були спрямовані на покращення терапії рідкою фазою в літійових і натрієвих джерелах живлення [88, 89, 90].

В нашому дослідженні було проведено рідкофазову терапію за допомогою розчину 1 М LiTFSI у пропіленкарбонаті. Вміст рідкого електроліту в зразках ЛІА складав 0,5 мл, тоді як зазвичай в подібних зразках з рідким електролітом його вміст складає більше 2 мл. Більш того, для покращення міжфазового контакту між поверхнею електрода і плівкою-сепаратором поверхню електродів додатково просочували полімерним розчином VT-475, LiTFSI і PYR14-TFSI в ацетонітрилі з таким же співвідношенням компонентів 4:3:3. Для видалення залишків ацетонітрилу електроди після просочування вакуумували протягом 1 год. Схематичне зображення досліджуваних систем показано на рис. 2.14.



\* - Полімерний шар із літій-іонною провідністю, нанесений на електрод

Рисунок 2.14 – Схематичне зображення лабораторних елементів із катодом LFP й анодом LTO, модифікованим LATP: а – з плівкою, виготовленою із використанням VT-75, LiTFSI та PYR14-TFSI; б – із сепаратором Solupore 3P07A

Як корпус комірки використовували ламіновану алюмінієву фольгу з припаяним по контуру адгезивом та з введеним на згині корпусу штуцером, через який в подальшому заливали невелику кількість електроліту для рідкофазної терапії.

Початково на одну зі сторін корпусу припаювали синтезовану плівку (рис 2.12) за допомогою 4 шматочків адгезиву, під плівку клали катод робочою стороною догори та зверху через плівку накривали анодом, контролюючи розташування електродів таким чином, щоб їх робочі поверхні суміщалися між

собою через шар плівки. Електрод порівняння також обгортали плівкою, щоб при розташуванні його між сепаратором і робочим електродом не відбувалось короткого замикання. На рис. 2.15 показано прототип ТТА у незапаяному вигляді.

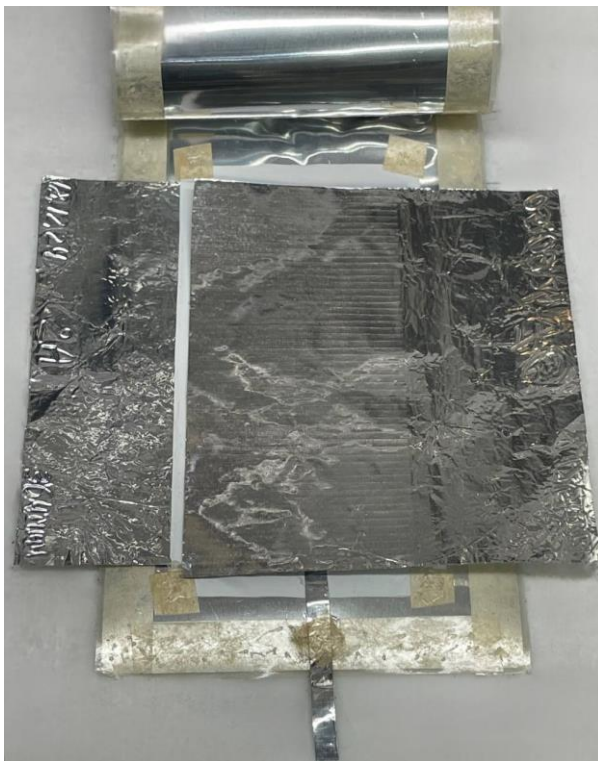


Рисунок 2.15 – Фото прототипу ТТА у незапаяному вигляді

Далі комірку запаювали з трьох сторін, мультиметром перевіряли відсутність короткого замикання та через штуцер вводили 0,5 мл розчину 1 М LiTFSI у пропіленкарбонаті, після чого штуцер запаювали, а комірку остаточно перевіряли на герметичність.

Готовий варіант лабораторного прототипу ЛІА та ТТА зображено на рис. 2.16.

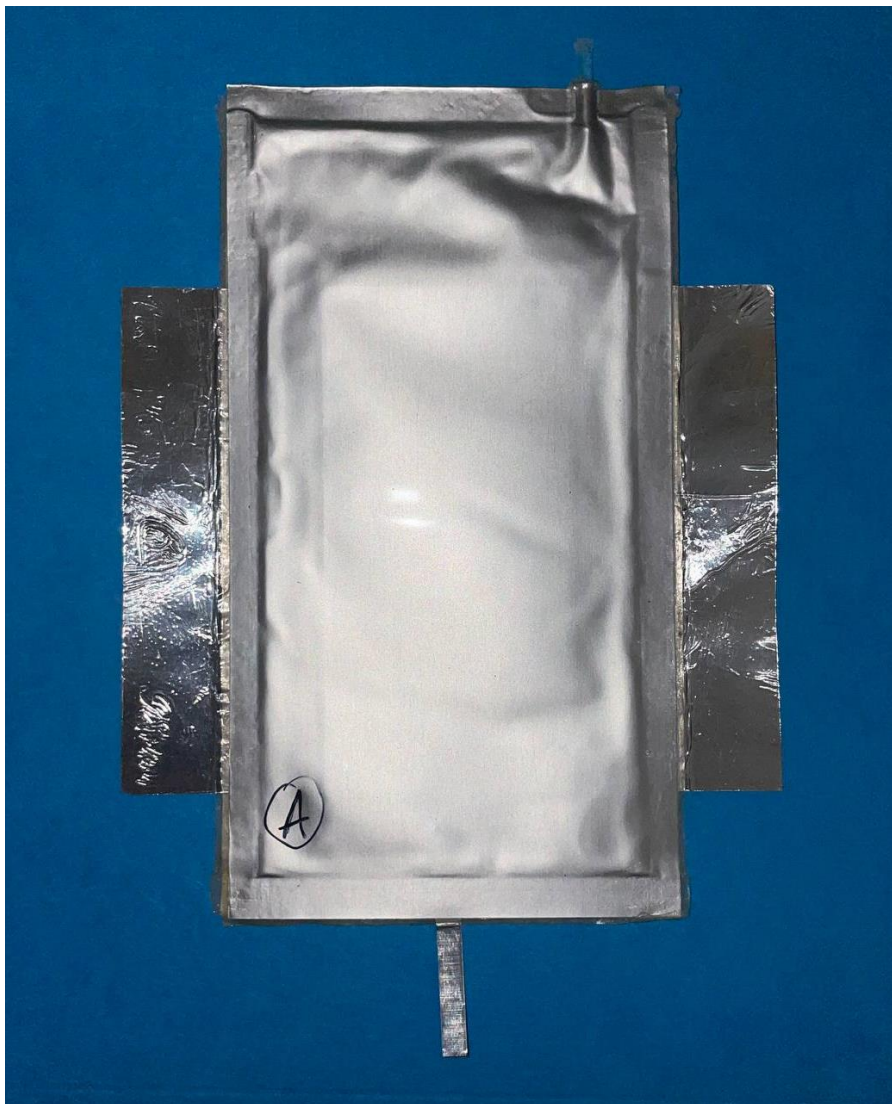


Рисунок 2.16 – Типовий лабораторний прототип ЛІА і ТТА

## РОЗДІЛ 3 ВПЛИВ LATP НА ЕЛЕКТРОДНІ МАТЕРІАЛИ В ПРОТОТИПАХ ЛІА

Електрохімічні характеристики досліджували методом циклування з реєстрацією заряд-розрядних кривих за допомогою тестового обладнання Arbin SCTS5-25. Ємність та опір визначали з кривих розряду, одержаних при циклуванні прототипів постійним струмом від максимальної напруги  $U_{\max}$  до мінімальної  $U_{\min}$ .



Рисунок 3.1 – Фото тестового обладнання Arbin, SCTS5-25

Готові прототипи ЛІА та ТТА (рис. 3.2) збирали в тримачі для лабораторних прототипів акумуляторів для того, щоб підключити їх за допомогою клемів до батарейного тестера (рис. 3.2).

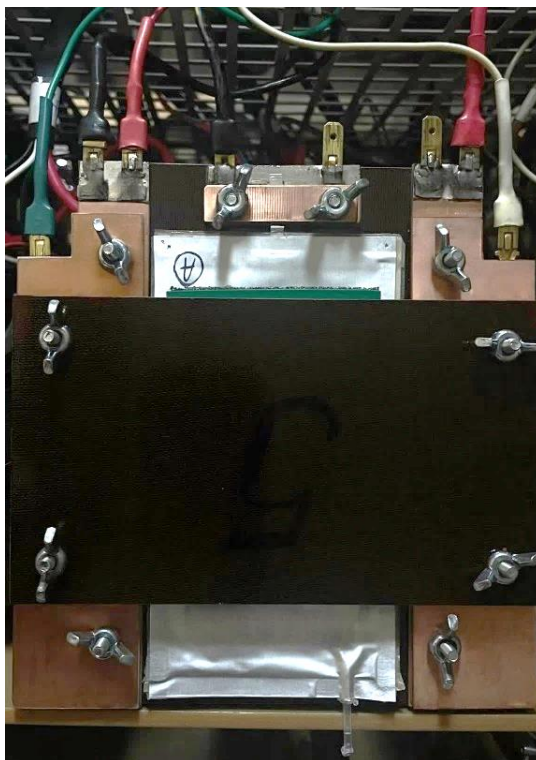


Рисунок 3.2 – Підключений клемми до батарейного тестера тримач з лабораторним прототипом акумулятора

### 3.1 Вплив LATP на електрохімічні характеристики аноду LTO

Система: LTO (модифікований LATP) | LFP | рідкий електроліт / LTO | LFP | рідкий електроліт.

Криві заряд/розряд першого циклу для зразків з модифікованим та немодифікованим анодним матеріалом в діапазоні напруг 1,0–2,4 В при густині струму  $C/10$  наведені на рис. 3.3. Модифікований анодний матеріал характеризується розрядною ємністю  $160 \text{ mA} \cdot \text{год}/\text{г}$  (LTO), що майже на 20 % вища, ніж у вихідного, для якого початкова розрядна ємність дорівнює  $134 \text{ mA} \cdot \text{год}/\text{г}$  (LTO). Втрата ємності на першому циклі для зразків з вихідним LTO склала  $\sim 5\%$ , для зразків з модифікованим LTO  $\sim 2\%$ .

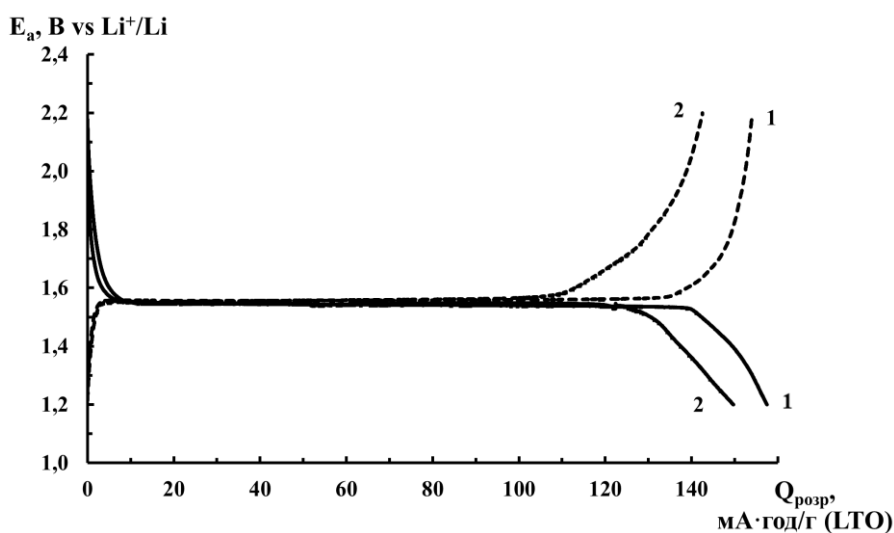


Рисунок 3.3 – Заряд/розрядні криві перших циклів для прототипів ЛІА з системою LTO | LFP: 1 – модифікований LTO; 2 – вихідний LTO

На рис. 3.4 показано результати гальваностатичного циклування зразків з вихідним та модифікованим LTO при різному струмовому навантаженні. На даному рисунку струм виражено в одиницях С (1С відповідає струму, при якому розряд триває 1 год). Було встановлено, що початкова ємність зразка порівняння є нижчою (139 мА·год/г (LTO)), ніж у зразків із модифікованим LTO (152 мА·год/г (LTO)). Варто зазначити, що характеристики зразків з LTO, модифікованим LATP, є більш стабільними при вищій густині струму.

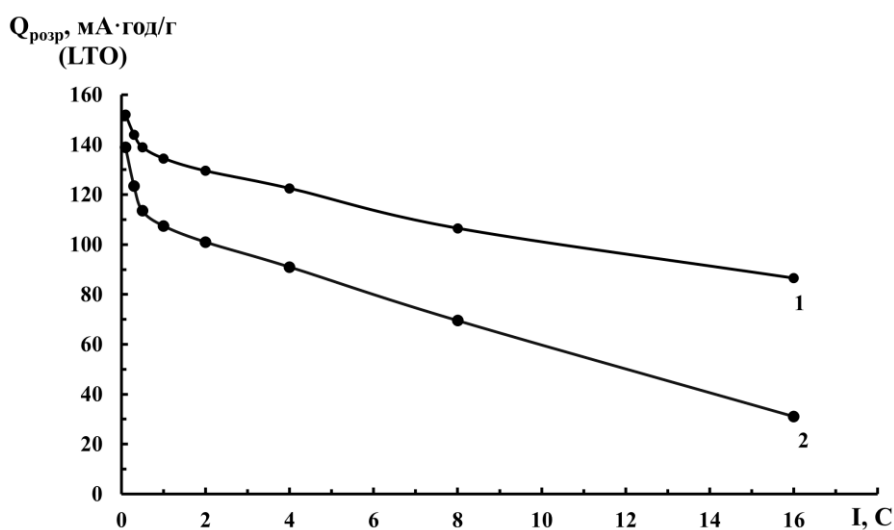


Рисунок 3.4 – Зміна  $Q_{розр}$  для прототипів ЛІА з системою LTO | LFP при різному струмовому навантаженні: 1 – модифікований LTO; 2 – вихідний LTO

Підвищення ємності під час гальваностатичного циклування в першу чергу може бути пов'язане з підвищенням іонної та електронної провідностей LTO. Відомо, що ємність LTO на високих швидкостях обмежена через поляризацію, спричинену його низьким коефіцієнтом дифузії іонів літію ( $\text{Li}^+$ ) і низькою електропровідністю [91]. Внаслідок модифікування LATP покращує електрохімічні параметри LTO через наявність тривимірних каналів дифузії у LATP, що полегшує міграцію іонів літію, більш того, локальний дисбаланс заряду в результаті заміни  $\text{Ti}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  і підвищення заряду сприяє передачі заряду в LTO. Покриття іонними провідниками є доступним методом покращення транспортування заряду [92]. Доведено, що іонні провідники  $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  з термічною, хімічною та електрохімічною стабільністю є перспективними матеріалами для модифікації електродів.

Внутрішній опір лабораторних прототипів ЛІА оцінювали за даними заряд-розрядного циклування. Опір визначали на основі миттєвого падіння напруги (IR drop) при переході від стану спокою до початку розряду. Результати досліджень наведено на рис. 3.5. Для прототипу з немодифікованим анодним матеріалом внутрішній опір становив  $4,57 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ , тоді як у випадку модифікованого анода –  $2,2 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ . Зменшення опору в модифікованому зразку свідчить про покращену провідність анодного матеріалу та ефективніше проходження електрохімічних процесів.

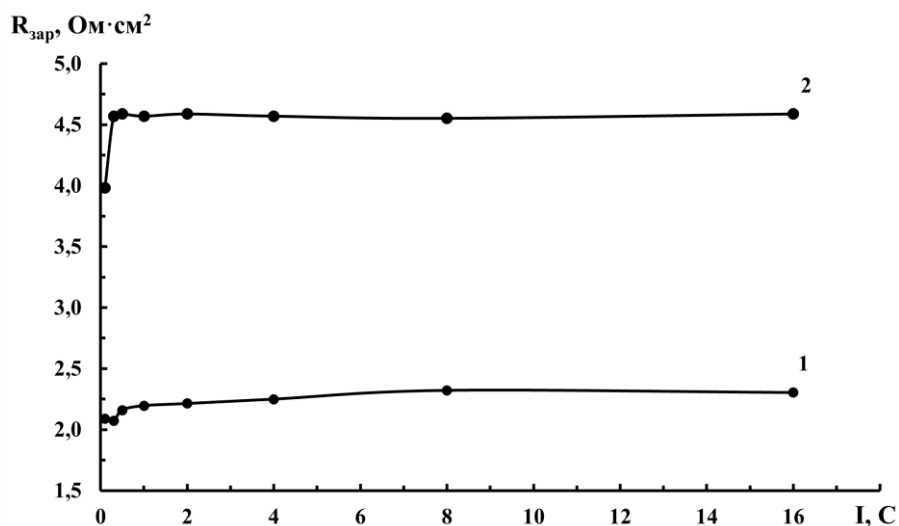


Рисунок. 3.5 – Зміна  $R_{зар}$  для прототипів ЛІА з системою LTO | LFP при різному струмовому навантаженні: 1 – модифікований LTO; 2 – вихідний LTO

Система: LTO (модифікований LATP) | NMC | рідкий електроліт / LTO | NMC | рідкий електроліт;

Гальваностатичне циклування проводили у вікні потенціалів і від 0,6 до 3 В при густині струму від 0,1 до 16 С. За розрядними кривими було визначено питому ємність комірок, яка склала 100 мА·год/г (LTO) для зразка з немодифікованим анодом та 101 мА·год/г (LTO) для зразка з модифікованим анодним матеріалом при струмі 1С.

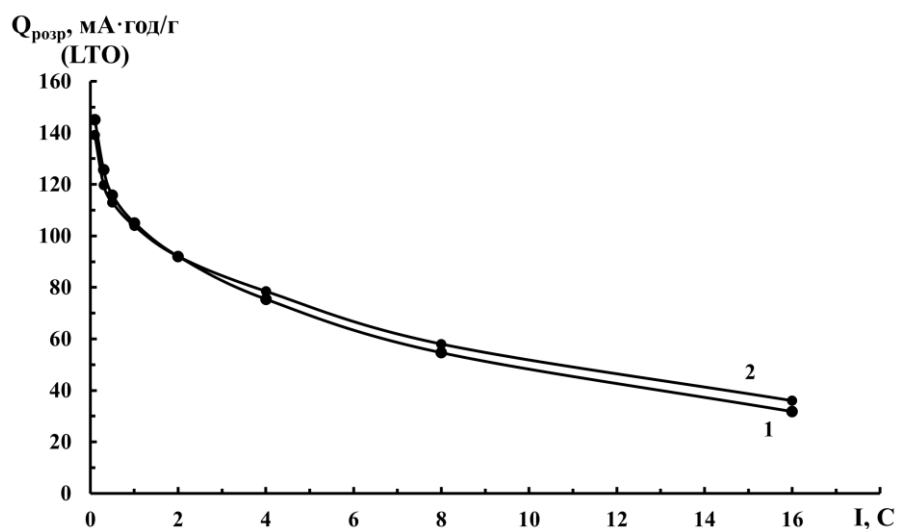


Рисунок 3.6 – Зміна  $Q_{розр}$  для прототипів ЛІА з системою LTO | NMC622 при різному струмовому навантаженні: 1 – модифікований LTO; 2 – вихідний LTO

Для прототипу з немодифікованим анодним матеріалом питомий внутрішній опір становив  $3,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ , тоді як у випадку модифікованого анода –  $4,7 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$  (рис. 3.7).

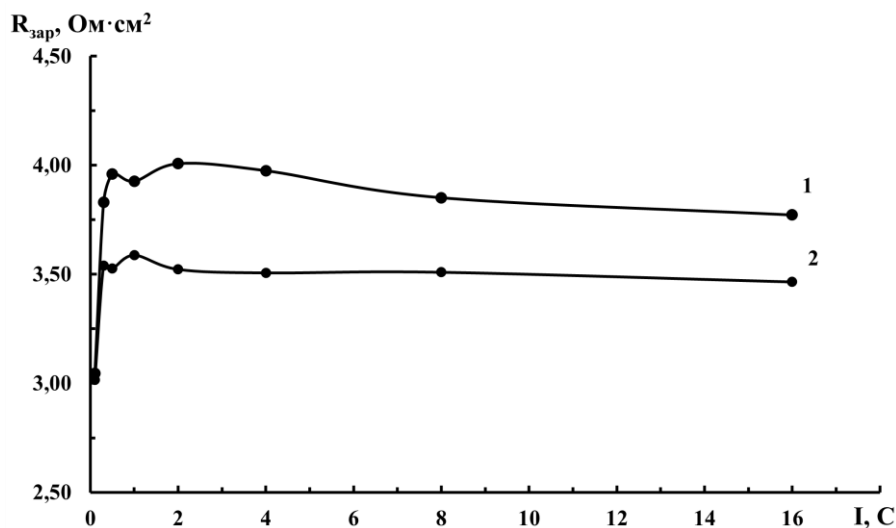


Рисунок 3.7 – Зміна  $R_{зар}$  для прототипів ЛІА з системою LTO | NMC622 при різному струмовому навантаженні: 1 – модифікований LTO; 2 – вихідний LTO

На рис. 3.8 представлено результати 3-х циклів ЦВА прототипів ЛІА з системою LTO (LATP) | NMC622 в діапазоні напруг  $0,6\text{-}3 \text{ В}$ . Дослідження було проведено при кімнатній температурі і швидкості розгортки потенціалу  $1 \text{ мВ/с}$ .

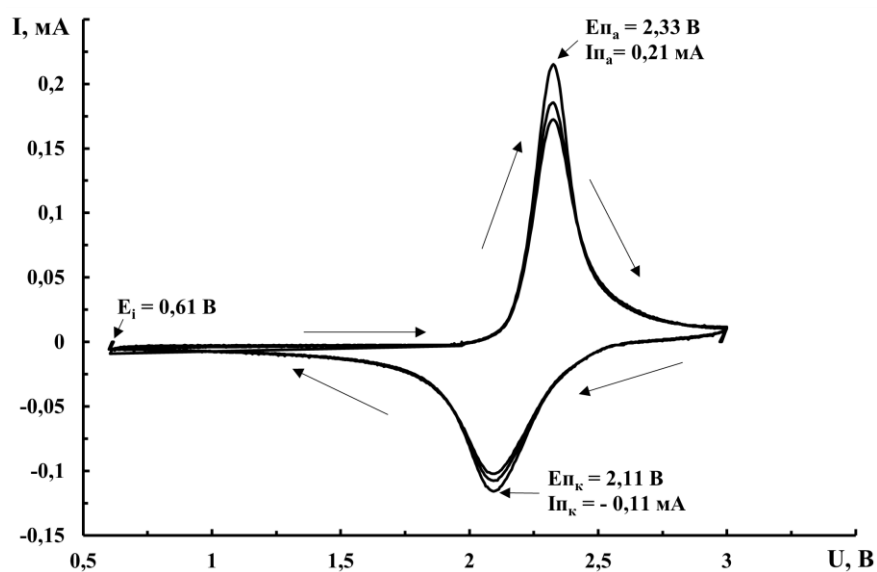


Рисунок 3.8 – ЦВА для прототипу ЛІА з системою LTO (LATP) | NMC622

З ЦВА можна визначити потенціали і струми піків для катоду та аноду, а також визначити безструмовий потенціал. Для системи LTO (LATP) | NMC622 маємо наступні результати:  $E_i = 0,61$  В (при  $I = 0$ ),  $E_{п_а} = 2,33$  В,  $E_{п_к} = 2,11$  В,  $I_{п_а} = 0,21$  мА,  $I_{п_к} = -0,11$  мА.

Щоб дослідити стабільність роботи лабораторних прототипів LTO (LATP) | NMC622, було проведено тривале гальваностатичне циклування при струмі 1С (рис. 3.9). Як видно із одержаних даних, при проходженні  $\approx 70$  циклів заряд/розряд значення питомої ємності знижується на  $\sim 9\%$ , а значення опору знижується на 13,5 %, що свідчить про стабільність роботи даних комірок.

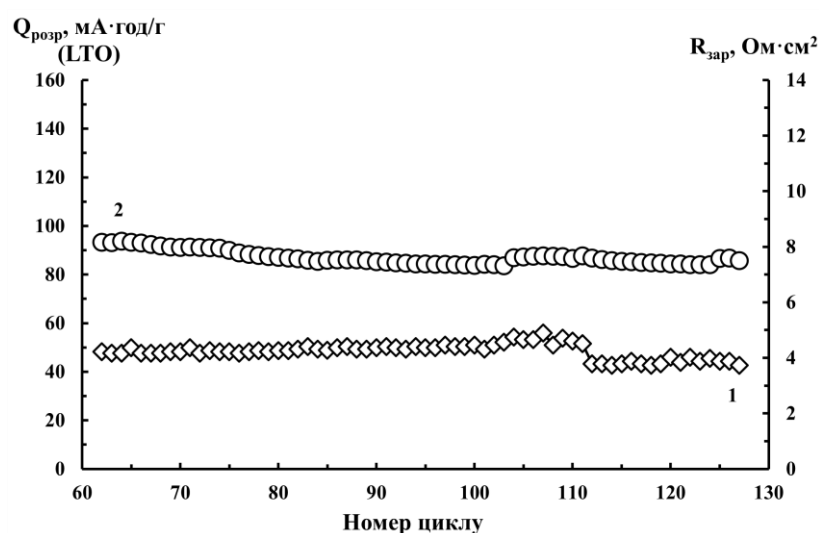


Рисунок 3.9 – Зміна  $Q_{розр}$  та  $R_{зар}$  прототипів ЛІА з системою LTO (LATP) | NMC622 при тривалому гальваностатичному циклуванні: 1 – зміна питомого внутрішнього опору; 2 – зміна питомої ємності

### 3.2 Вплив LATP на електрохімічні характеристики катоду NMC622

Система: LTO | NMC (модифікований LATP) | рідкий електроліт / LTO | NMC | рідкий електроліт;

Гальваностатичне циклування проводили у вікні потенціалів від 0,6 до 3 В при густині струму від 0,1 до 16 С. На рисунку 3.10 можна визначити, що за

розрядними кривими питома ємність зразка з модифікованими катодом складає 99 мА·год/г (LTO), а для зразка з вихідним – 101 мА·год/г (LTO) при струмі 1С.

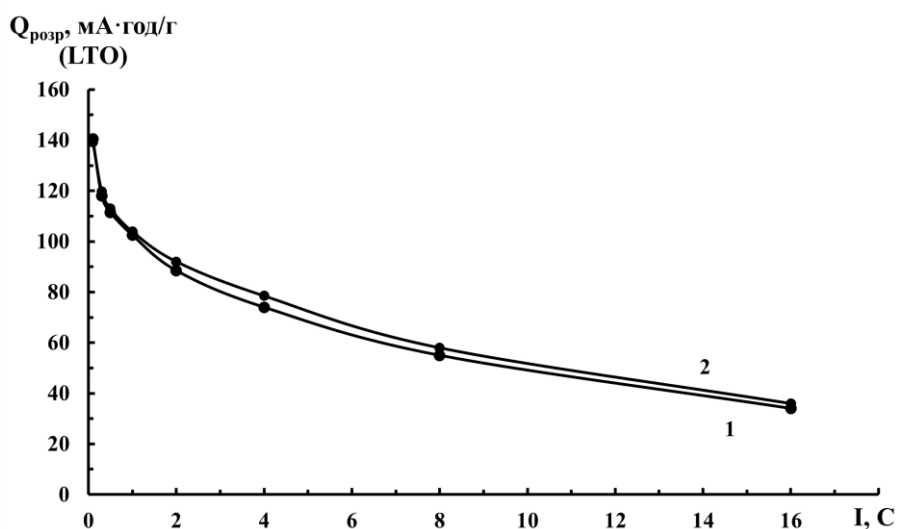


Рисунок 3.10 – Зміна  $Q_{розр.}$  для прототипів ЛІА з системою LTO | NMC622 при різному струмовому навантаженні: 1 – модифікований NMC622; 2 – вихідний NMC622

Варто зазначити, що використання модифікованого катодного матеріалу сприяє збільшенню опору (рис. 3.11) 3,5 відносно 3,7 Ом·см<sup>2</sup> для прототипу з немодифікованим і модифікованим катодним матеріалом відповідно.

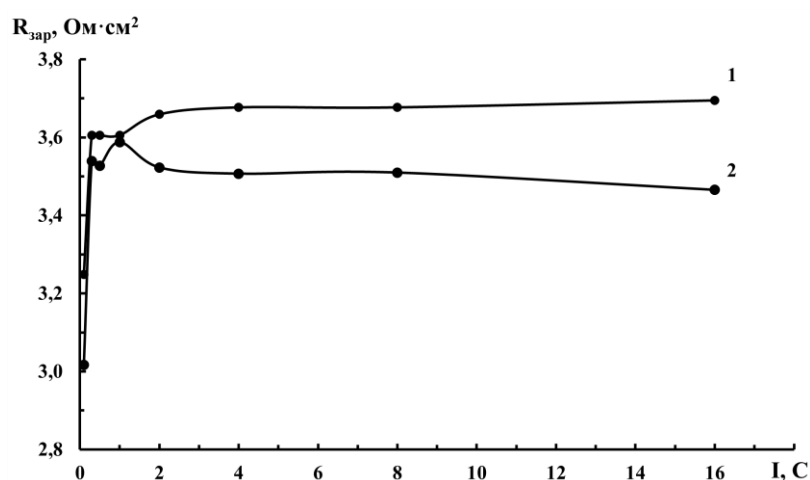


Рисунок 3.11 – Зміна  $R_{зар.}$  для прототипів ЛІА з системою LTO | NMC622 при різному струмовому навантаженні: 1 – модифікований NMC622; 2 – вихідний NMC622

На рис. 3.12 представлено результати 3-х циклів ЦВА прототипів ЛІА з системою LTO | NMC622 (LATP) в діапазоні напруг 0,6-3 В. Дослідження було проведено при кімнатній температурі і швидкості розгортки потенціалу 1 мВ/с.

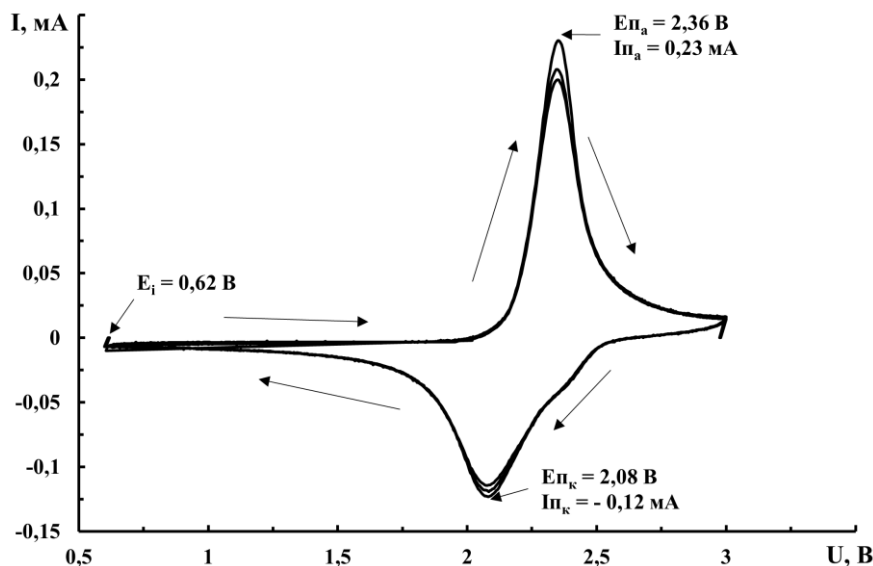


Рисунок 3.12 – ЦВА для прототипу ЛІА з системою LTO | NMC622 (LATP)

З ЦВА можна визначити потенціали і струми піків для катоду та аноду, а також визначити безструмовий потенціал. Для системи LTO | NMC622 (LATP) маємо наступні результати:  $E_i = 0,62$  В (при  $I = 0$ ),  $E_{p_a} = 2,36$  В,  $E_{p_k} = 2,08$  В,  $I_{p_a} = 0,23$  мА,  $I_{p_k} = -0,12$  мА.

Щоб дослідити стабільність роботи лабораторних прототипів LTO | NMC622 (LATP), було проведено тривале гальваностатичне циклування при струмі 1С (рис. 3.13). Як видно із одержаних даних, при проходженні  $\approx 70$  циклів заряд/розряд значення питомої ємності знижується на  $\sim 5\%$ , значення опору зростає теж близько  $\sim 5\%$ , що свідчить про стабільність роботи даних комірок.

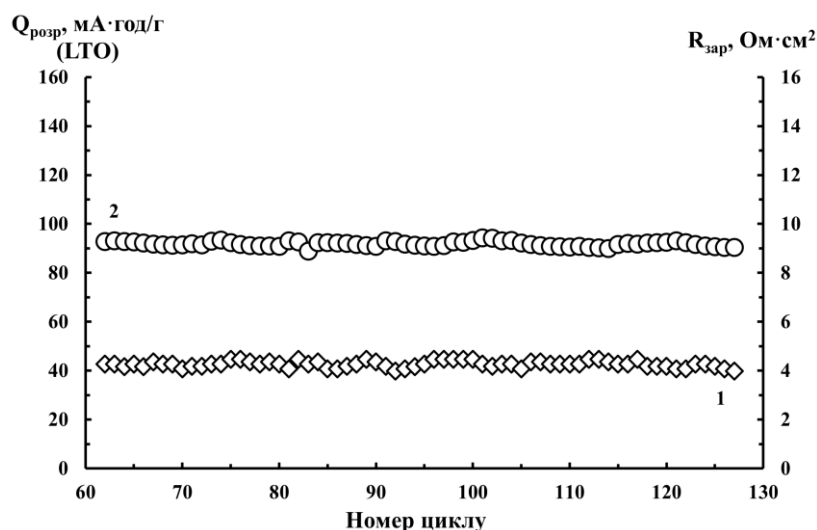


Рисунок 3.13 – Зміна  $Q_{розр.}$  та  $R_{зар.}$  прототипів ЛІА з системою LTO | NMC622 (LATP) при тривалому гальваностатичному циклуванні: 1 – зміна питомого внутрішнього опору; 2 – зміна питомої ємності

### 3.3 Вплив LATP на електрохімічні характеристики аноду LTO і катоду NMC622

Система: LTO (модифікований LATP) | NMC(модифікований LATP) | рідкий електроліт / LTO | NMC | рідкий електроліт;

Гальваностатичне циклування проводили у вікні потенціалів від 0,6 до 3 В при густині струму від 0,1 до 16 С. За розрядними кривими питома ємність зразка з модифікованими катодом і анодом складає 108 мА·год/г (LTO), а для зразка з немодифікованими катодом і анодом – 101 мА·год/г (LTO) при струмі 1С (рис. 3.14).

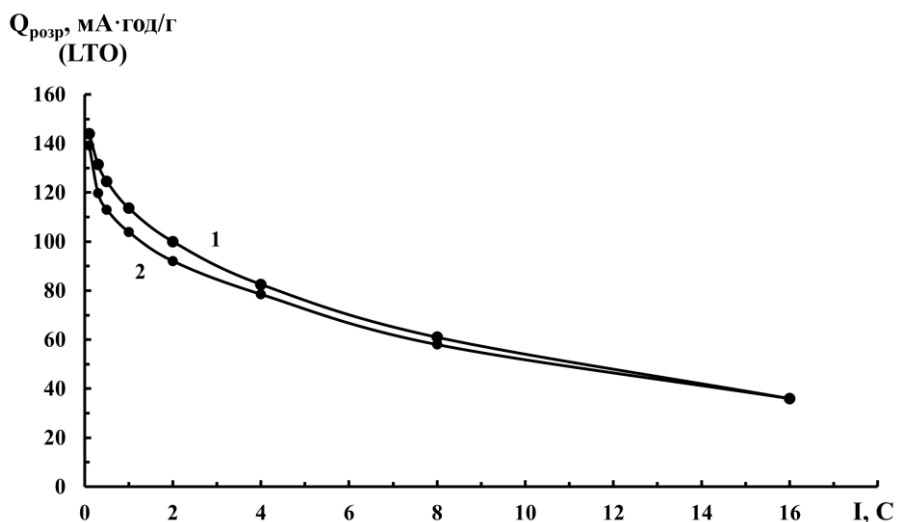


Рисунок 3.14 – Зміна  $Q_{разр.}$  для прототипів ЛІА з системою LTO | NMC622 при різному струмовому навантаженні: 1 – модифіковані NMC622 і LTO; 2 – вихідні NMC622 і LTO

Результати досліджень внутрішнього питомого опору для даної системи наведено на рис. 3.15. Для прототипу з модифікованими катодом і анодом внутрішній опір становив близько  $3,3 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ , тоді як у випадку зразка з немодифікованими катодом і анодом –  $3,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ .

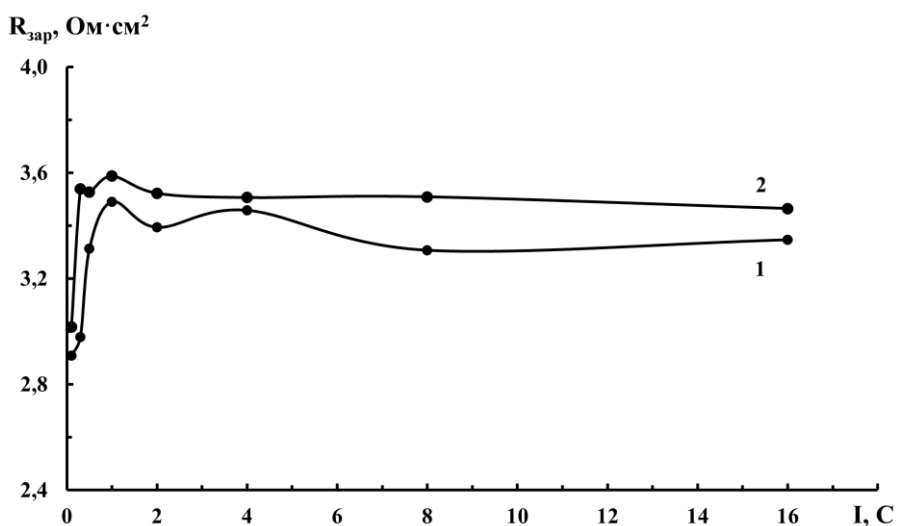


Рисунок 3.15 – Зміна  $R_{зар.}$  для прототипів ЛІА з системою LTO | NMC622 при різному струмовому навантаженні: 1 – модифіковані NMC622 і LTO; 2 – вихідні NMC622 і LTO

На рис. 3.16 представлено результати 3-х циклів ЦВА прототипів ЛІА з системою LTO | NMC622 в діапазоні напруг 0,6-3 В. Дослідження було проведено при кімнатній температурі і швидкості розгортки потенціалу 1 мВ/с.

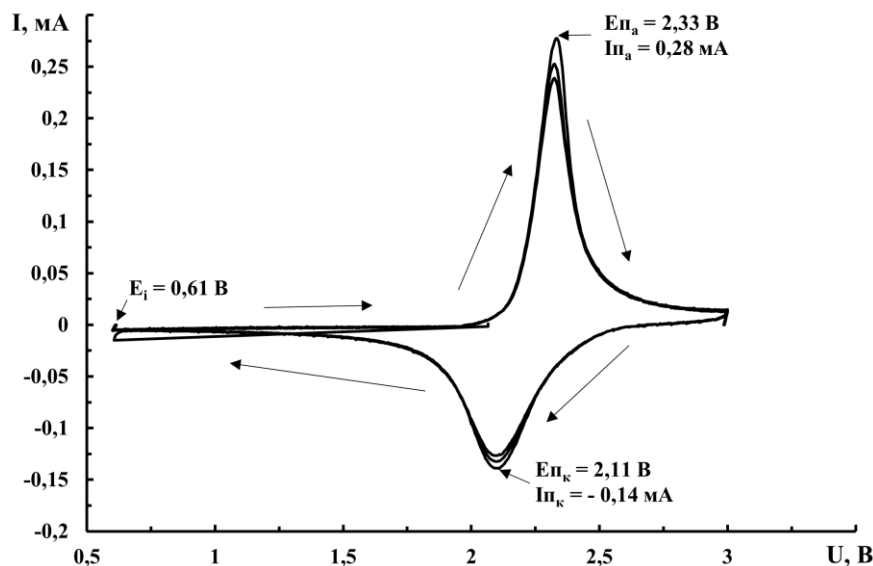


Рисунок 3.16 – ЦВА для прототипу ЛІА з системою LTO | NMC622

З ЦВА можна визначити потенціали і струми піків для катоду та аноду, а також визначити безструмовий потенціал. Для системи LTO | NMC622 маємо наступні результати:  $E_i = 0,61$  В (при  $I = 0$ ),  $E_{p_a} = 2,33$  В,  $E_{p_k} = 2,11$  В,  $I_{p_a} = 0,28$  мА,  $I_{p_k} = -0,14$  мА.

На рис. 3.17 представлено результати 3-х циклів ЦВА прототипів ЛІА з системою LTO(LATP) | NMC622 (LATP) в діапазоні напруг 0,6-3 В. Дослідження було проведено при кімнатній температурі і швидкості розгортки потенціалу 1 мВ/с.

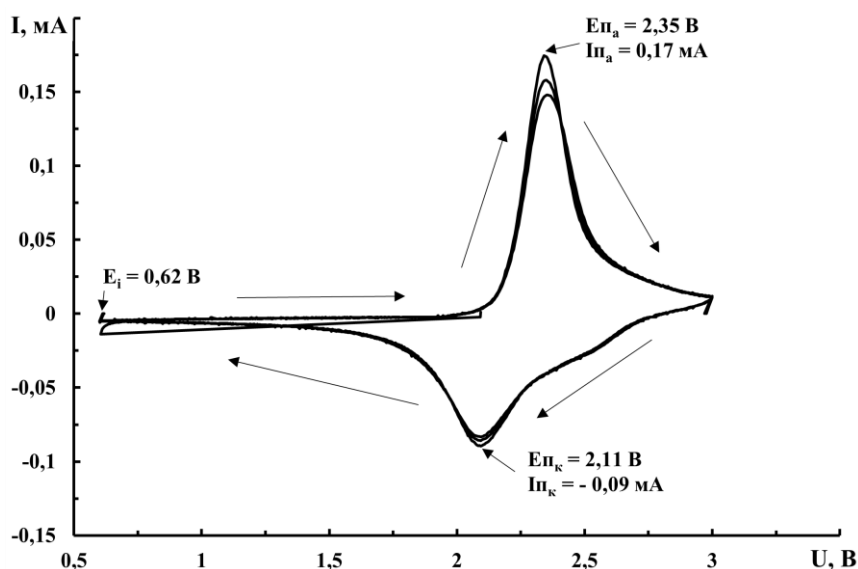


Рисунок 3.17 – ЦВА для прототипу ЛІА з системою LTO(LATP) | NMC622 (LATP)

З ЦВА можна визначити потенціали і струми піків для катоду та аноду, а також визначити безструмовий потенціал. Для системи LTO(LATP) | NMC622 (LATP) маємо наступні результати:  $E_i = 0,62$  В (при  $I = 0$ ),  $E_{pa} = 2,35$  В,  $E_{pc} = 2,11$  В,  $I_{pa} = 0,17$  мА,  $I_{pc} = -0,09$  мА.

Щоб дослідити стабільність роботи лабораторних прототипів LTO(LATP) | NMC622 (LATP), було проведено тривале гальваностатичне циклування при струмі 1С (рис. 3.18). Як видно із одержаних даних, при проходженні  $\approx 70$  циклів заряд/розряд значення питомої ємності знижується на  $\sim 5$  %, значення опору зростає теж близько  $\sim 5$  %, що свідчить про стабільність роботи даних комірок.

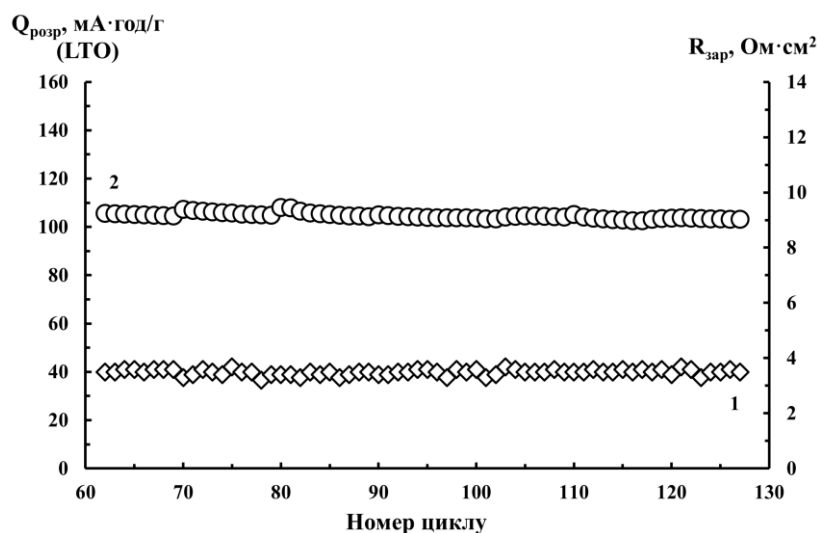


Рисунок 3.18 – Зміна  $Q_{\text{розр.}}$  та  $R_{\text{зар.}}$  прототипів ЛІА з системою LTO(LATP) | NMC622 (LATP) при тривалому гальваностатичному циклуванні: 1 – зміна питомого внутрішнього опору; 2 – зміна питомої ємності

Щоб дослідити стабільність роботи лабораторних прототипів LTO | NMC622, було проведено тривале гальваностатичне циклування при струмі 1С (рис. 3.19). Як видно із одержаних даних, при проходженні  $\approx 70$  циклів заряд/розряд значення питомої ємності знижується на  $\sim 11\%$ , значення опору зростає теж близько  $\sim 7\%$ , що свідчить про стабільність роботи даних комірок, хоча ця система й характеризується меншою стабільністю характеристик порівняно з системою LTO(LATP) | NMC622 (LATP).

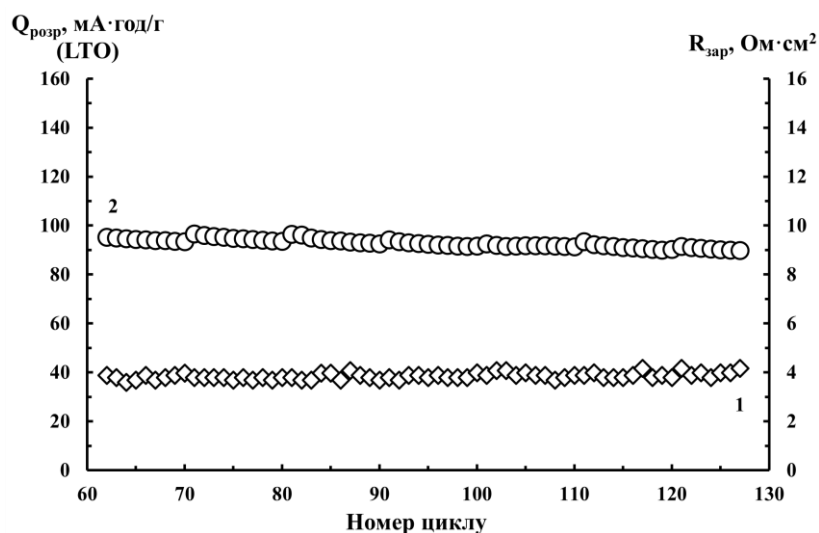


Рисунок 3.19 – Зміна  $Q_{\text{разр}}$  та  $R_{\text{зар}}$  прототипів ЛІА з системою LTO | NMC622 при тривалому гальваностатичному циклуванні: 1 – зміна питомого внутрішнього опору; 2 – зміна питомої ємності

Добавка літій-провідних наночастинок до анодного матеріалу покращує його властивості в поєднанні з катодним матеріалом LFP. В той же час введення LATP до складу катодного матеріалу на основі NMC622 не дає помітного ефекту. Роботи в даному напрямі вимагають подальшого дослідження, зокрема планується дослідити вплив концентрації LATP в електродних матеріалах.

## РОЗДІЛ 4 ВПЛИВ LATP НА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТТА

Система: LTO (модифікований LATP) | LFP | рідкий електроліт / LTO (модифікований LATP) | LFP | твердий електроліт.

Гальваностатичне циклування проводили у вікні потенціалів від 0,6 до 3 В при густині струму від 0,1 до 16 С. За розрядними кривими питома ємність прототипу з рідким електролітом складає 135 мА·год/г (LTO), а для зразка з твердим – 140 мА·год/г (LTO) при струмі 1С (рис. 4.1).

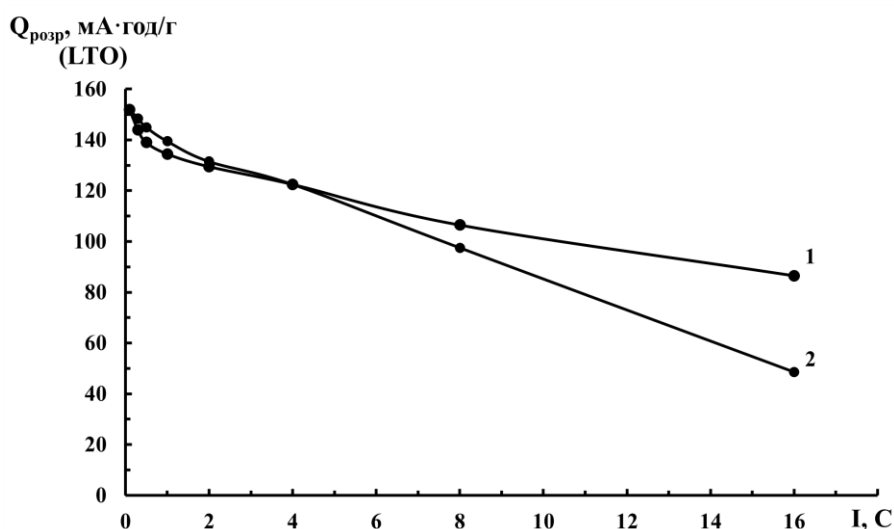


Рисунок 4.1 – Зміна питомої  $Q_{розр.}$  для прототипів ЛІА та ТТА з системою LTO (LATP) | LFP при різному струмовому навантаженні: 1 – рідкий електроліт; 2 – твердий електроліт

Внутрішній опір лабораторних прототипів ТТА оцінювали за даними заряд-розрядного циклування. Результати досліджень наведено на рис. 4.2. Для прототипу з рідким електролітом внутрішній опір становив  $\sim 2$  Ом·см<sup>2</sup>, тоді як у випадку зразка з твердим електролітом  $\sim 10$  Ом·см<sup>2</sup>.

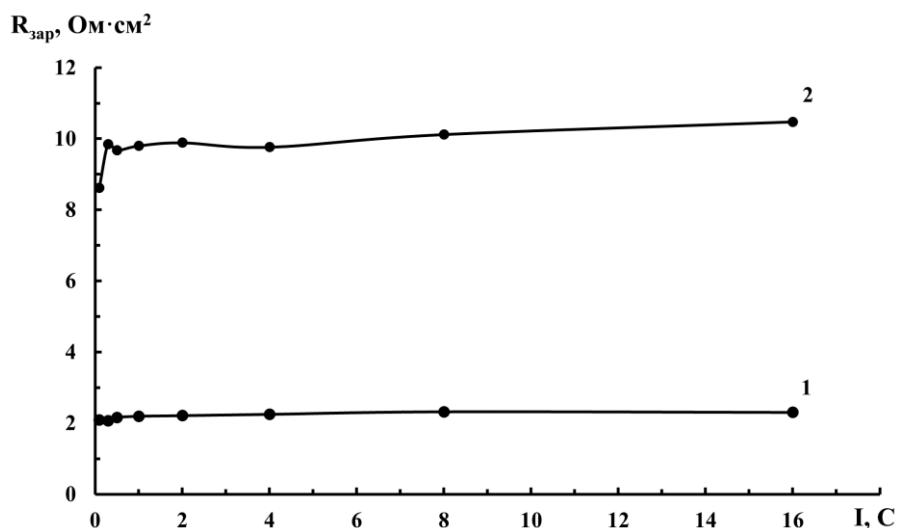


Рисунок 4.2 – Зміна  $R_{зар}$  для прототипів ЛІА та ТТА з системою LTO (LATP) | LFP при різному струмовому навантаженні: 1 – рідкий електроліт; 2 – твердий електроліт

Щоб дослідити стабільність роботи лабораторних прототипів, було проведено тривале гальваностатичне циклування двох зразків для системи LTO (LATP) | LFP | рідкий електроліт / LTO (LATP) | LFP | твердий електроліт при струмі 1С.

Як видно з рисунку 4.3, при проходженні  $\approx 70$  циклів заряд/розряд значення питомої ємності знижується на  $\sim 6\%$ , а значення опору зростає на  $6\%$ , що свідчить про стабільність роботи даних комірок.

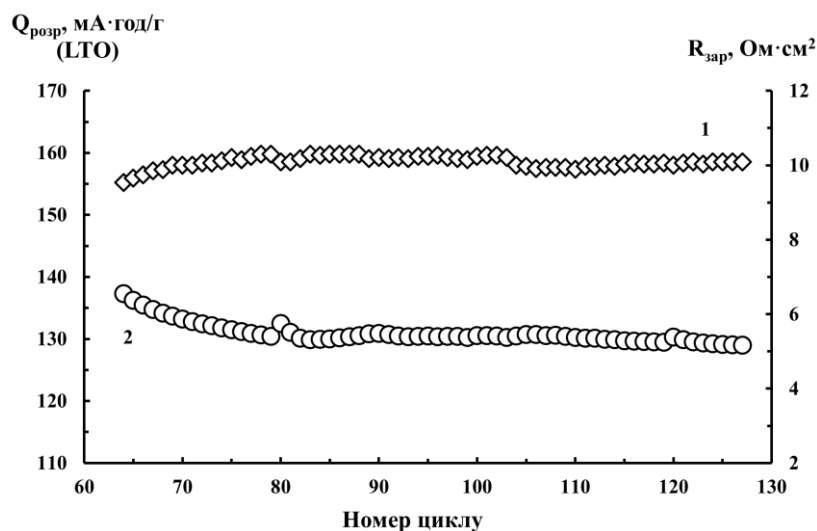


Рисунок 4.3 – Зміна  $Q_{розр.}$  та  $R_{зар.}$  для першого прототипу ТТА з системою LTO (LATP) | LFP при різному струмовому навантаженні: 1 – зміна питомого внутрішнього опору; 2 – зміна питомої ємності

Як видно з рисунку 4.4, при проходженні  $\approx 70$  циклів заряд/розряд значення питомої ємності знижується на 10 %, а значення опору зростає на 9 %, що свідчить про стабільність роботи даних комірок.

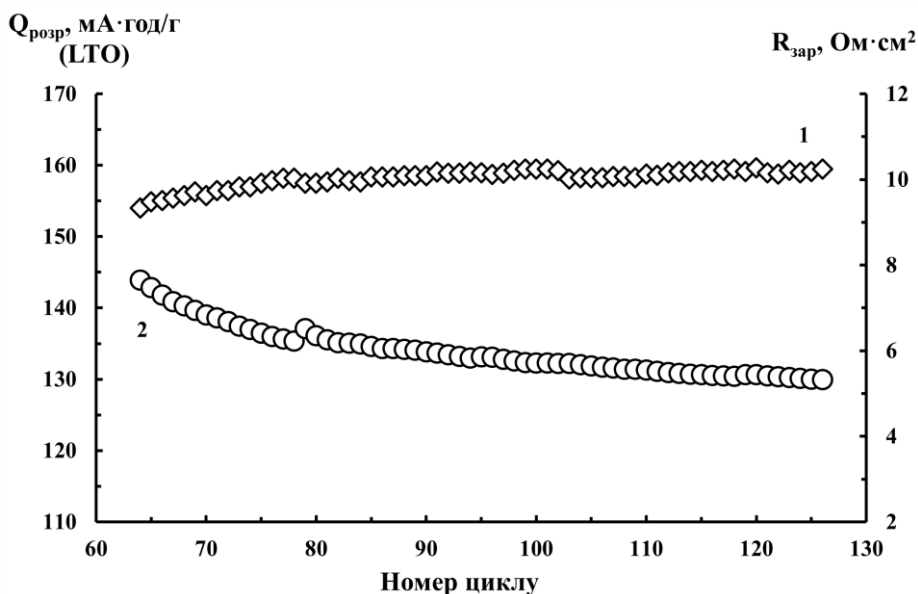


Рисунок 4.4 – Зміна  $Q_{розр.}$  та  $R_{зар.}$  для другого прототипу ТТА з системою LTO (LATP) | LFP при різному струмовому навантаженні: 1 – зміна питомого внутрішнього опору; 2 – зміна питомої ємності

Система: LTO (модифікований LATP) | NMC (модифікований LATP) | рідкий електроліт / LTO (модифікований LATP) | NMC (модифікований LATP) | твердий електроліт.

Гальваностатичне циклування проводили у вікні потенціалів від 0,6 до 3 В при густині струму від 0,1 до 16 С. За розрядними кривими питома ємність прототипу з рідким електролітом складає 114 мА·год/г (LTO), а для зразка з твердим – 94 мА·год/г (LTO) при струмі 1С (рис. 4.5).

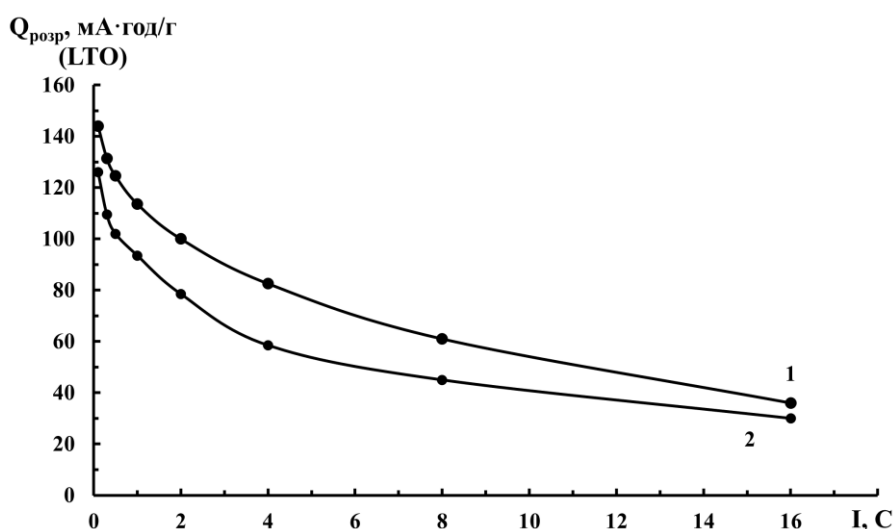


Рисунок 4.5 – Зміна  $Q_{розр.}$  для прототипів ЛІА та ТТА з системою LTO (LATP) | NMC622 (LATP) при різному струмовому навантаженні: 1 – рідкий електроліт; 2 – твердий електроліт

Внутрішній опір лабораторних прототипів ТТА оцінювали за даними заряд-розрядного циклування. Результати досліджень наведено на рис. 4.6. Для прототипу з рідким електролітом внутрішній опір становив  $\sim 3 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ , тоді як у випадку зразка з твердим електролітом  $\sim 9 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ .

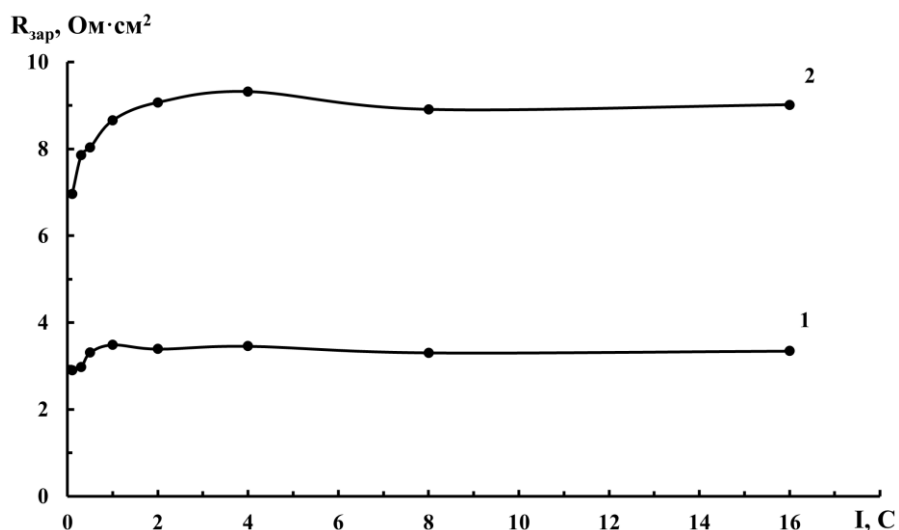


Рисунок 4.6 – Зміна  $R_{зар}$  для прототипів ЛІА та ТТА з системою LTO (LATP) | NMC622 (LATP) при різному струмовому навантаженні: 1 – рідкий електроліт; 2 – твердий електроліт

Щоб дослідити стабільність роботи лабораторних прототипів, було проведено тривале гальваностатичне циклування при струмі 1С (рис. 4.7). Як видно із одержаних даних, при проходженні  $\approx 70$  циклів заряд/розряд значення питомої ємності знижується на  $\sim 20\%$ , значення опору зростає на  $\sim 10\%$ .

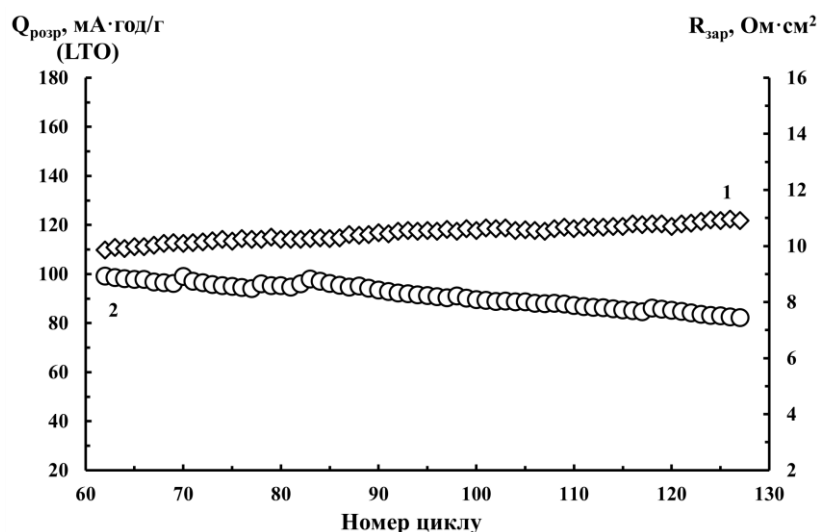


Рисунок 4.7 – Зміна  $Q_{розр}$  та  $R_{зар}$  для першого прототипу ТТА з системою LTO (LATP) | NMC(LATP) при різному струмовому навантаженні: 1 – зміна питомого внутрішнього опору; 2 – зміна питомої ємності

Щоб дослідити стабільність роботи лабораторних прототипів, було проведено тривале гальваностатичне циклування при струмі 1С (рис. 4.8). Як видно із одержаних даних, при проходженні  $\approx 70$  циклів заряд/розряд значення питомої ємності знижується на  $\sim 40\%$ , значення опору зростає на  $7\%$  і падає до початкового значення.

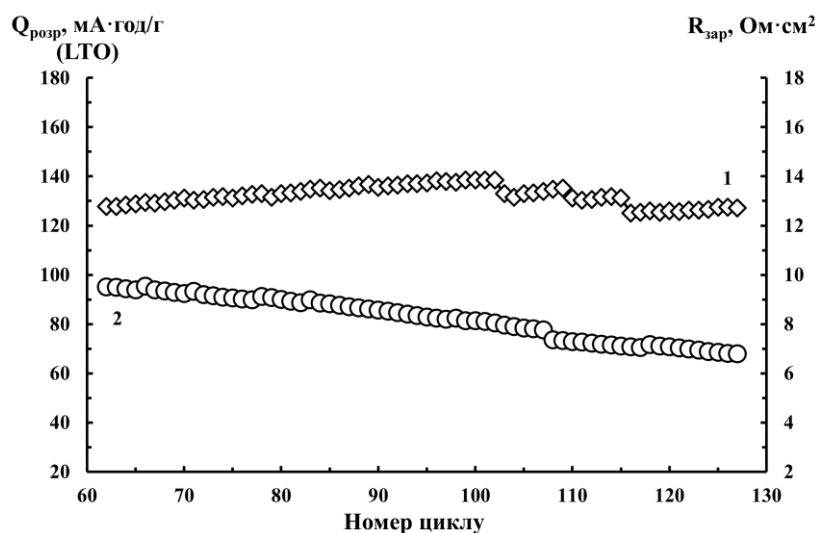


Рисунок 4.8 – Зміна  $Q_{розр}$  та  $R_{зар}$  для другого прототипу ТТА з системою LTO | NMC при різному струмовому навантаженні: 1 – зміна питомого внутрішнього опору; 2 – зміна питомої ємності

Прототипи ТТА з використанням синтезованого КПЕ показали хороші експлуатаційні характеристики та стабільність після проходження 130 заряд/розряд циклів. Можна зробити висновок, що досліджувані прототипи ТТА можуть бути використанні на практиці.

## ВИСНОВКИ

1) Встановлено вплив добавки  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) зі структурою NASICON на електрохімічні характеристики твердотільних літій-іонних акумуляторів (ТТА).

2) Встановлено, що модифікація анодного матеріалу LTO в системі LTO | LFP, дає можливість отримання на 20 % вищої початкової розрядної ємності, ніж у вихідного зразка. Втрата ємності на першому циклі для зразків з модифікованим LTO була в 2 рази меншою ніж з вихідним. Встановлено, що характеристики зразків з модифікованим LTO є стабільнішими при вищій густині струму. Досліджено, що внутрішній опір прототипів при циклуванні зразків з модифікованим LTO є в 2 рази нижчим ніж для зразків з вихідним, що свідчить про покращену провідність анодного матеріалу та ефективніше проходження електрохімічних процесів.

3) Встановлено, що введення літій-провідних наночастинок до катодного матеріалу на основі NMC622 не дає помітного ефекту. Тому, було вирішено запланувати майбутню роботу по дослідженню впливу концентрації LATP в електродних матеріалах.

4) Розроблено метод отримання композитного полімерного електроліту, який містить літій-провідну добавку LATP зі структурою NASICON та розроблено методику збирання лабораторних призматичних прототипів ТТА з композитним полімерним електролітом.

5) Встановлено, що лабораторні прототипи ТТА з використанням синтезованого композитного полімерного електроліту, характеризуються високою стабільністю характеристик, і прогнозована кількість циклів заряд/розряд може досягати декількох тисяч, оскільки спостерігається незначна втрата ємності (~6 %) та невелике збільшення опору (~6 %) під час проходження повних 130 циклів заряд/розряд.

6) Встановлено, що опір лабораторних прототипів з полімерним електролітом незначно збільшується в порівнянні з системами з рідким

електролітом, що підтверджує доцільність використання розробленого композитного полімерного електроліту в ТТА.

7) Показано, що використання невеликої кількості розчину LiTFSI в пропіленкарбонаті, як варіанту застосування методу «рідиннофазової терапії», дозволяє отримати прототипи ТТА, опір яких наближається до значень опору зразків з рідким електролітом.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Jose S. A., Gallant A., Gomez P. L., *et al.* Solid-State Lithium Batteries: Advances, Challenges, and Future Perspectives. *Batteries*. 2025. Vol. 11, No. 3. P. 90. <https://doi.org/10.3390/batteries11030090>.
2. Ai S., Wu X., Wang J., *et al.* Research Progress on Solid-State Electrolytes in Solid-State Lithium Batteries: Classification, Ionic Conductive Mechanism, Interfacial Challenges. *Nanomaterials*. 2024. Vol. 14, No. 22. P. 1773. <https://doi.org/10.3390/nano14221773>.
3. Machín A., Morant C., Márquez F. Advancements and Challenges in Solid-State Battery Technology: An In-Depth Review of Solid Electrolytes and Anode Innovations. *Batteries*. 2024. Vol. 10, No. 1. P. 29. <https://doi.org/10.3390/batteries10010029>.
4. Zhao, Q.; Stalin, S.; Zhao, C.-Z.; Archer, L.A. Designing Solid-State Electrolytes for Safe, Energy-Dense Batteries. *Nat. Rev. Mater.* 2020, 5, 229–252. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0165-5>.
5. Pacios, R.; Villaverde, A.; Martínez-Ibañez, M.; Casas-Cabanas, M.; Aguesse, F.; Kvasha, A. Roadmap for Competitive Production of Solid-State Batteries: How to Convert a Promise into Reality. *Adv. Energy Mater.* 2023, 13, 2301018. <https://doi.org/10.1002/aenm.202301018>.
6. Mauger, A.; Julien, C.M.; Paolella, A.; Armand, M.; Zaghbi, K. Building Better Batteries in the Solid State: A Review. *Materials* 2019, 12, 3892. <https://doi.org/10.3390/ma12233892>.
7. Kalnaus, S.; Dudney, N.J.; Westover, A.S.; Herbert, E.; Hackney, S. Solid-State Batteries: The Critical Role of Mechanics. *Science* 2023, 381, eabg5998. <https://doi.org/10.1126/science.abg5998>.
8. Janek, J.; Zeier, W.G. Challenges in Speeding up Solid-State Battery Development. *Nat. Energy* 2023, 8, 230–240. <https://doi.org/10.1038/s41560-023-01208-9>.

9. Waidha, A.I.; Salihovic, A.; Jacob, M.; Vanita, V.; Aktekin, B.; Brix, K.; Wissel, K.; Kautenburger, R.; Janek, J.; Ensinger, W.; et al. Recycling of All-Solid-State Li-ion Batteries: A Case Study of the Separation of Individual Components Within a System Composed of LTO, LLZTO and NMC. *ChemSusChem* 2023, 16, e202202361. <https://doi.org/10.1002/cssc.202202361>.
10. Guo, Y.; Wu, S.; He, Y.-B.; Kang, F.; Chen, L.; Li, H.; Yang, Q.-H. Solid-State Lithium Batteries: Safety and Prospects. *eScience* 2022, 2, 138–163. <https://doi.org/10.1016/j.esci.2022.02.008>.
11. Pandey, G.P.; Brown, J.E.; Li, J. Architectural Design for Flexible Solid-State Batteries. In *Solid State Batteries Volume 2: Materials and Advanced Devices*; ACS Symposium Series; Gupta, R.K., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, USA, 2022; Volume 1414, pp. 289–309. ISBN 978-0-8412-9766-1. <http://doi.org/10.1021/bk-2022-1414.ch013>.
12. Hantanasirisakul, K.; Sawangphruk, M. Sustainable Reuse and Recycling of Spent Li-Ion Batteries from Electric Vehicles: Chemical, Environmental, and Economical Perspectives. *Glob. Chall.* 2023, 7, 2200212. <https://doi.org/10.1002/gch2.202200212>.
13. Bates, A.M.; Preger, Y.; Torres-Castro, L.; Harrison, K.L.; Harris, S.J.; Hewson, J. Are Solid-State Batteries Safer than Lithium-Ion Batteries? *Joule* 2022, 6, 742–755. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2022.02.007>.
14. Huang, Y.; Shao, B.; Han, F. Solid-State Batteries: An Introduction. In *ACS Symposium Series*; Gupta, R.K., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, USA, 2022; Volume 1413, pp. 1–20. ISBN 978-0-8412-9768-5. <https://doi.org/10.1021/bk-2022-1413.ch001>.
15. Boaretto N., Garbayo I., Valiyaveetil S., *et al.* Lithium solid-state batteries: State-of-the-art and challenges for materials, interfaces and processing. *Journal of Power Sources*. 2021. Vol. 502. P. 229919. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229919>.
16. Banerjee A., Wang X., Fang C., Wu E. A., Meng Y. S. Interfaces and interphases in all-solid-state batteries with inorganic solid electrolytes. *Chemical Reviews*. 2020. Vol. 120, No. 14. P. 6878–6933. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00101>.

17. Huo H., Janek J. Solid-state batteries: from ‘all-solid’ to ‘almost-solid’. *National Science Review*. 2023. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwad098>.
18. Ning Z., Jolly D. S., Li G., *et al.* Visualizing plating-induced cracking in lithium-anode solid-electrolyte cells. *Nature Materials*. 2021. Vol. 20. P. 1121–1129. <https://doi.org/10.1038/s41563-021-00967-8>.
19. Xu, L.; Li, J.; Shuai, H.; Luo, Z.; Wang, B.; Fang, S.; Zou, G.; Hou, H.; Peng, H.; Ji, X. Recent Advances of Composite Electrolytes for Solid-State Li Batteries. *J. Energy Chem.* 2022, 67, 524–548. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.10.038>.
20. Sung J., Heo J., Kim D.-H., *et al.* Recent advances in all-solid-state batteries for commercialization. *Materials Chemistry Frontiers*. 2024. Vol. 8. P. 1861–1887. <https://doi.org/10.1039/D3QM01171B>.
21. Yu, X.; Chen, R.; Gan, L.; Li, H.; Chen, L. Battery Safety: From Lithium-Ion to Solid-State Batteries. *Engineering* 2023, 21, 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2022.06.022>.
22. Solid-State Electrolytes for Lithium Metal Batteries: State-of-the-Art and Perspectives / J. Huang *et al.* *Advanced Functional Materials*. 2024. <https://doi.org/10.1002/adfm.202411171>.
23. Gan, X.; Yang, Z.; Song, Z. Solid-State Batteries Based on Organic Cathode Materials. *Batter. Supercaps* 2023, 6, e202300001. <https://doi.org/10.1002/batt.202300001>.
24. Lu, Y.; Zhang, Q.; Li, L.; Niu, Z.; Chen, J. Design Strategies toward Enhancing the Performance of Organic Electrode Materials in Metal-Ion Batteries. *Chem* 2018, 4, 2786–2813. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.09.005>.
25. Li, X., Ren, Z., Norouzi Banis, M., Deng, S., Zhao, Y., Sun, Q., *et al.* (2019b). Unravelling the chemistry and microstructure evolution of a cathodic interface in sulfide-based all-solid-state Li-ion batteries. *ACS Energy Lett.* 4 (10), 2480–2488. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b01676>.
26. Zuo, TT., Rueß, R., Pan, R. *et al.* A mechanistic investigation of the  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  |  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  interface stability in all-solid-state lithium batteries. *Nat Commun* 12, 6669 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-26895-4>.

27. Interface issues between cathode and electrolyte in sulfide-based all-solid-state lithium batteries and improvement strategies of interface performance through cathode modification / C. Wang et al. *Materials Research Bulletin*. 2024. P. 113078. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2024.113078>.

28. Ren Y., Wachsman E. D. All Solid-State Li/LLZO/LCO Battery Enabled by Alumina Interfacial Coating. *Journal of The Electrochemical Society*. 2022. Vol. 169, no. 4. P. 040529. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac644f>.

29. Capacity Fading Mechanisms in Ni-Rich Single-Crystal NCM Cathodes / H.-H. Ryu et al. *ACS Energy Letters*. 2021. Vol. 6, no. 8. P. 2726–2734. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.1c01089>.

30. Kim, AY., Strauss, F., Bartsch, T. et al. Effect of surface carbonates on the cyclability of LiNbO<sub>3</sub>-coated NCM622 in all-solid-state batteries with lithium thiophosphate electrolytes. *Sci Rep* 11, 5367 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-84799-1>.

31. Koech A. K., Mwandila G., Mulolani F. A review of improvements on electric vehicle battery. *Heliyon*. 2024. Vol. 10, no. 15. P. e34806. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e34806>.

32. Zhang, W.J. Structure and performance of LiFePO<sub>4</sub> cathode materials: A review. *J. Power Sources* 2011, 196, 2962–2970. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.113>.

33. Overcoming the Interfacial Challenges of LiFePO<sub>4</sub> in Inorganic All-Solid-State Batteries / A. Cronk et al. *ACS Energy Letters*. 2023. P. 827–835. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.2c02138>.

34. Hu, J.; Huang, W.; Yang, L.; Pan, F. Structure and performance of the LiFePO<sub>4</sub> cathode material: From the bulk to the surface. *Nanoscale*. 2020, vol. 12, 15036–15044. <https://doi.org/10.1039/d0nr03776a>.

35. Zhang, Z.; Wang, X.; Li, X.; Zhao, J.; Liu, G.; Yu, W.; Dong, X.; Wang, J. Review on Composite Solid Electrolytes for Solid-State Lithium-Ion Batteries. *Mater. Today Sustain*. 2023, 21, 100316. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100316>.

36. One-Dimensional Porous Li-Confinable Hosts for High-Rate and Stable Li-Metal Batteries / D. W. Kang et al. ACS Nano. 2022. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c01309>.
37. Sun, Z.; Yin, Q.; Chen, H.; Li, M.; Zhou, S.; Wen, S.; Pan, J.; Zheng, Q.; Jiang, B.; Liu, H.; et al. Building Better Solid-State Batteries with Silicon-Based Anodes. Interdiscip. Mater. 2023, 2, 635–663. <https://doi.org/10.1002/idm2.12111>.
38. Progress and perspective of interface design in garnet electrolyte-based all-solid-state batteries / J. Feng et al. Carbon Energy. 2021. Vol. 3, no. 3. P. 385–409. <https://doi.org/10.1002/cey2.100>.
39. Suppressing lithium dendrites within inorganic solid-state electrolytes / Q. Lv et al. Cell Reports Physical Science. 2022. Vol. 3, no. 1. P. 100706. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100706>.
40. Shao, A.; Tang, X.; Zhang, M.; Bai, M.; Ma, Y. Challenges, Strategies, and Prospects of the Anode-Free Lithium Metal Batteries. Adv. Energy Sustain. Res. 2022, 3, 2100197. <https://doi.org/10.1002/aesr.202100197>.
41. Zhang, C.; Fan, H.; Chen, X.; Xu, H.; Lou, J.; Li, Y.; Huang, Y.; Li, S. Non-Sticky Li-Alloy Leaves for Long-Lasting Secondary Batteries. Energy Environ. Sci. 2022, 15, 5251–5260. <https://doi.org/10.1039/D2EE02135H>.
42. Guo, Z.; Wang, T.; Wang, D.; Xu, H.; Liu, X.; Dai, Y.; Yang, H.; Huang, Y.; Luo, W. Combining Solid Solution Strengthening and Second Phase Strengthening for Thinning Li Metal Foils. ACS Nano 2023, 17, 14136–14143. <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c04748>.
43. Chai, S.; He, Q.; Zhou, J.; Chang, Z.; Pan, A.; Zhou, H. Solid-State Electrolytes and Electrode/Electrolyte Interfaces in Rechargeable Batteries. ChemSusChem 2024, 17, e202301268. <https://doi.org/10.1002/cssc.202301268>.
44. Technological Advances and Market Developments of Solid-State Batteries: A Review / F. Thomas et al. Materials. 2024. Vol. 17, no. 1. P. 239. <https://doi.org/10.3390/ma17010239>.

45. Xia, X.; Qian, X.; Chen, C.; Li, W.; He, D.; He, G.; Chen, H. Recent Progress of Si-Based Anodes in the Application of Lithium-Ion Batteries. *J. Energy Storage* 2023, 72, 108715. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108715>.
46. Paving the path toward Silicon as Anode material for future Solid-state Batteries / P. Molaiyan et al. *eTransportation*. 2024. P. 100391. <https://doi.org/10.1016/j.etrans.2024.100391>.
47. Silicon Solid State Battery: The Solid-State Compatibility, Particle Size, and Carbon Compositing for High Energy Density / F. Boorboor Ajdari et al. *Advanced Functional Materials*. 2024. <https://doi.org/10.1002/adfm.202314822>.
48. Pan, H., Wang, L., Shi, Y. et al. A solid-state lithium-ion battery with micron-sized silicon anode operating free from external pressure. *Nat Commun* 15, 2263 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41467-024-46472-9>.
49. Borghols, W.; Wagemaker, M.; Lafont, U.; Kelder, E.; Mulder, F., Size Effects in the  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Spinel. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 17786-17792. <https://doi.org/10.1021/ja902423e>.
50. Shen, L.; Yuan, C.; Luo, H.; Zhang, X.; Xu, K.; Zhang, F., In situ growth of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  on multi-walled carbon nanotubes: novel coaxial nanocables for high-rate lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 761-767. <https://doi.org/10.1039/c0jm02316g>.
51. Ge, H.; Li, N.; Li, D.; Dai, C.; Wang, D., Study on the theoretical capacity of spinel lithium titanate induced by low-potential intercalation. *J. Phys. Chem.*, 2009, 113, 6324-6326. <https://doi.org/10.1021/jp9017184>.
52. Kang, E.; Jung, Y. S.; Kim, G. H.; Chun, J.; Wiesner, U.; Dillon, A. C.; Kim, J. K.; Lee, J., Highly Improved Rate Capability for a Lithium-Ion Battery Nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Negative Electrode via Carbon-Coated Mesoporous Uniform Pores with a Simple Self-Assembly Method. *Adv. Funct. Mater.*, 2011, 21, 4349-4357. <https://doi.org/10.1002/adfm.201101123>.
53. Hao S., Sui X., Du X. A Review of Lithium-Ion Battery Capacity Estimation Methods for Onboard Battery Management Systems: Recent Progress and Perspectives. *Batteries*, 2022, 8(11): 229. <https://doi.org/10.3390/batteries8110229>.

54. Ghosh A., Ghamouss F. Role of Electrolytes in the Stability and Safety of Lithium Titanate-Based Batteries. *Frontiers in Materials*, 2020, 7:186. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00186>.
55. Atomic-level designed LLZO electrolyte for LTO electrode in all-solid-state batteries with superb interfacial properties / C. Xu et al. *Surfaces and Interfaces*. 2023. Vol. 40. P. 103128. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103128>.
56. Zhang, Q.; Zhang, C.; Li, B.; Kang, S.; Li, X.; Wang, Y., Preparation and electrochemical properties of Ca-doped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as anode materials in lithium-ion battery. *Electrochim. Acta*, 2013, 98, 146-152. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.006>.
57. Lin, C.; Ding, B.; Xin, Y.; Cheng, F.; Lai, M. O.; Lu, L.; Zhou, H., Advanced electrochemical performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based materials for lithium-ion battery: Synergistic effect of doping and compositing. *J. Power Sources*, 2014, 248, 1034-1041. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.120>.
58. Wang, W.; Guo, Y.; Liu, L.; Wang, S.; Yang, X.; Guo, H., Gold coating for a high performance  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  nanorod aggregates anode in lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 2014, 245, 624-629. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.156>.
59. Sha, Y.; Zhang, Z.; Chen, Y.; Lin, Q.; Zhong, Y.; Xu, X.; Shao, Z., One-pot combustion synthesis of  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  nanocomposite as anode material of lithium-ion batteries with improved performance. *Electrochim. Acta*, 2016, 222, 587-595. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.013>.
60. Daems, K. & Yadav, P. & Dermenci, K.B. & Van Mierlo, J. & Bercibar, M., 2024. "Advances in inorganic, polymer and composite electrolytes: Mechanisms of Lithium-ion transport and pathways to enhanced performance," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Elsevier, vol. 191(C). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.114136>.
61. Li, L., Zhang, Z., Luo, L. et al. Enhancing the interface stability of  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  and lithium metal by amorphous  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  modification. *Ionics* 26, 3815–3821 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11581-020-03503-x>.

62. Moisture Stability of Sulfide Solid-State Electrolytes / T. A. Yersak et al. *Frontiers in Energy Research*. 2022. Vol. 10. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.882508>.
63. Feng, J., Wang, L., Chen, Y. et al. PEO based polymer-ceramic hybrid solid electrolytes: a review. *Nano Convergence* 8, 2 (2021). <https://doi.org/10.1186/s40580-020-00252-5>.
64. Shen, X.; Zhang, Q.; Ning, T.; Liu, T.; Luo, Y.; He, X.; Luo, Z.; Lu, A. Critical Challenges and Progress of Solid Garnet Electrolytes for All-Solid-State Batteries. *Mater. Today Chem.* 2020, 18, 100368. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100368>.
65. In situ Electrochemical Modification of the Li/Li<sub>1,3</sub>Al<sub>0,3</sub>Ti<sub>1,7</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Interface in Solid Lithium Metal Batteries via an Electrolyte Additive / Y. Xu et al. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.03.069>.
66. Arya, A., Sharma, A.L. Polymer electrolytes for lithium-ion batteries: a critical study. *Ionics* 23, 497–540 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11581-016-1908-6>.
67. Recent Developments and Challenges in Hybrid Solid Electrolytes for Lithium-Ion Batteries / L. Han et al. *Frontiers in Energy Research*. 2020. Vol. 8. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00202>.
68. Zhang T, He W, Zhang W, Wang T, Li P, Sun Z, Yu X. Designing composite solid-state electrolytes for high performance lithium ion or lithium metal batteries. *Chem Sci*. 2020 Jul 20;11(33):8686-8707. <https://doi.org/10.1039/d0sc03121f>.
69. Song, Z., Chen, F., Martinez-Ibañez, M. et al. A reflection on polymer electrolytes for solid-state lithium metal batteries. *Nat Commun* 14, 4884 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41467-023-40609-y>.
70. Li S., Li L., Yang H., Zhao Y., Shan Y. A review of composite polymer electrolytes for solid-state lithium-sulfur batteries: Synthesis methods, optimal design, and critical challenges. *Chemical Engineering Journal*. 2024. 484: 149433. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149433>.
71. Jian S., Cao Y., Feng W., Yin G., Zhao Y., Lai Y., Zhang T., Ling X., Wu H., Bi H., Dong Y. Recent progress in solid polymer electrolytes with various

dimensional fillers: a review. *Materials Today Sustainability*. 2022. 20: 100224. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100224>.

72. PTHF/LATP Composite Polymer Electrolyte for Solid State Batteries / E. Nurgaziyeva et al. *Polymers*. 2024. Vol. 16, no. 22. P. 3176. <https://doi.org/10.3390/polym16223176>.

73. Scheiber, T.; Gadermaier, B.; Finsgar, M.; Wilkening, M. Charge carrier dynamics of the mixed conducting interphase in all-solid-state batteries: lithiated  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  as a case study. *Adv. Fuct. Mater.*, 2024. <https://doi.org/10.1002/adfm.202404562>.

74. Reducing the environmental footprint of solid-electrolytes - a green synthesis route for LATP / M. Rosen et al. *Green Chemistry*. 2024. <https://doi.org/10.1039/d3gc03293k>.

75. Öksüzoğlu, F.; Ateş, Ş.; Özkendir, O.M.; Çelik, G.; Eker, Y.R.; Baveghar, H. Structure and ionic conductivity of NASICON-type LATP solid electrolyte synthesized by the solid-state method. *Ceram. Int.* 2024, 50, 31435–31441. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.05.450>.

76. Yang F, Liu Q, Xie W, Xie P, Shang J, Shu X. High-Content Lithium Aluminum Titanium Phosphate-Based Composite Solid Electrolyte with Poly(ionic liquid) Binder. *Polymers (Basel)*. 2022 Mar 22;14(7):1274. <https://doi.org/10.3390/polym14071274>.

77. Jin, G.; Zhao, W.; Zhang, J.; Liang, W.; Chen, M.; Xu, R. High-Temperature Stability of  $\text{LiFePO}_4$ /Carbon Lithium-Ion Batteries: Challenges and Strategies. *Sustain. Chem.* 2025, 6, 7. <https://doi.org/10.3390/suschem6010007>.

78. Hyung-Joo Noh, Sungjune Youn, Chong Seung Yoon, Yang-Kook Sun. Comparison of the structural and electrochemical properties of layered  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$  ( $x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$  and  $0.85$ ) cathode material for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*, 2013, v.233, p. 121-130. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.063>.

79. H. Y. Alolaywi, K. Uzun, Y.-T. Cheng. "Zero" porosity high loading NMC622 positive electrodes for Li-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2024, v.171, 010514. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad1a20>.

80. Lisovskyi I., Solopan S., Belous A., Khomenko V., Barsukov V. 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: 1701–1713. <https://doi.org/10.1007/s10800-022-01736-4>.

81. Yan, C.; Yao, Y.-X.; Chen, X.; Cheng, X.-B.; Zhang, X.-Q.; Huang, J.-Q.; Zhang, Q. Lithium nitrate solvation chemistry in carbonate electrolytes sustains high-voltage lithium metal batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 130, 2018, 14251–14255. <https://doi.org/10.1002/anie.201807034>.

82. Kerman, K.; Luntz, A.; Viswanathan, V.; Chiang, Y.-M.; Chen, Z. Review – practical challenges hindering the developments of solid-state Li ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 164, 2017, A1731–A1744. <https://doi.org/10.1149/2.1571707jes>.

83. 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*, 117, 2013, 21064–21074. <https://doi.org/10.1021/jp4051275>.

84. Chen, X.; Hou, T.; Persson, K.A.; Zhang, Q. Combining theory and experiments in lithium-sulfur batteries: current progress and future perspectives. *Mater. Today*, 22, 2019, 142–158. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.04.007>.

85. Chen, B.; Ju, J.; Ma, J.; Zhang, J.; Xiao, R.; Cui, G.; Chen, L. An insight into intrinsic interfacial properties between Li metals and  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  solid electrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19, 2017, 31436–31442. <https://doi.org/>

86. Ohta, N.; Takada, K.; Zhang, L.; Ma, R.; Osada, M.; Sasaki, T. Enhancement of the high-rate capability of solid-state lithium batteries by nanoscale interfacial modification. *Adv. Mater.* 18, 2006, 2226–2229. <https://doi.org/10.1039/C7CP05253G>.

87. Wu, J.-Y.; Ling, S.-G.; Yang, Q.; Li, H.; Xu, X.-X.; Chen, L.-Q. Forming solid electrolyte interfase in situ in an ionic conducting  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ -polypropylene (PP) based separator for Li-ion batteries. *Chin. Phys. B* 25 (2016), 078204. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/25/7/078204>.

88. Yu, Q.; Han, D.; Lu, Q.; He, Y.-B.; Li, S.; Liu, Q.; Han, C.; Kang, F.; Li, B. Constructing effective interfaces for  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  pellets to achieve room-temperature hybrid solid-state lithium metal batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 2019, 9911–9918. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b20413>.
89. Gao, H.; Xue, L.; Xin, S.; Park, K.; Goodenough, J.B. A plastic-crystal electrolyte interphase for all-solid-state sodium batteries. *Angew. Chem. Int.*, 56, 2017, 5541–5545. <https://doi.org/10.1002/anie.201702003>.
90. Zhang, Z.; Zhang, Q.; Shi, J.; Chu, Y.S.; Yu, X.; Xu, K.; Ge, M.; Yan, H. A self-forming composite electrolyte for solid-state sodium battery with ultralong cycle life. *Adv. Energy Mater.*, 7, 2017, 1601196. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601196>.
91. Chen, H.; Chanbaz, A.; Yang, S.; Zhang, W.; Sauer, D.; Li, W. Thermodynamic and kinetic degradation of LTO batteries: impact of different SOC intervals and discharge voltages in electric train application. *eTransportation*, 21 (2024) 100340. <https://doi.org/10.1016/j.etrans.2024.100340>.
92. Han, J.; Zhang, B.; Wang, L.; Zhu, H.; Qi, Q.; Yin, L.; Li, H.; Lun, N.; Bai, Y.  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  behaving as a fast ionic conductor and bridge to boost the electrochemical performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . *ACS Sustainable Chem. Eng.* 6, 2018. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04361>.

## ДОДАТОК А

УДК 544.6.018.42-16

**Полімерний композитний електроліт на основі NASICON для твердотільних Li-іонних акумуляторів**

**І. Л. Єфіміш<sup>1</sup>, Г. С. Бубела<sup>1</sup>, О. А. Сиволожський<sup>1</sup>, Н. Г. Стрижакова<sup>1</sup>, І. В. Лісовський<sup>2</sup>, Ю. А. Малетін<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,*

*вул. Олега Мудрака, 13, м. Київ 03164, Україна*

<sup>2</sup> *Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,*

*просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ 03142, Україна*

*email: irinaefimich@gmail.com*

Розроблено та досліджено композитний полімерний електроліт на основі фторполімеру Neoflon VT-475, іонної рідини PYR14-TFSI та солі LiTFSI, що призначений для використання в твердотільних літій-іонних акумуляторах. Як літій-провідну добавку в склад електроліту вводили наночастинки  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP) зі структурою NASICON. Описано методику виготовлення електроліту, який одержували у вигляді плівки, та його характеристики, включаючи електрохімічні властивості, які досліджували в лабораторних прототипах акумуляторів із катодом на основі  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) та анодом  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO), модифікованим LATP. Дослідження показали, що зразки з полімерним електролітом демонструють питому ємність, подібну до ємності зразків з рідким електролітом при струмових навантаженнях до 4С. Статистика тривалого циклування вказує на високий рівень стабільності, оскільки зменшення питомої ємності не перевищувало 6% після 130 повних циклів заряд-розряд. Розроблений електроліт має потенціал для використання в твердотільних літій-іонних акумуляторах з поліпшеними характеристиками ефективності та стабільності.

**Ключові слова:** твердотільні літій-іонні акумулятори, полімерний електроліт, LATP.

*ВСТУП.* Сучасні літій-іонні акумулятори (ЛІА) є основою багатьох технологій енергозабезпечення, зокрема в електротранспорті, портативній електроніці та системах зберігання енергії. Зазвичай ЛІА містять два пористих електроди (анод і катод), розділені сепаратором, із рідким електролітом на основі апротонних органічних розчинників з літій-провідною сіллю [1]. Незважаючи на значні технічні досягнення у цій галузі, наявність рідкого електроліту зумовлює низку критичних проблем, оскільки органічні розчинники, які входять до складу електроліту, є легкозаймистими, токсичними та нестабільними при високих температурах. Зокрема, взаємодія рідкого електроліту з активними матеріалами електродів призводить до формування так званої плівки SEI (solid-electrolyte interface) [2], що спричиняє деградацію системи та втрату ємності в процесі циклування. Крім того, присутність рідкого електроліту ускладнює виробничий процес через необхідність ретельного заповнення та герметизації комірок в сухій інертній атмосфері [3].

Альтернативою цій технології є твердотільні акумулятори (ТТА), в яких рідкий електроліт замінено на твердий іонний провідник [4]. Така конструкція забезпечує вищу безпеку, підвищену термічну стабільність, а також твердий електроліт виконує роль фізичного бар'єру для дендритів, знижуючи ризик короткого замикання [3]. Більш того, архітектура ТТА сприяє реалізації біполярного укладання одиничних елементів в батарею, що спрощує її дизайн та зменшує масу і об'єм [5].

Тверді електроліти, що використовуються в таких системах, поділяються на три основні типи: неорганічні, полімерні та композитні [6]. Неорганічні тверді електроліти зазвичай мають кристалічну або склоподібну структуру, завдяки якій забезпечують високу іонну провідність навіть при кімнатній температурі (до  $10^{-2}$  См/см) [7]. Вони характеризуються високою механічною міцністю, стабільністю до високих температур та агресивних хімічних умов. Прикладами таких матеріалів є гарнети (наприклад, LLZO), перовськіти (LLTO) та матеріали типу NASICON, зокрема  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP), який поєднує хорошу іонну провідність з хімічною стабільністю [8]. Водночас крихкість неорганічних електролітів, а також високий опір на межі контакту з електродами обмежує їхнє використання в реальних пристроях.

Полімерні тверді електроліти, на відміну від неорганічних, демонструють добру еластичність, гнучкість і здатність формувати стабільний інтерфейс з електродами. Вони містять солі літію, що забезпечує іонну провідність у полімерній матриці [9]. Найчастіше використовують поліетиленоксид, фторовані полімери, полікарбонати, поліестери, полінітрили та біополімери. Головним недоліком полімерних електролітів є їхня низька іонна провідність при кімнатній температурі, яка потребує підвищення температури для досягнення прийняттого рівня роботи.

Для поєднання переваг обох класів матеріалів – високої провідності неорганічних твердих електролітів та гнучкості полімерних – було розроблено композитні полімерні електроліти, в яких неорганічні частинки вводять у полімерну матрицю для покращення іонної провідності, механічної стабільності та електрохімічної сумісності [10]. Такий підхід дозволяє зменшити кристалічність полімеру, збільшити кількість шляхів для переносу іонів і водночас зберегти гнучкість та оброблюваність. Наповнювачі можуть бути інертними, такими як оксиди алюмінію чи кремнію, або активними – такими як LLZO, LLTO чи LATP [11]. Останні не лише підсилюють механічні властивості, а й самі беруть участь у процесі іонної провідності.

У цій статті розглядається спосіб одержання композитного полімерного електроліту, що містить Li-провідні компоненти, а також шляхи покращення його контакту з електродними шарами. Запропонована комбінація дозволяє забезпечити стабільність і високу провідність і є важливим кроком до створення ефективних, безпечних та масштабованих твердотільних акумуляторів нового покоління.

*ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.* Композитна полімерна плівка на основі фторполімеру Neoflon VT-475 (Daikin Chemical) включала біс(трифторметилсульфоніл)імід літію (LiTFSI) (Solvionic, Франція), іонну рідину 1-бутил-1-метилпіролідінію (PYR14) з аніоном TFSI (Proionic, Франція) та LATP зі структурою NASICON, одержаного золь-гель методом [12]. Вибір фторполімеру Neoflon VT-475 був зумовлений його характеристиками як зв'язуючого при виготовленні електродів для літій-іонних акумуляторів, а саме: хімічна стійкість, покращена гнучкість, крім того, його використання підвищує стабільність суспензії. Іонну рідину PYR14-TFSI додавали як «розчинник» для солі LiTFSI у складі полімерної композиції. Розчин містив VT-475, LiTFSI і PYR14-TFSI зі співвідношенням компонентів по масі 4:3:3 в ацетонітрилі. Після повного розчинення компонентів додавали суспензію LATP в ацетонітрилі із вмістом LATP 10 мас.%. Гомогенізацію здійснювали за допомогою швидкісної мішалки (10 тис. об/хв).

Отриману суспензію наносили на скляну пластину за допомогою аплікатора в атмосфері аргону. Для видалення ацетонітрилу пластину з нанесеною суспензією вакуумували протягом однієї години при кімнатній температурі, а потім обережно знімали утворену плівку (рис. 1). Всі роботи по приготуванню розчинів і по збиранню прототипів літій-іонних акумуляторів з полімерною плівкою проводили в боксі Vigor Technologies Co, Ltd (Suzhou, China), заповненому сухим аргonom. Вміст вологи і кисню в боксі не перевищував 2 ppm.

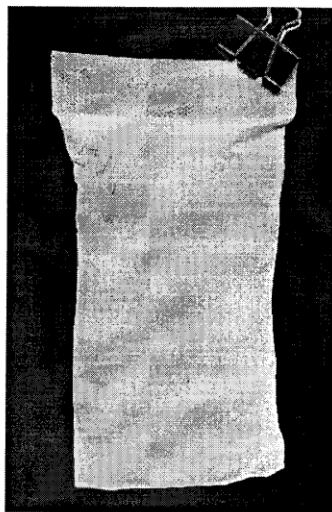


Рис. 1. Фото полімерної плівки, виготовленої з VT-475, LiTFSI, PYR14-TFSI та LATP.

Fig. 1. Photo of polymer film made of VT-475, LiTFSI, PYR14-TFSI and LATP.

Для електрохімічних досліджень було виготовлено лабораторні прототипи ЛІА, які склались з пари електродів, розділених сепаратором і герметично упакованих в ламіновану алюмінієву фольгу. Для виготовлення електродів готували суспензію змішуванням вихідного електродного матеріалу із сажею та активованим вугіллям в розчині полівініліденфториду (PVDF) в N-метил-2-піролідоні; масове співвідношення компонентів 85:4,4:4,8:6. Як катодний матеріал використовували  $\text{LiFePO}_4$  (LFP), як анодний –  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO), модифікований LATP. Суспензію активного матеріалу наносили на попередньо підготовлений колектор струму методом «doctor blade». Як колектор струму використовували модифіковану частинками графіту алюмінієву фольгу з тонким шаром (до 5 мкм) праймеру – сажа зі зв'язуючим-адгезивом PVDF.

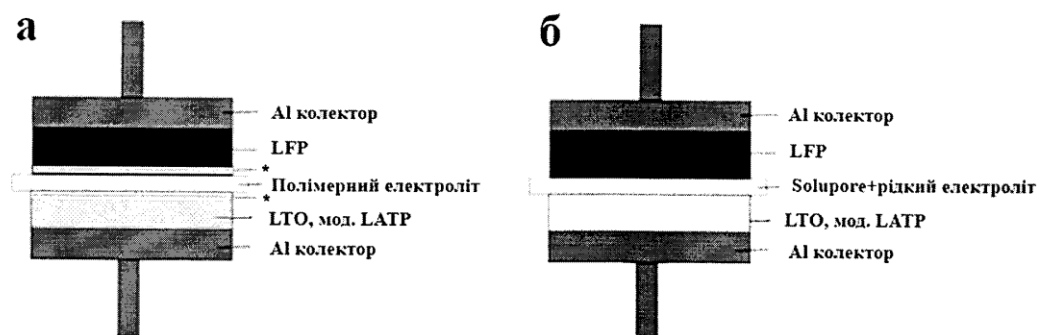
Як твердий електроліт і одночасно сепаратор було використано синтезовану полімерну плівку на основі LiTFSI та PYR14-TFSI, наповнену літій-провідними частинками LATP. Для порівняння були виготовлені також зразки з комерційним полімерним сепаратором Solupore ZP07A (компанія Lidal) товщиною 20 мкм.

Варто зазначити, що у твердотільних ЛІА контакт між полімерним електролітом і електродами може бути неефективним через неконформну морфологію. Обмежений і нерівномірний міжфазний контакт «полімерний електроліт-твердий електрод» призводить до низького рівня міграції іонів і можливого в ряді випадків утворення дендритів літію на аноді [13, 14]. Проблеми міжфазної поверхні можуть впливати на практичну густину енергії та стабільність роботи ЛІА при тривалому циклуванні. Для покращення міжфазного контакту

між твердотільним електролітом та електродами запропоновано застосовувати «рідкофазну терапію» [15], що передбачає введення невеликої кількості рідкого електроліту.

В наших експериментах було проведено рідкофазову терапію за допомогою розчину 1 М LiTFSI у пропіленкарбонаті. Вміст рідкого електроліту в зразках ЛПА з площею електродів 35,7 см<sup>2</sup> складав 0,5 мл. Більш того, для покращення міжфазового контакту між поверхнею електрода і плівкою-сепаратором поверхню електродів додатково просочували полімерним розчином Neoflon VT-475, LiTFSI і PYR14-TFSI в ацетонітрилі з таким же співвідношенням компонентів по масі 4:3:3. Для видалення залишків ацетонітрилу електроди після просочування витримували у вакуумі при кімнатній температурі протягом 1 год. Схематичну конструкцію досліджуваних систем показано на рис. 2.

Для встановлення надійності одержаних результатів було досліджено серію з 3-х комірок з однаковим складом електродного матеріалу. Заряд/розрядні характеристики прототипів літій-іонних акумуляторів були одержані з використанням багатоканального вимірювального стенду ARBIN (MITS Pro Software of MSTAT 32, Arbin Corporation, США).



\* - Полімерний шар із літій-іонною провідністю, нанесений на електрод

Рис. 2. Схематична конструкція лабораторних елементів із катодом LFP й анодом LTO, модифікованим LATP: а – з твердим електролітом, виготовленим із використанням Neoflon VT-475, LiTFSI, PYR14-TFSI та LATP; б – із рідким електролітом і комерційним сепаратором Solupore 3P07A.

Fig. 2. Schematic design of laboratory cells with LFP cathode and LTO anode modified with LATP: a – with a solid electrolyte prepared using Neoflon VT-475, LiTFSI, PYR14-TFSI, and LATP; b – with a liquid electrolyte and a commercial separator Solupore 3P07A.

На рис. 3 показані результати гальваностатичного циклування при різному струмовому навантаженні. Із результатів експерименту можна зробити висновок про те, що зразки із полімерним електролітом характеризуються значеннями питомої ємності, подібними до значень ємності зразків із рідким електролітом при невисоких струмових навантаженнях: при

струмі 4С ємність ТТА становила 120 мА·год/г в порівнянні із 124 мА·год/г для прототипа із рідким електролітом, однак при струмі 16С значення ємності ТТА становило лише 50 % ємності прототипу із рідким електролітом. При розрахунку на зазначені виробником 160 мА·год/г (LTO), відносна початкова розрядна ємність експериментального зразка ТТА становила 92 % від теоретичної, що все ще залишається високим показником.

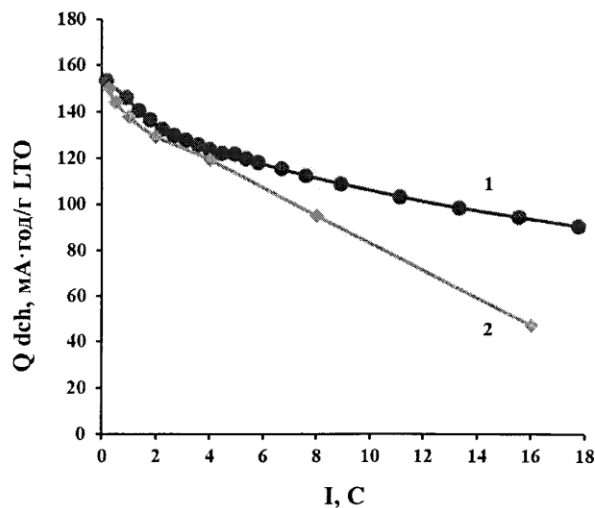


Рис. 3. Зміна питомої ємності лабораторних елементів з рідким і полімерним електролітом матеріалом при різному струмовому навантаженні: 1 – рідкий електроліт; 2 – полімерний електроліт.

Fig. 3. Change in the specific capacity of laboratory cells with liquid and polymer electrolyte material at different current loads: 1 – liquid electrolyte; 2 – polymer electrolyte.

Щоб дослідити стабільність роботи твердотільних прототипів, було проведено гальваностатичне циклування при різних струмах (0,3-16С). Заклучне циклування проводили при 0,9С і при проходженні загальних 130 циклів заряд/розряд, як видно із одержаних даних (рис. 4), значення питомої ємності знижується на 6 %, а значення опору підвищується на 6 %, що свідчить про стабільність роботи комірок із полімерною плівкою з включенням LATP.

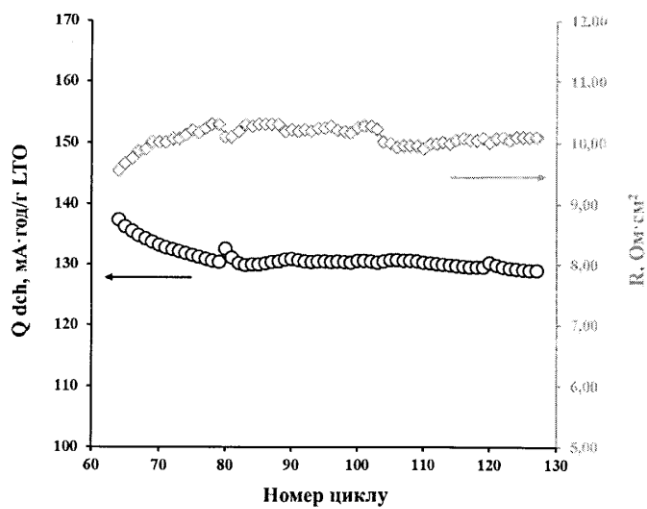


Рис. 4. Зміна питомої ємності лабораторних прототипів із плівкою, виготовленою із використанням LiTFSI, PYR14-TFSI та LATP при тривалому гальваностатичному циклуванні.

Fig. 4. Changes in the specific capacitance of laboratory prototypes with films made using LiTFSI, PYR14-TFSI and LATP during prolonged galvanostatic cycling.

*ВИСНОВКИ.* Розроблено методику одержання композитної полімерної плівки на основі фторполімеру Neoflon VT-475 і  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ , яку було використано як сепаратор і полімерний електроліт у лабораторних прототипах ТТА з LFP/LTO електродами. Для покращення міжфазного контакту між електродами і твердим електролітом реалізовано метод рідкофазної терапії, що передбачав змочування електродів полімерним розчином із літій-іонною провідністю, а також додавання невеликої кількості рідкого електроліту. Це дозволило зменшити опір на межі поділу фаз та покращити транспорт іонів літію.

Прототип ТТА демонструє високу початкову розрядну ємність (146 мА·год/г), що становить 92% від ємності зразка з рідким електролітом. Результати тривалого гальваностатичного циклування при 0,9С підтверджують стабільність електрохімічних параметрів системи із розробленим твердим електролітом, оскільки значення питомої ємності знижується на 6 %, при цьому збільшення опору становить менше 6 % після проходження 130 циклів заряд/розряд.

Отже, розроблений композитний полімерний електроліт є перспективним матеріалом для використання в твердотільних літєвих джерелах струму, завдяки стабільності та ефективності.

**Подяка.** Робота виконана за підтримки Національної академії наук України в рамках проекту «Розробка плівкових композиційних літій- та натрій-провідних електролітів і електродних матеріалів для твердотільних акумуляторів» (реєстраційний № 0125U000641 та реєстраційний № 0125U001106). Автори висловлюють щиру подяку академіку А.Г. Білоусу за стимулюючі ідеї і дискусії.

Polymeric composite electrolyte based on NASICON for solid-state lithium batteries

I. L. Efimishch<sup>1</sup>, H. S. Bubela<sup>1</sup>, O. A. Syvolozhskiy<sup>1</sup>, N. G. Stryzhakova<sup>1</sup>, I. V. Lisovskyi<sup>2</sup>, Y. A. Maletin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute for Sorption and Problems of Endoecology of the National Academy of Sciences of Ukraine,

13, Oleg Mudrak str., Kyiv 03164, Ukraine

<sup>2</sup> V.I. Vernadskyi Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine,

Ave. Akademika Palladina, 32/34, Kyiv 03142, Ukraine

email: irinaefimich@gmail.com

A composite polymeric film made on the basis of fluoropolymer Neoflon VT-475, ionic liquid PYR14-TFSI and salt LiTFSI, which is intended for use as an electrolyte in solid-state lithium-ion batteries, has been developed and studied. The developed film also contains lithium-ion-conducting particles LATP, which were added to improve the ionic conductivity. The methodology of film fabrication and its characteristics, including electrochemical properties in laboratory prototypes with LFP cathode and LTO anode modified with LATP, are described. The studies have shown that the samples with polymer electrolyte exhibit similar capacity density to the samples with liquid electrolyte at current loads up to 4C. Long-term cycling measurements indicate a high level of stability, as the decrease in specific capacity does not exceed 6% after 130 cycles. The developed electrolyte can potentially be used in solid-state lithium-ion batteries with improved performance and stable characteristics.

Key words: solid-state LIB, polymeric electrolyte, LATP.

## ЖИТЕПАТҮПА

1. Nasajpour-Esfahani N., Garmestani H., Bagheritabar M., Jasim D.J., Toghraie D., Dadkhah S., Firoozeh H. Comprehensive review of lithium-ion battery materials and development challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2024. **203**: 114783.
2. Etacheri V., Marom R., Elazari R., Salitra G., Aurbach D. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy & Environmental Science*. 2011. **4**(9): 3243–3262.
3. Machín A. Advancements and challenges in solid-state battery technology: an in-depth review of solid electrolytes and anode innovations. *Batteries*. 2024. **10** (1): 29.
4. Moradi Z., Lanjan A., Tyagi R., Srinivasan S. Review on current state, challenges, and potential solutions in solid-state batteries research. *Journal of Energy Storage*. 2023. **73** (C): 109048.
5. Sung J., Heo J., Kim D.-H., Jo S., Ha Y.-C., Kim D., Ahn S., Park J.-W. Recent advances in all-solid-state batteries for commercialization. *Materials Chemistry Frontiers*. 2024. **8**: 1861–1887.
6. Joshi A., Mishra D.K., Singh R., Zhang J., Ding Y. A comprehensive review of solid-state batteries. *Applied Energy*. 2025. **386**: 125546.
7. Sarfraz N., Kanwal N., Ali M., Ali K., Hasnain A., Ashraf M., Ayaz M., Ifthikar J., Ali S., Hendi A., Baig N., Ehsan M.F., Shah S.S., Khan R., Khan I. Materials advancements in solid-state inorganic electrolytes for highly anticipated all solid Li-ion batteries. *Energy Storage Materials*. 2024. **71**: 103619.
8. Hou M., Liang F., Chen K., Dai Y., Xue D. Challenges and perspectives of NASICON-type solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries. *Nanotechnology*. 2020. **31** (13): 132003.
9. Song Z., Chen F., Martinez-Ibañez M., Feng W., Forsyth M., Zhou Z., Armand M., Zhang H. A reflection on polymer electrolytes for solid-state lithium metal batteries. *Nature Communications*. 2023. **14**: 4884.
10. Li S., Li L., Yang H., Zhao Y., Shan Y. A review of composite polymer electrolytes for solid-state lithium-sulfur batteries: Synthesis methods, optimal design, and critical challenges. *Chemical Engineering Journal*. 2024. **484**: 149433.
11. Jian S., Cao Y., Feng W., Yin G., Zhao Y., Lai Y., Zhang T., Ling X., Wu H., Bi H., Dong Y. Recent progress in solid polymer electrolytes with various dimensional fillers: a review. *Materials Today Sustainability*. 2022. **20**: 100224.
12. Lisovskyi I., Solopan S., Belous A., Khomenko V., Barsukov V. 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**: 1701–1713.

- 
13. Yan, C.; Yao, Y.-X.; Chen, X.; Cheng, X.-B.; Zhang, X.-Q.; Huang, J.-Q.; Zhang, Q. Lithium nitrate solvation chemistry in carbonate electrolytes sustains high-voltage lithium metal batteries. *Angewandte Chemie International Edition*. 2018. **130**: 14251–14255.
  14. Kerman, K.; Luntz, A.; Viswanathan, V.; Chiang, Y.-M.; Chen, Z. Review – practical challenges hindering the developments of solid-state Li ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*. 2017. **164**: A1731–A1744.
  15. Keller M., Varzi A., Passerini S. Hybrid electrolytes for lithium metal batteries. *Journal of Power Sources*. 2018. **392**: 206–225.

### REFERENCES

1. Nasajpour-Esfahani N., Garmestani H., Bagheritabar M., Jasim D.J., Toghraie D., Dadkhah S., Firoozeh H. Comprehensive review of lithium-ion battery materials and development challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2024. **203**: 114783.
2. Etacheri V., Marom R., Elazari R., Salitra G., Aurbach D. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy & Environmental Science*. 2011. **4**(9): 3243–3262.
3. Machin A. Advancements and challenges in solid-state battery technology: an in-depth review of solid electrolytes and anode innovations. *Batteries*. 2024. **10** (1): 29.
4. Moradi Z., Lanjan A., Tyagi R., Srinivasan S. Review on current state, challenges, and potential solutions in solid-state batteries research. *Journal of Energy Storage*. 2023. **73** (C): 109048.
5. Sung J., Heo J., Kim D.-H., Jo S., Ha Y.-C., Kim D., Ahn S., Park J.-W. Recent advances in all-solid-state batteries for commercialization. *Materials Chemistry Frontiers*. 2024. **8**: 1861–1887.
6. Joshi A., Mishra D.K., Singh R., Zhang J., Ding Y. A comprehensive review of solid-state batteries. *Applied Energy*. 2025. **386**: 125546.
7. Sarfraz N., Kanwal N., Ali M., Ali K., Hasnain A., Ashraf M., Ayaz M., Ifthikar J., Ali S., Hendi A., Baig N., Ehsan M.F., Shah S.S., Khan R., Khan I. Materials advancements in solid-state inorganic electrolytes for highly anticipated all solid Li-ion batteries. *Energy Storage Materials*. 2024. **71**: 103619.
8. Hou M., Liang F., Chen K., Dai Y., Xue D. Challenges and perspectives of NASICON-type solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries. *Nanotechnology*. 2020. **31** (13): 132003.
9. Song Z., Chen F., Martinez-Ibañez M., Feng W., Forsyth M., Zhou Z., Armand M., Zhang H. A reflection on polymer electrolytes for solid-state lithium metal batteries. *Nature Communications*. 2023. **14**: 4884.
10. Li S., Li L., Yang H., Zhao Y., Shan Y. A review of composite polymer electrolytes for solid-state lithium-sulfur batteries: Synthesis methods, optimal design, and critical challenges. *Chemical Engineering Journal*. 2024. **484**: 149433.

- 
11. Jian S., Cao Y., Feng W., Yin G., Zhao Y., Lai Y., Zhang T., Ling X., Wu H., Bi H., Dong Y. Recent progress in solid polymer electrolytes with various dimensional fillers: a review. *Materials Today Sustainability*. 2022. **20**: 100224.
  12. Lisovskyi I., Solopan S., Belous A., Khomenko V., Barsukov V. 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**: 1701–1713.
  13. Yan, C.; Yao, Y.-X.; Chen, X.; Cheng, X.-B.; Zhang, X.-Q.; Huang, J.-Q.; Zhang, Q. Lithium nitrate solvation chemistry in carbonate electrolytes sustains high-voltage lithium metal batteries. *Angewandte Chemie International Edition*. 2018. **130**: 14251–14255.
  14. Kerman, K.; Luntz, A.; Viswanathan, V.; Chiang, Y.-M.; Chen, Z. Review – practical challenges hindering the developments of solid-state Li ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*. 2017. **164**: A1731–A1744.
  15. Keller M., Varzi A., Passerini S. Hybrid electrolytes for lithium metal batteries. *Journal of Power Sources*. 2018. **392**: 206–225.

## ДОДАТОК Б

**Polymer composite electrolytes for solid-state lithium batteries**

I. Efimishch, H. Bubela, O. Syvolozhskyi, N. Stryzhakova, Y. Maletin

*Institute of Sorption and Problems of Endoecology, NAS of Ukraine,  
13 Oleha Mudraka Str., 03164, Ukraine, [iefimishch@yunasko.com](mailto:iefimishch@yunasko.com)*

Conventional Li-ion batteries (LIBs) contain two porous electrodes (anode and cathode) separated by a porous insulating film (separator) and filled with an electrolyte, which typically consists of aprotic organic solvents and lithium-conducting salt to provide ion transport. However, liquid electrolytes cause challenges, including their flammability, capacity loss due to the formation of decomposition products at solid-electrolyte interface (SEI), and costly manufacturing processes involving electrolyte filling and soaking the electrodes. Solid-state batteries (SSBs) offer a safer alternative due to the absence of flammable organic components, along with significantly higher energy density. Instead of porous separators impregnated with liquid electrolytes, SSBs use solid electrolytes that function as both electrical insulators and ionic conductors [1]. We have developed a composite polymer film based on PVDF, LiTFSI, and ionic liquid PYR14-TFSI, also incorporating LATP with a NASICON structure synthesized via a sol-gel method [2]. A "liquid-phase therapy" strategy, incorporating minimal liquid electrolytes, improved ion transport and interfacial stability, enabling superior cycle performance and energy density. To study the electrochemical properties of SSBs, laboratory prototypes were fabricated with both electrodes coated with a polymer electrolyte layer. The LTO ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) was used as anode material additionally modified with LATP, while LFP ( $\text{LiFePO}_4$ ) was utilized for the cathode. Prototypes thus fabricated demonstrate an initial discharge capacity of 146 mAh/g, close to the 159 mAh/g observed in liquid-electrolyte cells, with a capacity loss of only ~2% in the first cycle. Long-term galvanostatic cycling tests revealed stable capacity retention with only 6% decrease over 70 cycles and a minor increase in resistance. These results confirm the effectiveness of the polymer electrolyte film and liquid-phase therapy in addressing interfacial challenges and enhancing the practical application potential of SSBs.

**Acknowledgements.** We extend our gratitude to Prof. A. Bilous' scientific group (V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry, NASU) for their expertise and valuable assistance throughout all aspects of this study.

1. A. Arya, A. Sharma, "Electrolyte for energy storage/conversion ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) devices based on PVC and their associated polymer: a comprehensive review", *J. Solid State Chem.*, 23(4), 997-1059, 2019.
2. T. Scheiber, B. Gadermaier, M. Finsgar, M. Wilkening, "Charge carrier dynamics of the mixed conducting interphase in all-solid-state batteries: lithiated  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  as a case study", *M. Adv. Fuct. Mater.*, 2024.