



УДК 621.352.132

КОМПОЗИТНИЙ ЕЛЕКТРОЛІТ ДЛЯ ТВЕРДОТІЛЬНОГО ЛІТІЄВОГО АКУМУЛЯТОРА

Студ. Д.Л. Демчук, гр. МГТЕ-18

Науковий керівник проф. д.х.н Барсуков В.З.¹

¹Київський національний університет технологій та дизайну

Мета і завдання. Розробка та дослідження твердотілого акумулятора на основі твердого електроліту $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) зі структурою NASICON як твердого електроліту, металічного літію як аноду та $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ (NMC) як катоду.

Об'єкт та предмет дослідження. Однак більшість відомих твердих електролітів, на відміну від рідких, характеризуються відносно низькими провідностями по йонах літію при кімнатній температурі (10^{-5} - 10^{-7} См/см). У той же час відомі системи, які характеризуються високою провідністю при кімнатній температурі ($\sigma \sim 10^{-3}$ - 10^{-4} См/см). Це титанати лантану-літію, які вперше були синтезовані у нашому відділі та фосфати титану-алюмінію-літію зі структурою NASICON. На сьогоднішній день завдяки високій провідності як перспективні тверді електроліти активно досліджуються саме фосфати титану-алюмінію-літію. LATP є твердим електролітом, який показує одну з найвищих провідностей по йонах літію при кімнатній температурі ($\sim 10^{-3}$ - 10^{-5} Ом⁻¹см⁻¹). Крім того, цей матеріал є хімічно стабільним.

Методи та засоби дослідження. Дослідження електрофізичних властивостей кераміки Синтез core/shell структури. Дослідження електрохімічних характеристик композитних катодних матеріалів, отриманих на основі core/shell структури. Створення модельного твердотілого акумулятора на основі кераміки та композитних катодних матеріалів

Результати дослідження. Згідно результатів проведених досліджень, питома ємність при першому розряді для всі досліджуваних систем становить ~ 180 мА·год/г. Починаючи з другого циклу, як зарядна, так і розрядна ємності різко зменшуються до ~ 140 мА·год/г для чистого катодного матеріалу NMC та для композитного катоду з 1%LATP. Для композитних катодних матеріалів з більшим вмістом LATP (3 і 5%) ємності зменшувалася до 80-110 мА·год/г. таким чином, було встановлено, що оптимальною є добавка 1мас% LATP.

Порівняння катодного матеріалу NMC з композитним катодом 99%NMC-1%LATP показало, що в першому випадку вже після 10 циклу спостерігається різке падіння ємності, в той час як в композитному катоді зменшення ємності є незначним навіть після 50 циклу.

Композитні катоди з більшим вмістом LATP (3 і 5%) також є стабільними при циклуванні, хоча і характеризуються нижчими значеннями ємності.

Питома потужність та питома енергія є двома ключовими показниками для оцінки ефективності акумулятора. Для більшості матеріалів електродів питома енергія істотно зменшується при збільшенні потужності, що ми і спостерігаємо. Проте., нахил кривих для матеріалів з різним вмістом твердого електроліту є різним. Для матеріалу з 1% LATP нахил кривої є найменшим, що свідчить про незначне зменшення енергії при рості потужності, що може мати практичний інтерес при розробці акумуляторів.

ЦВА дослідження вихідних зразків NMC, та зразків з добавками LATP в діапазоні напруг 2.7-4.2 V та при швидкості розгортки струму 0,1 мВ/с показані на слайді. Для всіх зразків під час процесу інтеркаляції/деінтеркаляції літію спостерігається лише одна пара анодних/катодних піків, які підповідають переходу $\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}^{4+}$. Вважається, що redox reaction gap (ΔV) між анодним піком та катодним піком показує електрохімічну оборотність електродів. Як видно для зразка, що містить 1% LATP, криві майже перекриваються, а значення ΔV є мінімальними, що свідчить про відсутність явної поляризації та хорошу



стійкість при інтеркаляції та деінтеркаляції. Проте при подальшому збільшенні вмісту LATP значення ΔV знову зростають, що може свідчити про зменшення стійкості катоду. При цьому також спостерігається зменшення інтенсивності анодних/катодних піків під час циклювання, що може бути обумовлено нестабільною структурою зразків.

Висновки. Створення core/shell структур на основі NMC/LATP покращує електрохімічну поведінку NMC, а саме знижує втрату ємності на 100-му циклі до 10%, в той час як втрата ємності необробленого зразку в аналогічних умовах дорівнює 30%. Таким чином, нанесення твердотілого електроліту на катодний матеріал може суттєво покращити стабільність електричних характеристик літєвих акумуляторів при тривалому циклюванні.

Показана можливість створення твердотільних літєвих акумуляторів на основі твердого електроліту LATP, металічного літію як аноду та NMC як катоду. Показано, що отриманий твердотільний акумулятор характеризується високою ємністю (140 мАгод/г) на 25-му циклі, що становить 96% від початкової ємності.

Можна вважати, що використання твердого електроліту LATP у вигляді товстої плівки (близько 100 мкм), а також отримання катода і твердого електроліту в одному технологічному циклі може істотно підвищити питомі характеристики твердотілого акумулятора.

Ключові слова: твердий електроліт, core/shell структура, твердотільний літєвий акумулятор, композитним катодом, електрофізичні властивості кераміки.

ЛІТЕРАТУРА

1. B. C. Melot, J.-M. Tarascon /Design and Preparation of Materials for Advanced Electrochemical Storage //Acc. Chem. Res., 2013, 46 (5), pp 1226–1238
2. J. M. Tarascon and M. Armand, Nature, 2001, 414, 359
3. Jiménez R., del Campo A., Calzada M.L., Sanz J., Kobylanska S.D., Liniova B.O., Belous A.G., Ragulya A.V. Improved conductivity in tape casted Li-NASICON supported thick films: Effect of temperature treatments and lamination / J. of the European Ceram. Soc. – 2018. – V. 38, № 4 – P. 1679-1687.
4. A. Belous, G. Kolbasov, L. Kovalenko, E. Boldyrev, S. Kobylanska, B. Liniova, All solid-state battery based on ceramic oxide electrolytes with perovskite and NASICON structure / Journal of Solid State Electrochemistry, <https://doi.org/10.1007/s10008-018-3943-x>
5. Shukla A.K., Kumar T.P. Materials for next-generation lithium batteries // Curr. Sci.-2008.-94.P. 314-331