

РЕЗЮМЕ

циклу наукових праць «**Матеріали для хімічних джерел струму нового покоління (фторид- та літій-йонних батарей)**» колективу авторів **Волошановської Ю.В.** (к.х.н., с.н.с. ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАНУ), **Лісовського І.В.** (н.с. ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАНУ), **Нагорного А.А.** (пров. інж. ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАНУ)

Загострення енергетичних і екологічних проблем сьогодення обумовлює зростаючий інтерес до розробки перспективних акумулюючих систем нового покоління з покращеними експлуатаційними характеристиками. Вони повинні накопичувати велику кількість електроенергії, забезпечувати високу швидкість заряду та зберігати при цьому високий рівень безпеки. Для цього необхідно розробити електролітні та електродні матеріали, які б характеризувалися високими значеннями наступних параметрів: ємність, швидкість переносу заряду, стабільність характеристик після багаторазового циклу заряду/розряду. Виконані дослідження спрямовані на вирішення актуальної проблеми сучасної науки і техніки, а саме, на створення електролітних та електродних матеріалів для хімічних джерел струму нового покоління.

Мета роботи: синтез нових сполук для створення електродних та електролітних матеріалів фторид-йонних та літій-йонних джерел струму, дослідження їх електрохімічних властивостей, виявлення залежності між складом, умовами синтезу, структурними особливостями та електрохімічними властивостями.

В результаті виконаних досліджень синтезовані та досліджені фторид-провідні матеріали зі структурою β -PbSnF₄ ($Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$; $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$; $Pb_{0,86-x}M_xSn_{1,14}F_{4+x}$, $Ba_{1-x}Sn_{1+x}F_4$, $(K_yBa_{1-y})_{(1-x)}Sn_{1+x}F_{(4-y)(1-x)}$, де $M=Li, Na, K, Rb, Ba, Nd, Sm$; $Ln = La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb$) визначені області їх існування. Синтезовані та досліджені літій-провідні матеріали з різною кристалічною структурою ($Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$, $Li_{0,34}La_{0,56}TiO_3$, $Li_{6,5}La_3Zr_{1,5}Nb_{0,5}O_{12}$).

Встановлено, що при частковому або повному заміщенні катіонів Pb²⁺ або Ba²⁺ ізо- або гетеровалентними катіонами утворюються тверді розчини зі структурою β -PbSnF₄ з загальною аніонною провідністю не нижчою за 10⁻⁴ См/см при 100 °С. Вперше синтезовані фторид-провідні матеріали, провідність яких при температурах близьких до кімнатної більш ніж у 100 разів перевищує провідність кращих, відомих на сьогодні твердих фторид-провідних електролітів. За величиною електропровідності та вмістом міжвузлових аніонів фтору досліджені фториди можна розташувати в наступній послідовності: $Pb_{0,86-x}M_xSn_{1,14}F_{4+x} > Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x} > Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x} > (K_yBa_{1-y})_{(1-x)}Sn_{1+x}F_{(4-y)(1-x)} > Ba_{1-x}Sn_{1+x}F_4$.

Встановлено оптимальні умови синтезу літій-провідних матеріалів з різною кристалічною структурою, а саме $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ зі структурою NASICON, $Li_{0,34}La_{0,56}TiO_3$ зі структурою перовськіту та $Li_{6,5}La_3Zr_{1,5}Nb_{0,5}O_{12}$ зі структурою гранату. Показано принципову можливість створення літій-йонних акумуляторів із композитним електролітом на основі пористої керамічної матриці $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$, просоченої 1М розчину LiPF₆ у суміші етиленкарбонату та диметилкарбонату (1:1). Прототипи літій-йонних акумуляторів із композитним електролітом демонструють вищу стабільність ємнісних характеристики при тривалому циклюванні та дозволяють вирішити проблеми літій-йонних акумуляторів, що пов'язані з витоком електроліту та пожежонебезпечністю. Виявлено, що модифікація комерційного катодного матеріалу $LiNi_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2}O_2$ наночастинками літій-провідного матеріалу $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ покращує електрохімічні характеристики катодного матеріалу під час тривалого циклювання.

Отримані результати представлені у 51 наукових публікаціях (19 статей, 29 тез доповідей, 3 патенти) та необхідні для оптимізації складу електродних та електролітних матеріалів як хімічних джерел струму нового покоління, так і електрохімічних пристроїв різного призначення.

Автори:

Юлія ВОЛОШАНОВСЬКА
Іван ЛІСОВСЬКИЙ
Антон НАГОРНИЙ

SUMMARY

cycle of scientific works "**Materials for chemical current sources of new generation (fluoride- and lithium-ion batteries)**" by team of authors **Voloshanovska Yu. V.** (Ph.D., senior researcher of V.I. Vernadskii IGIC of the NAS of Ukraine), **Lisovskiy I.V.** (researcher of V.I. Vernadskii IGIC of the NAS of Ukraine), **Nahornyi A.A.** (lead engineer of V.I. Vernadskii IGIC of the NAS of Ukraine)

Today's energy and environmental problems cause growing interest in development of new energy storage systems with better operational characteristics. The following requirements apply to them: to accumulate a large amount of electricity, to provide a high charging speed and to keep at the same time high safety level. To fulfill these requirements must be developed electrode and electrolyte materials with high characteristics of capacity, charge transfer rate and stability of characteristics after multiple charge/discharge cycles. The conducted research is aimed at solving the current problem of modern science and technology, namely, the creation of electrolyte and electrode materials for new chemical current sources.

The purpose of the work was: to synthesize new compounds for creation of electrode and electrolyte materials of fluoride-ion and lithium-ion current sources, to study their electrochemical properties, to identify the connection between the composition, synthesis conditions, structural features and electrochemical properties.

As a result of performed studies, fluoride-conducting phases with structures β -PbSnF₄ ($Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x}$; $Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x}$; $Pb_{0.86-x}M_xSn_{1.14}F_{4+x}$; $Ba_{1-x}Sn_{1+x}F_4$; $(K_yBa_{1-y})_{(1-x)}Sn_{1+x}F_{(4-y)(1-x)}$ where $M=Li, Na, K, Rb, Ba, Nd, Sm$; $Ln = La, Nd, Sm, Gd, Ho, Yb$) were synthesized and investigated, areas of their existence were defined. Lithium-conductive materials with different crystal structure, namely $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$, $Li_{0.34}La_{0.56}TiO_3$, $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$, were synthesized and investigated.

It has been established that solid solutions with the structure of β -PbSnF₄ were formed by partial or complete substitution of lead or barium ions by iso- or heterovalent cations, and its ionic conductivity is higher than 10^{-4} S/cm at 100 °C. Fluoride-conductive materials whose conductivity at temperatures close to room temperature is a hundred times higher than the conductivity of the best known today solid fluoride-conductive electrolytes were synthesized for the first time. According to the value of the electrical conductivity and the number of interstitial fluorine anions, studied fluorides can be arranged in the following sequence: $Pb_{0.86-x}M_xSn_{1.14}F_{4+x} > Pb_{1-x}Ln_xSnF_{4+x} > Pb_{1-x}Y_xSnF_{4+x} > (K_yBa_{1-y})_{(1-x)}Sn_{1+x}F_{(4-y)(1-x)} > Ba_{1-x}Sn_{1+x}F_4$.

Optimal conditions for the synthesis of lithium-conducting materials with different crystal structures, namely $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ with NASICON structure, $Li_{0.34}La_{0.56}TiO_3$ with perovskite structure and $Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Nb_{0.5}O_{12}$ with garnet structure, have been established. The principal possibility of creating lithium-ion batteries with a composite electrolyte based on a porous ceramic matrix $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ saturated with 1M LiPF₆ solution in a mixture of ethylene carbonate and dimethyl carbonate (1:1) is shown. Prototypes of lithium-ion batteries with composite electrolyte demonstrate higher stability of capacity characteristics over a long-term cycling and allow solving the problems of lithium-ion batteries associated with electrolyte leakage and fire hazard. It is established that modification of commercial cathode material $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ by nanoparticles of lithium-conducting material $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ improves the electrochemical characteristics of the cathode material during long-term cycling.

The obtained results are presented in 51 scientific publications (19 papers, 29 conference abstracts, 3 patents) and are necessary for optimizing the composition of electrode and electrolyte materials of both chemical current sources of the new generation and electrochemical devices for various purposes.

Authors:

Yuliia VOLOSHANOVSKA
Ivan LISOVSKIY
Anton NAHORNYI