



# Розробка плівкових композиційних літій- та натрій-провідних електролітів і електродних матеріалів для твердотільних акумуляторів

Пріоритетний напрям: «Розроблення нових хімічних речовин, матеріалів, процесів та технологій їх виробництва для базових галузей економіки і військово-промислового комплексу» на 2025-2026 рр.

Доповідач:

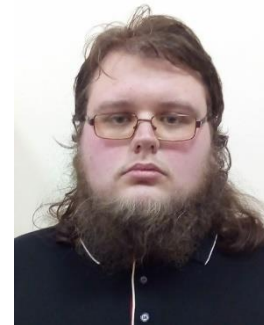
академік НАН України, д.х.н., проф. Білоус Анатолій Григорович

Київ  
2025

# Виконавці проєкту

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України*

Розділ: "Синтез і дослідження електродних матеріалів та композитних плівкових іон-провідних електролітів"



Академік НАН України Білоус А. Г.  
В'юнов О. І.

Солопан С. О.

Коваленко Л. Л.

Лісовський І. В.

*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України*

Розділ: "Розробка твердотільних енергонакопичуючих систем на основі літій- та натрій-провідних матеріалів, виготовлення і тестування зразків відповідних акумуляторів"



Член-кореспондент НАН України  
Малєгін Ю. А.  
Стрижакова Н.Г.

Хоменко В.Г.

Сиволожський О. А.

Бубела Г.С.

# Чому Li- і Na-іонпровідні твердотільні акумулятори?

## СИТУАЦІЯ СЬОГОДНІ

-Літій-іонні батареї широко використовуються для накопичення енергії, живлення електронних схем тощо.

-Вони становлять особливий інтерес для використання в електромобілях, що важливо для вирішення екологічних проблем.

**1. Транспорт є основною причиною забруднення повітря в містах.**

**2. До 2050 року більше 80% населення житимуть у містах. Тому до 2050 року ЄС має знизити рівень викидів транспорту на 60% порівняно з 1990-ми роками.**

**3. Завдяки суворішому контролю за викидами ринок електромобілів (EV) зростає дуже швидко. Зараз майже всі виробники автомобілів пропонують повністю електричні або електрифіковані транспортні засоби (HybridEV, Plug-in HybridEV) для зменшення викидів газів. Вирішити цю проблему може тільки використання електромобілів.**

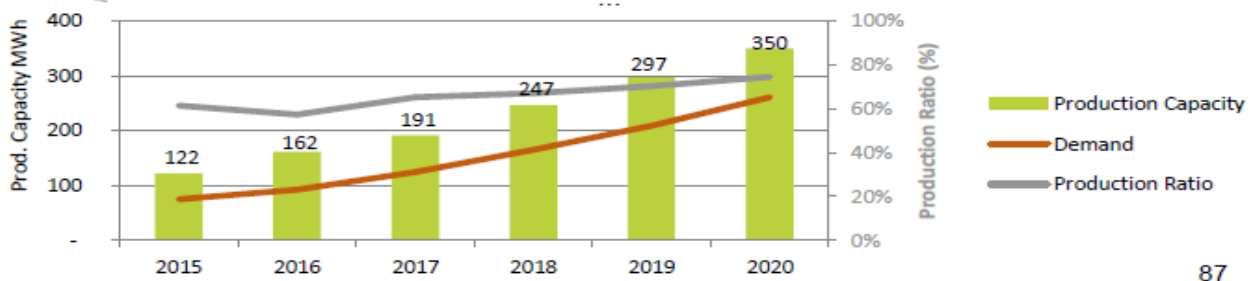
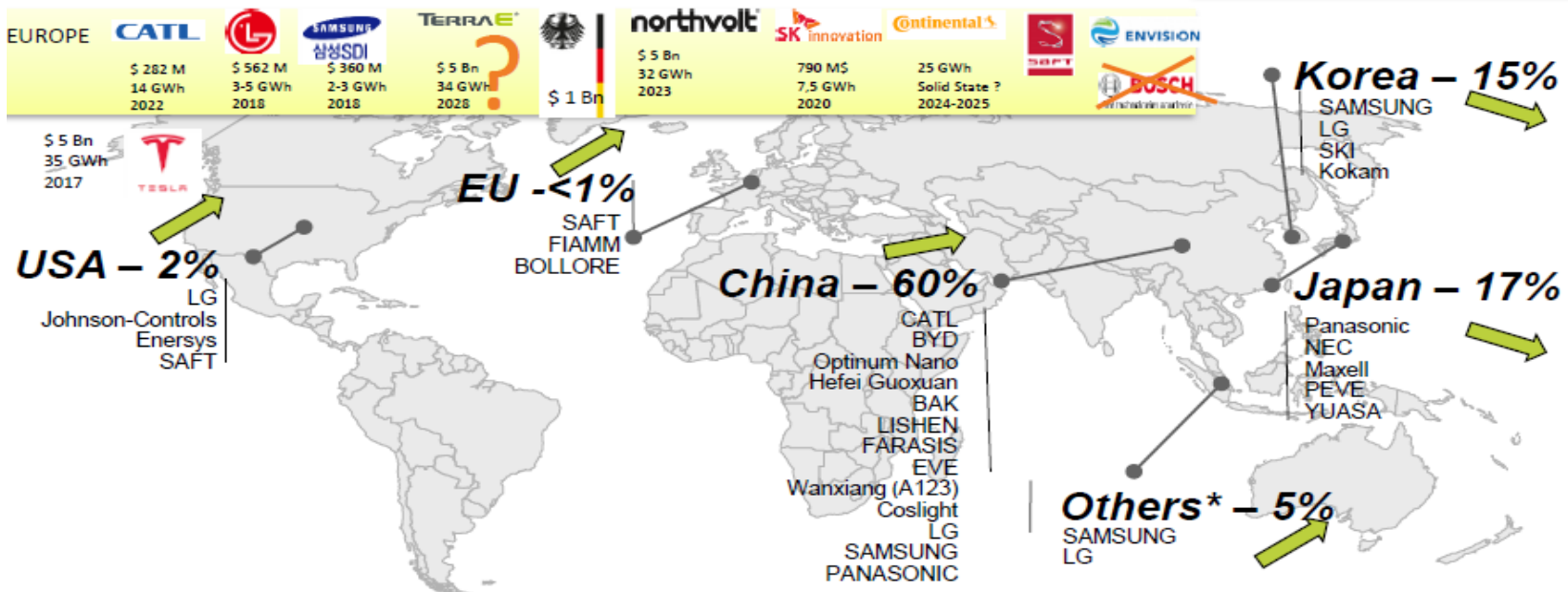
**4. У цьому контексті літій-іонні акумулятори матимуть вирішальне значення для автомобільної промисловості 21 століття.**

# ЯКА СИТУАЦІЯ З ВИРОБНИЦТВОМ ЛІТІЙ-ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ СЬОГОДНІ?

Насправді на ринку Лі-йонних акумуляторів домінують країни Азії

## LITHIUM ION CELL PRODUCTION

European market share may increase from less than 1% in 2018 to ~10-15% in 2025 (70 GWh)



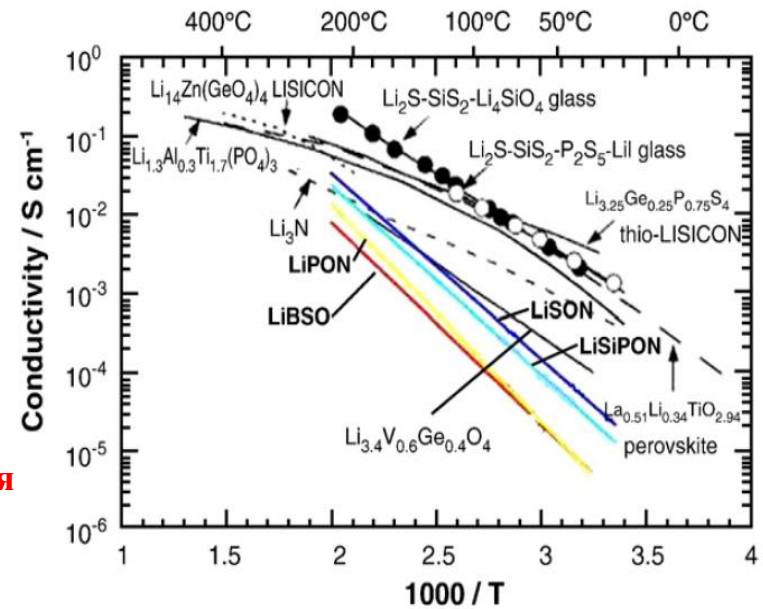
Source: AVICENNE 2018  
OTHERS: Malaysia mostly

# СИТУАЦІЯ СЬОГОДНІ

Літій-іонні акумулятори використовують рідкі електроліти, які в основному складаються з апротонних органічних розчинників і солей літію.

Недоліки акумуляторів з рідкими електролітами:

- × вузький інтервал робочих температур;
- × акумулятори з рідкими електролітами можуть загорятися



---

# СИТУАЦІЯ СЬОГОДНІ

**Ця проблема відсутня в твердотільних літєвих акумуляторах!!!**

**Ідея розробки повністю твердотільного літєвого акумулятора цілком можлива.**

**Наразі лише одна компанія виготовляла твердотільні літєві акумулятори , а саме компанія Bluesar (Франція) використовувала технологію LMP (літій-металополімер). Це дозволило розробити акумулятори ємністю 30 кВт/год, що дозволяло пробіг автомобіля від 150 до 250 км. Але така батарея вимагала нагріву від 60°C до 80°C.**

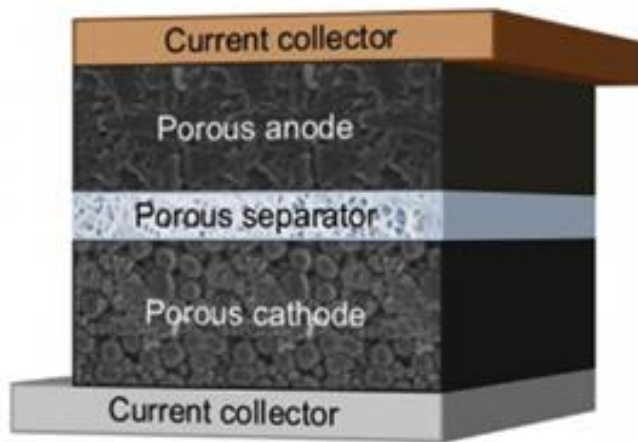
**Тому багато науковців вважають, що наступне покоління акумуляторів буде твердотільним.**

***Повністю твердотільний акумулятор привернув увагу завдяки потенційно збільшеній щільності енергії та покращеній іскробезпеці на рівні елементу.***

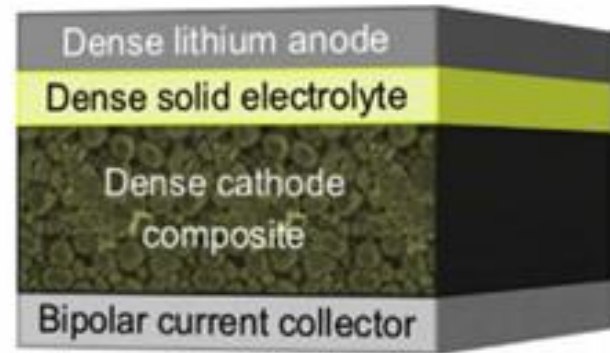
---



# БУДОВА ЛІТІЙ-ІОННОГО АКУМУЛЯТОРА



Структура літій-іонного акумулятора з рідким електролітом



Структура літєвого твердотільного акумулятора

## Шляхи створення твердого електроліту

На основі Li-провідних полімерів

На основі неорганічних літій-провідних матеріалів

Композиційні тверді електроліти

На основі оксидних систем

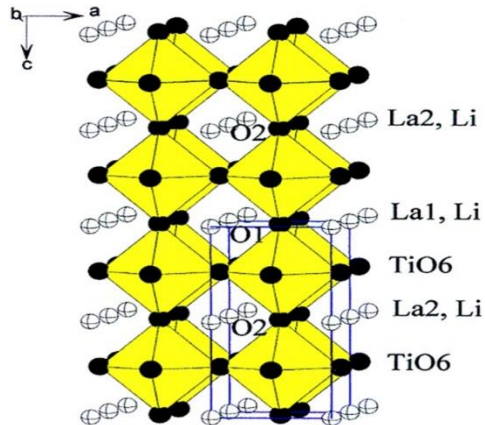
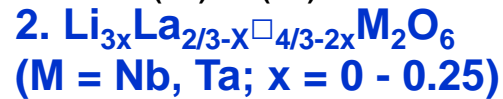
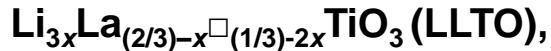
На основі сульфідних систем

- 
1. Матеріали зі **структурою перовскіту**  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)-x}\square_{(1/3)-2x}(\text{Ti},\text{Nb},\text{Ta})\text{O}_3$ ;
  2. Матеріали зі **структурою NASICON**  $(\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ge}, \text{Zr}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Sc}; 0 \leq x \leq 2$ );
  3. Матеріали зі **структурою гранату**  $\text{Li}_x\text{Ln}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{Ln}$  – rare earth elements,  $\text{M} = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Zr}; 3 \leq x \leq 7$ );
  4. Фосфат літію, де кисень частково заміщений азотом (**LiPON**). (LiPON використовується тільки для розробки тонкоплівкових акумуляторів)
-

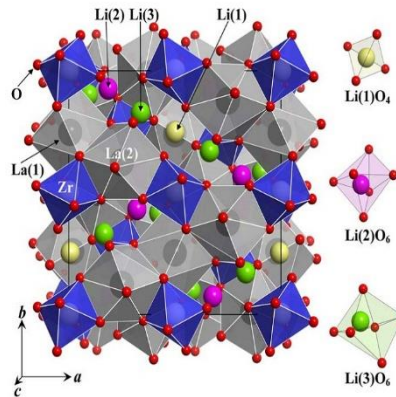


# Види літєвих провідних матеріалів

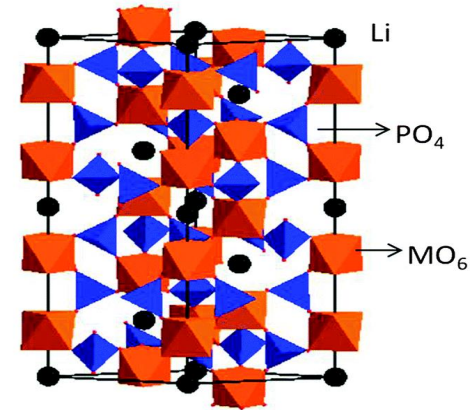
## Структура перовскіту



## Структура гранату $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)



## Структура NASICON $(\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4))$ (LATP)



### Superiority:

1. Conductivity  $\sigma_{25^\circ\text{C}} \sim 10^{-3}$  Sm/cm.

### Shortcoming:

1. Highs temperatures of sintering;
2. Evaporation of lithium;
3. Unstable in contact with metallic Li.

### Superiority:

1. Conductivity  $\sigma_{25^\circ\text{C}} \sim 10^{-4}$  Sm/cm.
2. Electrochemical stability.

### Shortcoming:

1. Highs temperatures of sintering;
2. Evaporation of lithium;
3. Difficult to obtain cubic phase.

### Superiority:

1. Conductivity  $\sigma_{25^\circ\text{C}} \sim 10^{-4}$  Sm/cm.
2. Electrochemical stability.

### Shortcoming:

1. Highs temperatures of sintering;
2. Evaporation of lithium

**Belous, A. G.**, Butko, V. I., Novitskaya, G. N., Polyanetskaya, S. V., Poplavko, Y. M., Khomenko, B. S. (1986). Conductivity of  $\text{La}_{2/3-x}\text{M}_{3x}\text{TiO}_3$  perovskites. *Ukr. Fiz. Zh.*, 31 (4), 576–580.

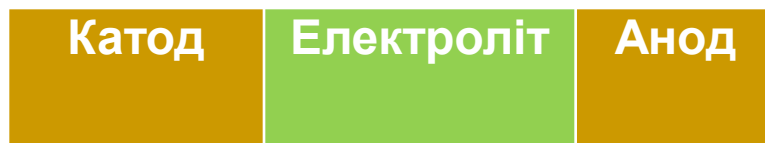
Murugan, R., Thangadurai, V., **Weppner, W.** (2007). Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ . *Angew. Chem.*, 46 (41), 7778–7781.

**Goodenough, J. B.**, Hong, H. P., Kafalas, J. A. (1976). Fast  $\text{Na}^+$ -ion transport in skeleton structures. *Materials Research Bulletin*, 11(2), 203-220.

## Що ми плануємо робити в рамках проекту?

1. В 2025 р. Розробка компонентів (твердий електроліт, модифікація електродних матеріалів) і створення прототипу Li-іонні твердотільних акумуляторів
2. В 2026 р. Розробка твердого Na-провідного електроліту і створення прототипу Na-іонні твердотільні акумулятори

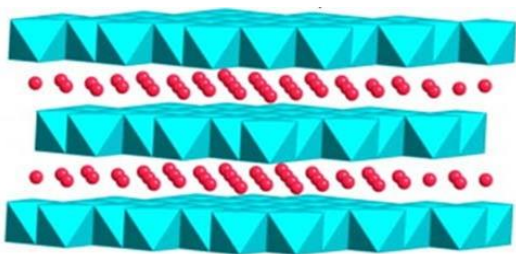
### Загальна схема акумулятора



## Які напрацювання ми маємо по відношенню до катодних матеріалів?

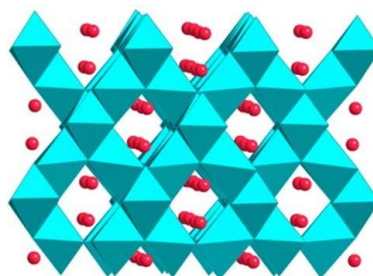
Найпоширеніші катодні матеріали для літій-іонних батарей поділяються на 3 великі групи: шарувата структура  $\text{LiMO}_2$ , структура шпінелі  $\text{LiM}_2\text{O}_4$  і поліаніонні катодні матеріали. Перспективними катодними матеріалами є тверді розчини нікелю, марганцю та кобальту, скорочено NMC\*.

### Layered $\text{LiMO}_2$



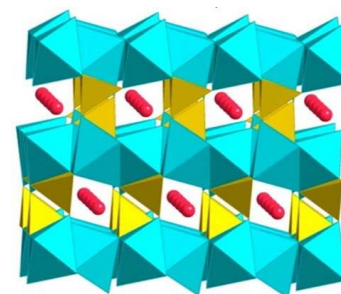
$\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  
 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ,  
 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

### Spinel $\text{LiM}_2\text{O}_4$



$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  
 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

### Polyanionic $\text{LiMXO}_n$



$\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiFeBO}_3$ ,  
 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$

№	Хімічний склад матеріалу катоду	Абревіатура
1	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	NMC 622
2	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	NMC 532
3	$\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$	NMC 424

Як правило, для літій-іонних акумуляторів використовується рідкий електроліт LP 71 (1 M розчин  $\text{LiPF}_6$  (гексафторфосфат літію) у суміші розчинників етиленкарбонат : діетилкарбонат : диметилкарбонат (1:1:1)). Сіль  $\text{LiPF}_6$  реагує з вологою з утворенням HF:  $\text{LiPF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{LiF} + \text{HPO}_2\text{F}_2 + 3\text{HF}$ . Коли HF (фтористий водень) взаємодіє з поверхнею матеріалу катода, поверхня руйнується. Тому погіршуються характеристики

\* Використовувалися катодні матеріали виробництва компанії MTE

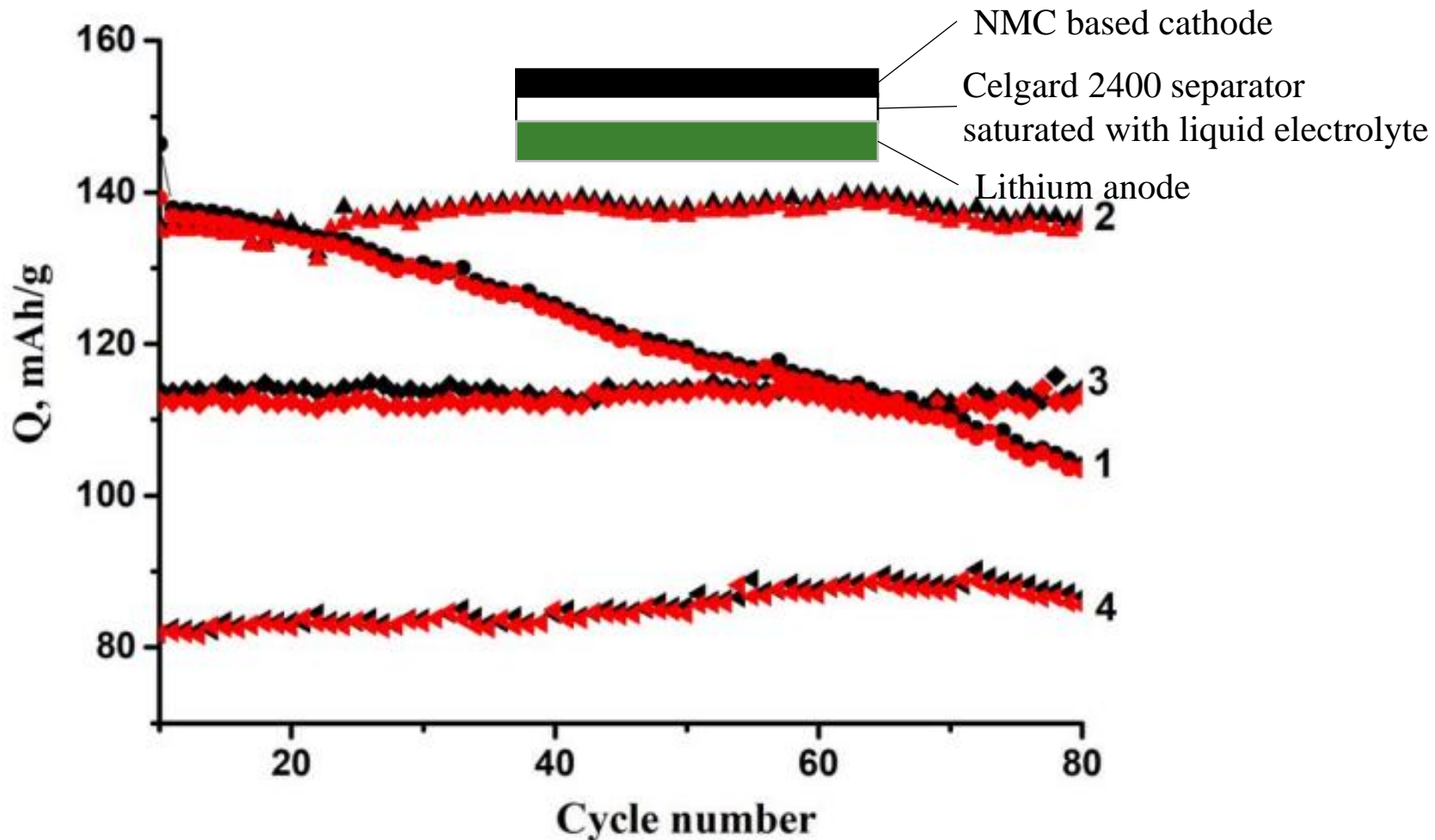
---

1. Для покращення характеристик матеріалів катодів деякі дослідники покривали їх тонким шаром інертних матеріалів: оксидів алюмінію та титану. Коли поверхню матеріалу катода покривають тонким шаром  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{TiO}_2$  стабільність катода покращується, оскільки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{TiO}_2$  можуть сорбувати  $\text{HF}$ .

2. Ми вперше покрили катодні матеріали NMC літєвими провідниками  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  зі структурою NASICON. Ми розраховували захистити катод від шкідливої взаємодії з рідким електролітом і збільшити коефіцієнт дифузії іонів літію.

---

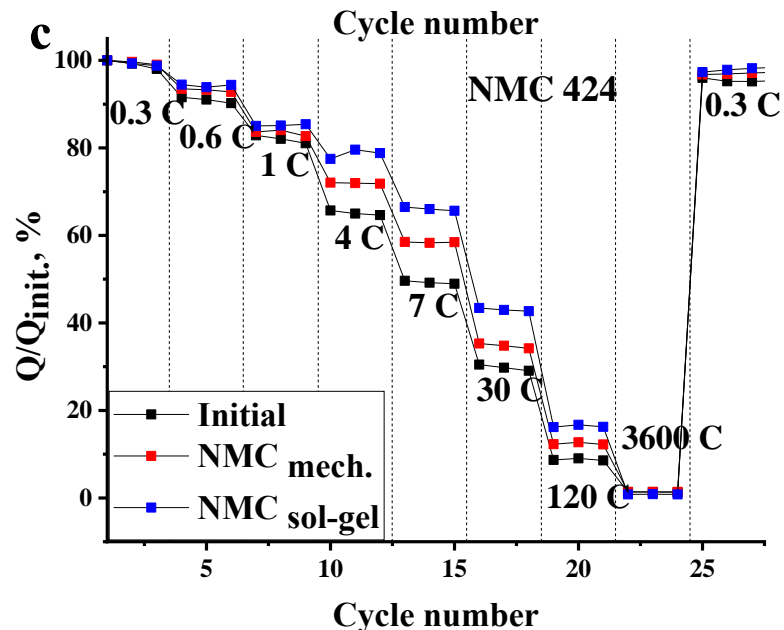
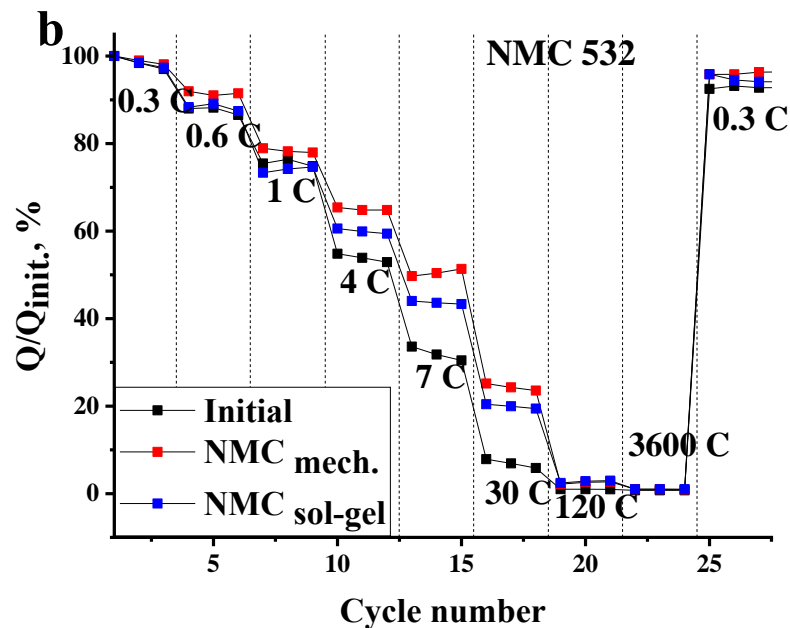
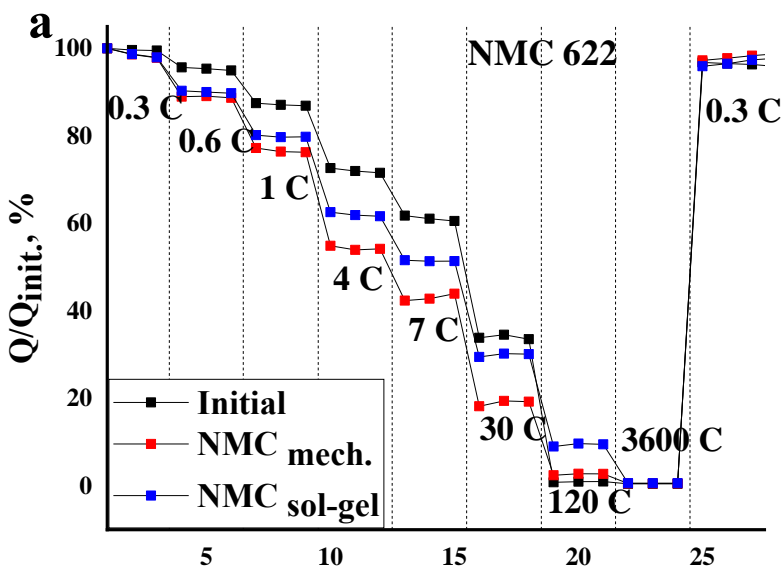
## Електрохімічна характеристика NMC 523 ( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ )



Криві циклювання вихідного зразку **NMC 523** та композиційних катодних матеріалів на основі структур ядро/оболонка з різним вмістом твердого електроліту LATP при циклуванні за густини струму  $C/5$  :  
1 – LATP 0 wt. %; 2 – LATP 1 wt. %; 3 – LATP 3 wt. %; 4 – LATP 5 wt. %.

*Kobylianska, S., Demchuk, D., Khomenko, V., Barsukov, V., & Belous, A. (2019). Surface modification of the  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  cathode by a protective interface layer of  $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ . Journal of The Electrochemical Society, 166(10), A1920.*

# Можливість використання матеріалів катода для швидкого заряду/розряду



Питома ємність вихідних катодних матеріалів і катодних матеріалів із захисним шаром LATP при різних густинах струму : a – NMC 622; b – NMC 532; in – NMC 424.

Модифікація поверхні призводить до покращення здатності швидкого заряду/розряду катодних матеріалів NMC 622, NMC 532 і NMC 424 до 20%.



# Заряд/розрядні характеристики експериментальної ЛІВ

Експериментальні зразки літій-іонних акумуляторів були виготовлені з використанням вихідного катодного матеріалу NMC 622 та модифікованого золь-гель методом NMC 622. *Зниження ємності на 150-му циклі для вихідного матеріалу катода становить 17%, а для модифікованого – 7%.*



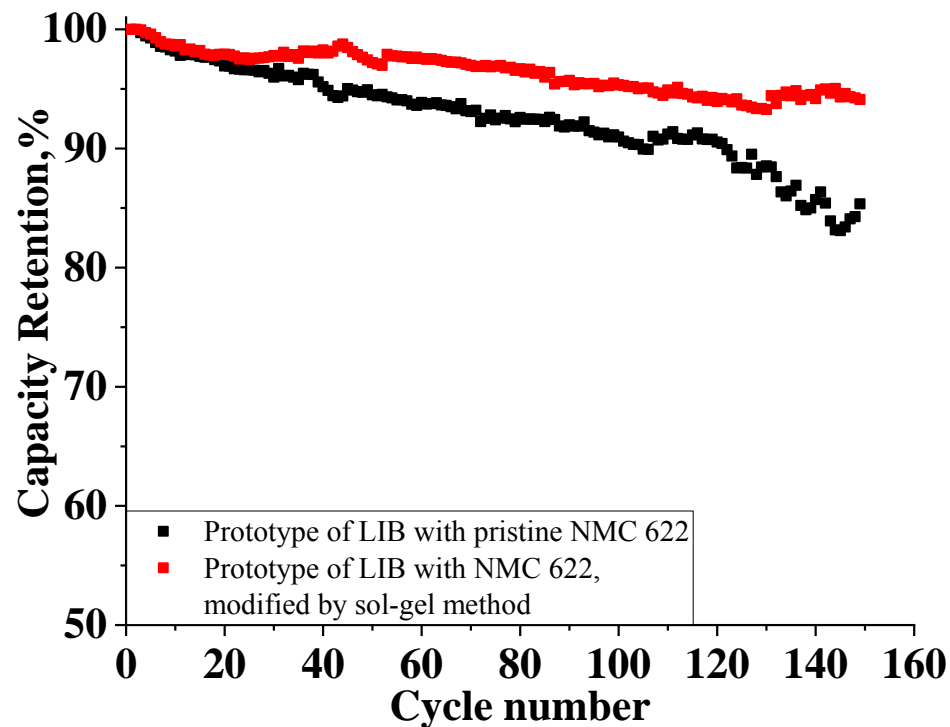
Cathode based on NMC 622

Celgard 2400 separator saturated with LP 71

Graphite anode

*LP 71 – 1 M solution of  $\text{LiPF}_6$  in a mixture of solvents ethylene carbonate : diethyl carbonate : dimethyl carbonate (1:1:1)*

*Ілюстративна структура лабораторного елемента для довгострокового тестування заряду/розряду.*



*Зміна питомої ємності ЛІВ з використанням вихідного NMC 622 та модифікованого NMC 622sol-gel під час тривалого циклування заряду/розряду, щільність струму 0,2С.*

Примітки : **LATP**:  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ; **LFP**:  $\text{LiFePO}_4$ ; **LTO**:  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (Johnson Matthey)

Випробування проводилися на лабораторних прототипах з розміром активного шару 42x85 мм

**Негативний електрод**

LTO+LATP (1%)

Активоване вугілля (1200  $\text{m}^2/\text{g}$ )

Сажа

PVDF (Поливинилиденфторид)

**Позитивний електрод**

LFP

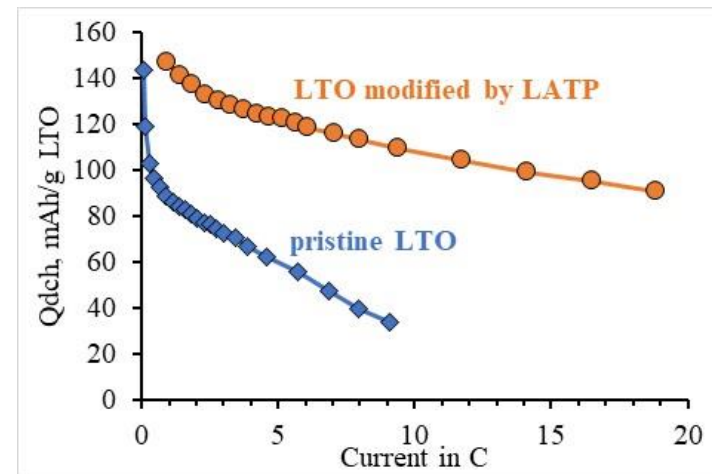
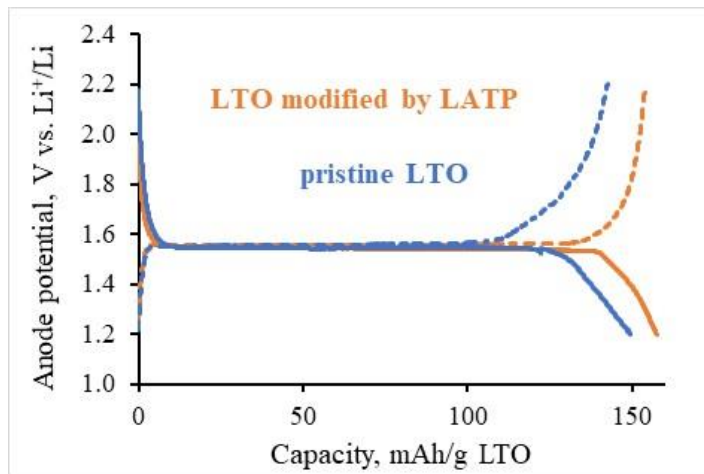
Активоване вугілля (1200  $\text{m}^2/\text{g}$ )

Сажа

PVDF (Поливинилиденфторид)

**Сепаратор**: Solupore 3P07A (Lydall)

**Електроліт**:  $\text{LiPF}_6$  (1M) in EC:DMC:EMC (LP 71)

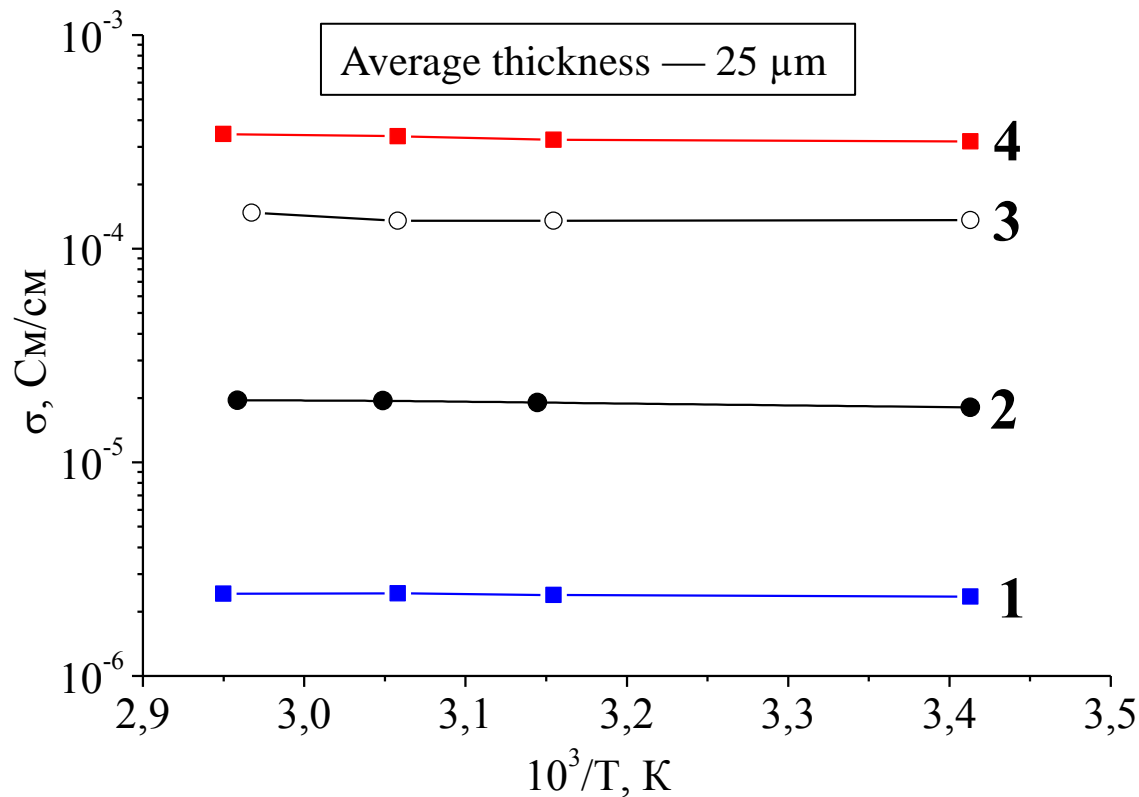
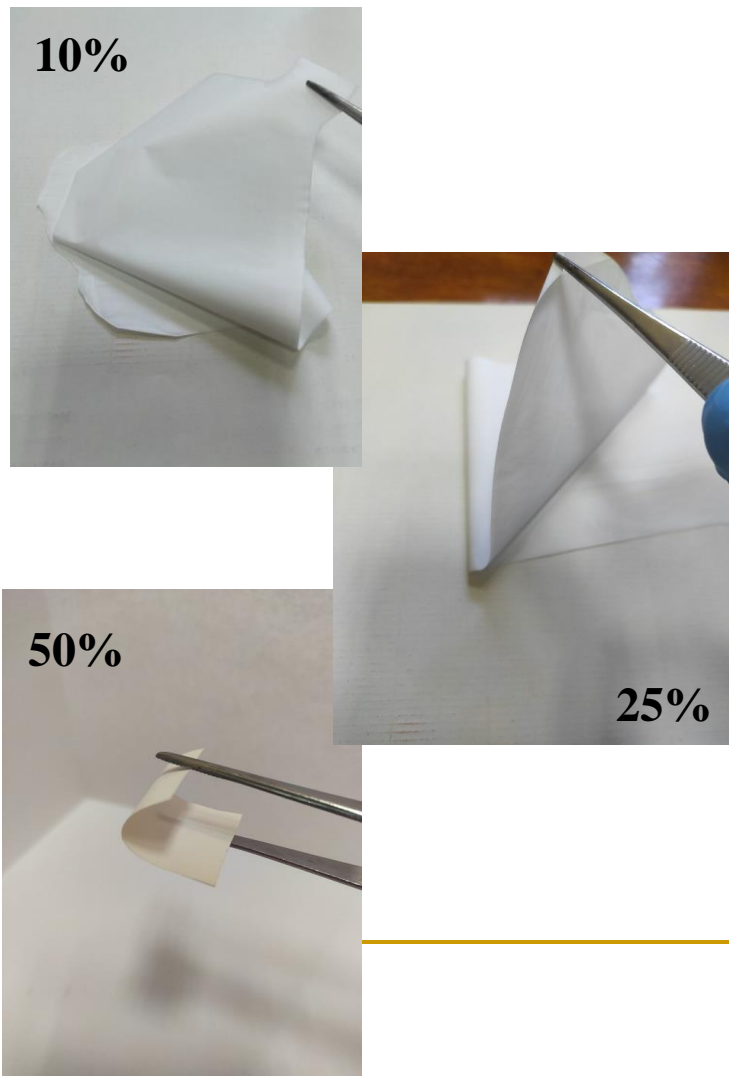


Опір комірок з модифікованим анодом LTO+LATP становив  $\sim 60$  мОм, з немодифікованим LTO –  $\sim 110$  мОм

A. Belous, I. Lisovskyi, V. Khomenko, S. Chernukhin, V. Barsukov, N. Stryzhakova, Y. Maletin. An effective modification of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  with  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  as a high-performance anode material for Li-ion batteries. (in press)

## Які напрацювання ми маємо по відношенню до твердого електроліту?

Плівки були виготовлені на основі PVDF (полівініліденфторид), солі літію  $\text{LiClO}_4$  (перхлорат літію), та літєвих провідних наночастинок  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)$  зі структурою NASICON (10 мас.%, 25 мас.%, 50 мас.%).



*Temperature dependence of conductivities:*

- 1 – Li-conductive film based on PVDF (without LATP);
- 2 – Li-conductive film based on PVDF with 10 wt.% LATP;
- 3 – Li-conductive film based on PVDF with 25 wt.% LATP;
- 4 – Li-conductive film based on PVDF with 50 wt.% LATP.

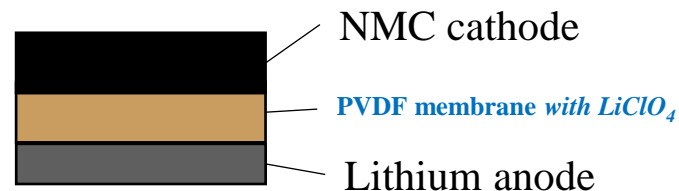
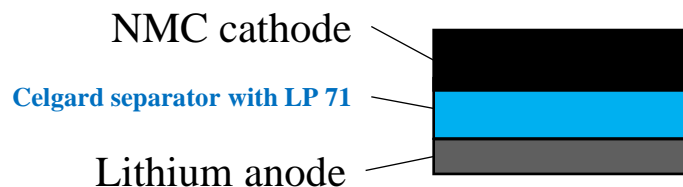
# Електрохімічні характеристики експериментальних елементів

## Максимальне збереження енергії

$$E_{\max} = \frac{\text{Capacity} \times \text{Voltage}}{\text{Mass}^*} \text{ (Wh/kg)}$$

## Максимальна потужність

$$P_{\max} = \frac{\text{Voltage}^2}{4 \times \text{Resistance} \times \text{Mass}^*} \text{ (W/kg)}$$



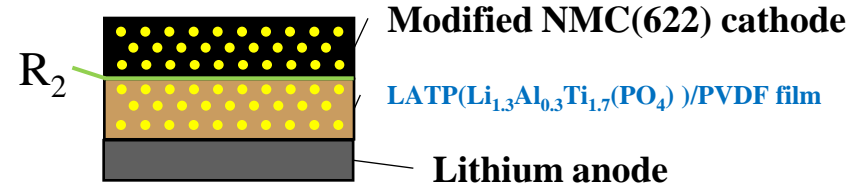
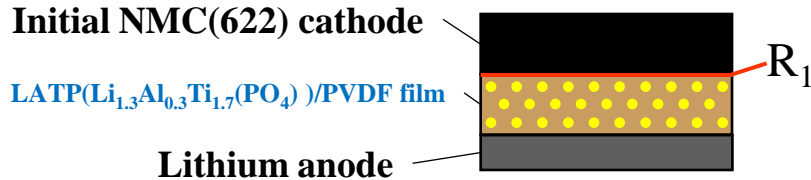
LIB's type	Total mass of electrodes (cathode + anode), mg	Voltage range, V	Capacity, mAh	Resistance, Ohm	$E_{\max}$ , Wh/kg	$P_{\max}$ , kW/kg
Separator — Celgard Electrolyte — LP 71 Anode — lithium foil	~ 61	2,7-4,2	6,5	12	223	3,0
Separator — PVDF membrane Electrolyte — 1 M LiClO <sub>4</sub> in PC Anode — lithium foil	~ 59	2,7-4,2	6,5	23	222	1,5

LP 71 – 1 M solution of LiPF<sub>6</sub> in a mixture of solvents ethylene carbonate : diethyl carbonate : dimethyl carbonate (1:1:1)

\* Питомі характеристики розраховувалися для повної маси експериментальних LIB, що включає масу електродів, сепаратора, електроліту та корпусу.

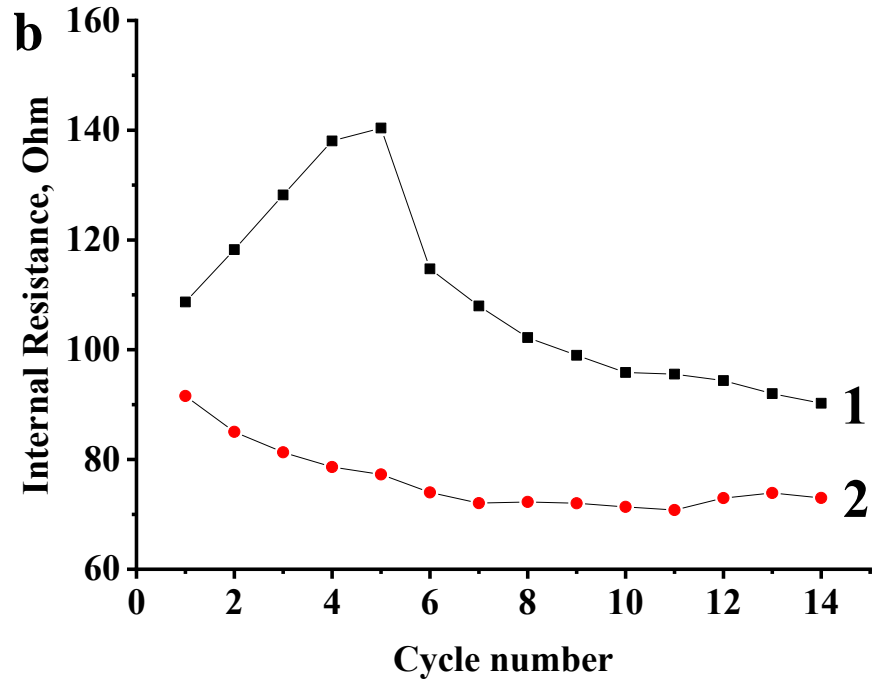
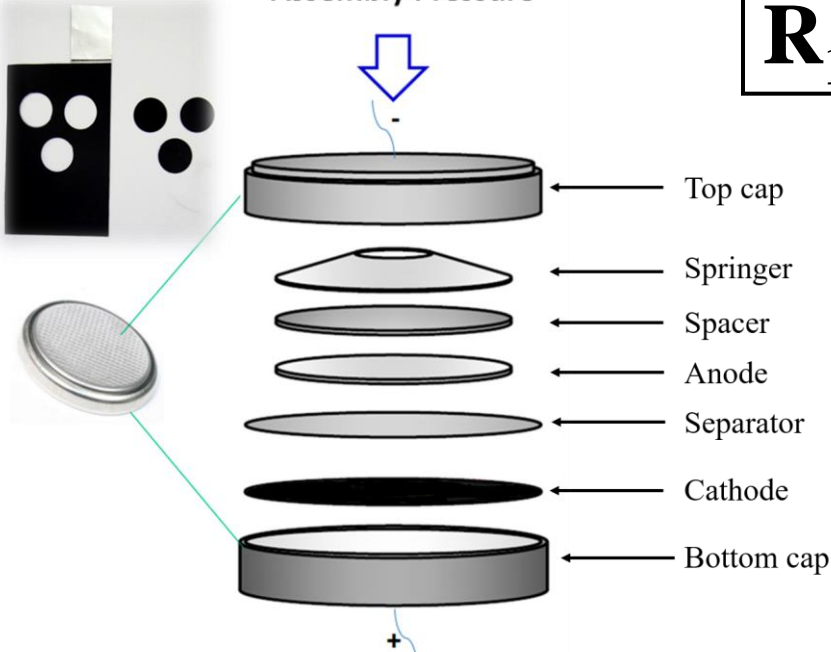
# Тестування асиметричних (MNC / Li) елементів

Використання катодного матеріалу, поверхня якого модифікована наночастинками зі структурою NASICON, дозволяє знизити опір комірки.



$$R_1 \gg R_2$$

Assembly Pressure



Зміна внутрішнього опору лабораторного LIB :  
 1 – катодний матеріал без модифікації,  
 2 – з модифікованим матеріалом катода.

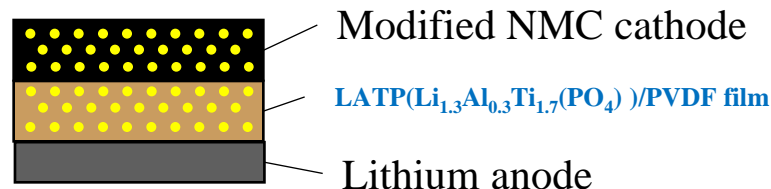
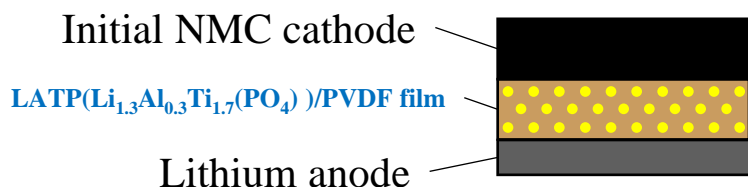
# Електрохімічні характеристики експериментальних елементів

## Максимальне збереження енергії

$$E_{\max} = \frac{\text{Capacity} \times \text{Voltage}}{\text{Mass}^*} \text{ (Wh/kg)}$$

## Максимальна потужність

$$P_{\max} = \frac{\text{Voltage}^2}{4 \times \text{Resistance} \times \text{Mass}^*} \text{ (W/kg)}$$



LIB's type	Total mass of electrodes (cathode + anode), mg	Voltage range, V	Capacity, mAh	Resistance, Ohm	$E_{\max}$ , Wh/kg	$P_{\max}$ , kW/kg
Cathode — initial NMC 622 Electrolyte — PVDF/LATP membrane Anode — lithium foil	~ 61	2,7-4,2	6,5	77	211	0,5
Cathode — NMC 622, modified by LATP Electrolyte — PVDF/LATP membrane Anode — lithium foil	~ 62	2,7-4,2	6,5	67	209	0,5

\* Питомі характеристики розраховувалися для повної маси експериментальних LIB, що включає масу електродів, сепаратора, електроліту та корпусу.



---

## План на 2025р

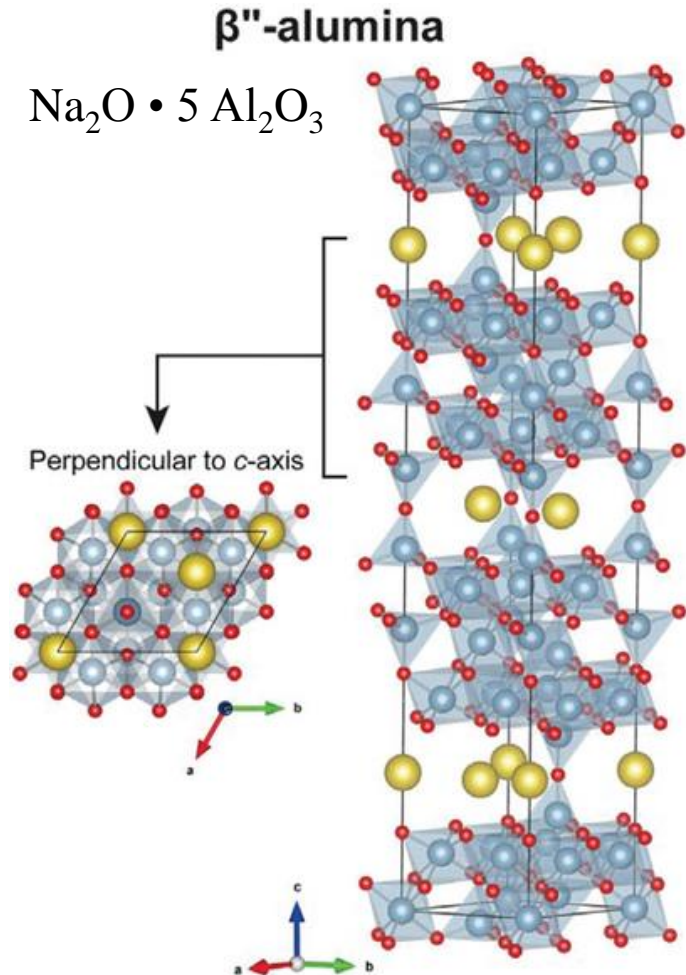
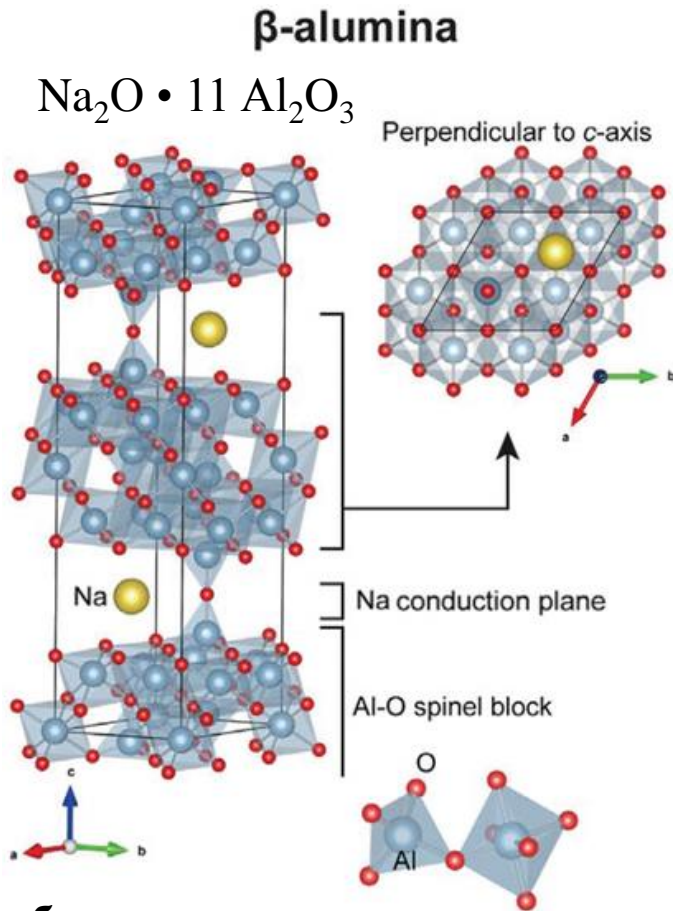
- 1. Провести синтез слабкоагломерованих наночастинок 3-х типів літій провідних матеріалі (структура перовскиту, гранату і шпінелі)**
- 2. Провести модефікування поверхні катодів і аноду (LTO) різними типами літій провідних матеріалів**
- 3. Розробити тверді композиційні літій провідні електроліти , наповнені різними літій провідними наночастинками**
- 4.Розробити електрохімічні елементи (3 різних твердими електролітами) і дослідити їх властивості**

## План на 2026р

1. Провести синтез слабкоагломерованих наночастинок 2-х типів натрій провідних матеріалі (структура  $\beta$ -глинозему і Nasicon)
2. Провести модифікування поверхні катоду наночастинками натрій провідного матеріал ( $\beta$ -глинозему і Nasicon)
3. Розробити тверді композиційні літій провідні електроліти , наповнені слабкоагломерованими наночастинками  $\beta''$ -глинозему
4. Розробити прототипи електрохімічних твердотільних Na акумуляторів і дослідити їх властивості

# Na-провідні неорганічні матеріали

a) зі структурою  $\beta$ -глинозему ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot n \text{Al}_2\text{O}_3$ )

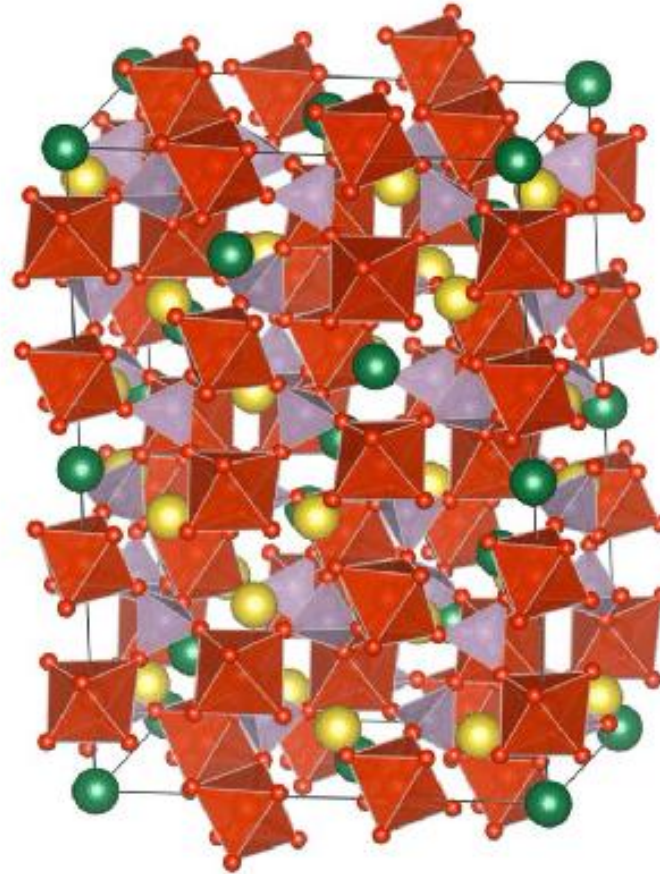
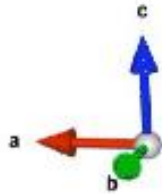


## План роботи:

- 1) Синтез дрібнодисперсних  $\beta$  та  $\beta''$ -глиноземів.
- 2) Розробка композиційних твердих електролітів на основі PVDF та  $\beta''$ -глинозему.
- 3) Покриття катодів  $\beta$ -глиноземом.
- 4) Розробка експериментальних зразків електрохімічних елементів та їх тестування.

# Na-провідні неорганічні матеріали

б) зі структурою NASICON ( $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ )

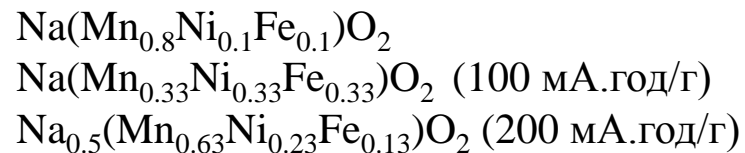
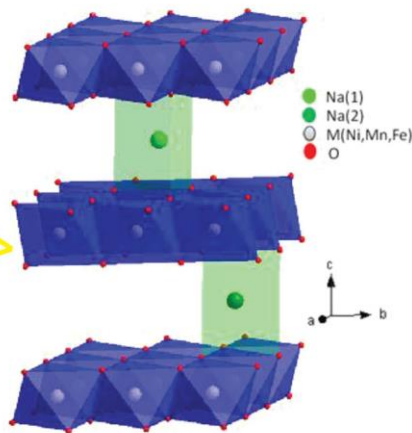
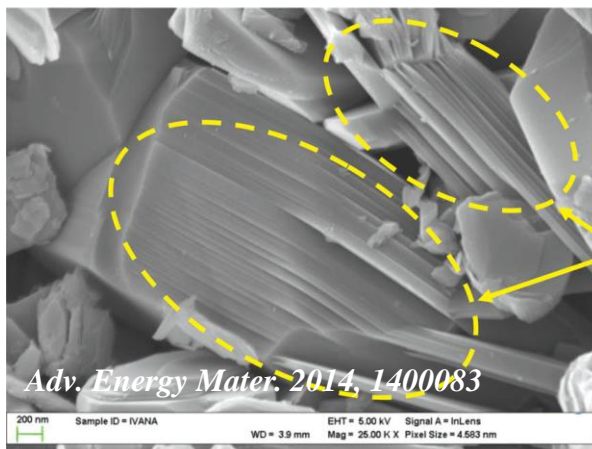


## План роботи:

- 1) Синтез наночастинок  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  зі структурою NASICON.
- 2) Розробка композиційних твердих електролітів на основі PVDF та NASICON.
- 3) Покриття катодів NASICON.
- 4) Розробка експериментальних зразків електрохімічних елементів та їх тестування.

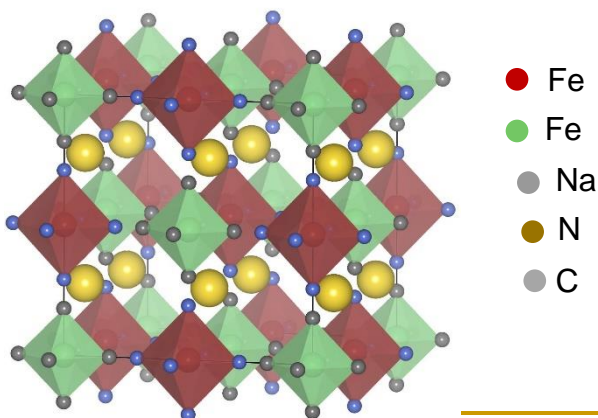
# Вибір катодних матеріалів

## а) шаруваті оксидні матеріали NaMNF:



## б) гексаціаноферрати (Prussian White $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ і аналоги):

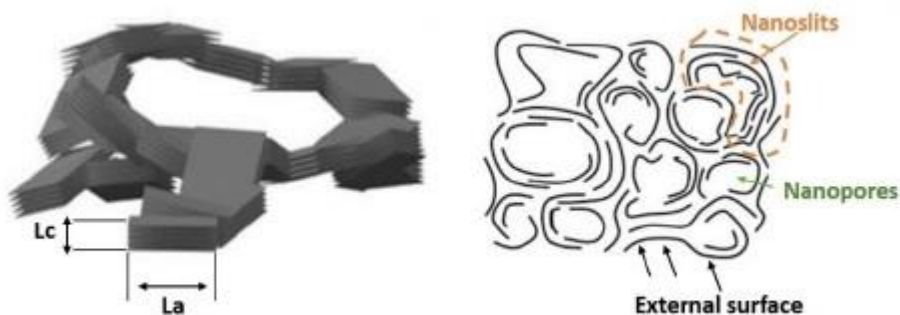
теоретична ємність 170 mA.год/Г



Іон Fe у зовнішній сфері може бути заміщений  $\text{Na}_2\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , де M – Ni, Mn

## Вибір анодних матеріалів

### Турбостратний вуглець (Hard Carbon):



*Batteries & Supercaps 2025, e202400807*

### Переваги:

- Теоретична ємність по натрію (~300 мА.год/г)
- Низький потенціал електрохімічної реакції (поблизу  $\text{Na}^+/\text{Na}$ )
- Відмінна циклічна стабільність

## Вибір допоміжних електролітів (для «liquid therapy»)

### Розчинники:

- Карбонати (пропіленкарбонат, етиленкарбонат, диметилкарбонат та їх суміші);
- Глими (триглим)

### Іонопровідні складові:

$\text{NaPF}_6$ ,  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaTFSI}$ ,  $[\text{Na}(\text{PO}_3)]_6$



## План на 2026р

1. Провести синтез слабкоагломерованих наночастинок 2-х типів натрій провідних матеріалі (структура  $\beta$ -глинозему і Nasicon)
2. Провести модифікування поверхні катоду наночастинками натрій провідного матеріал ( $\beta$ -глинозему і Nasicon)
3. Розробити тверді композиційні літій провідні електроліти , наповнені слабкоагломерованими наночастинками  $\beta''$ -глинозему
4. Розробити прототипи електрохімічних твердотільних Na акумуляторів і дослідити їх властивості

---

Дякую за увагу!

THANK YOU FOR ATTENTION!

---