

Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0824U002261

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 17-06-2024

Статус: Захищена

Реквізити наказу МОН / наказу закладу:



II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Лісовський Іван Валерійович

2. Lisovskyi Ivan V.

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 102

Назва наукової спеціальності: Хімія

Галузь / галузі знань: природничі науки

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Неорганічна і координаційна хімія, фізична хімія, електрохімія

Дата захисту: 14-09-2023

Спеціальність за освітою: Хімічні технології та інженерія

Місце роботи здобувача:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): ID 1870

Повне найменування юридичної особи: Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417383

Місцезнаходження: проспект академіка Палладіна, буд. 32/34, Київ, 03142, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05417383

Місцезнаходження: проспект академіка Палладіна, буд. 32/34, Київ, 03142, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 31.15.33.05, 31.15, 31.15.19, 31.15.33, 31.17.15

Тема дисертації:

1. Синтез і дослідження матеріалів для створення твердотільних літійових акумуляторів
2. Synthesis and investigation of materials for solid-state lithium batteries

Реферат:

1. У дисертації було детально досліджено фазові перетворення, які відбуваються під час синтезу оксидних літій-провідних матеріалів зі структурами перовськіту, NASICON та гранату методами твердофазних реакцій та золь-гель методом. Встановлено, що при застосуванні методу твердофазних реакцій утворення кристалічних структур всіх вищезазначених складних оксидів є багатостадійними процесами, що відбуваються через різну кількість проміжних фаз при різних температурах та часі термообробки. Встановлено, що для одержання однофазного $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ зі структурою перовськіту необхідно проводити термообробку шихти впродовж 4 годин при температурі 1300 °C, для $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ зі структурою NASICON – впродовж 1 год при 850 °C, а для $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$ зі структурою гранату – впродовж 12 год при 850 °C. На відміну від методу твердофазних реакцій, формування кристалічних структур вищезазначених матеріалів під час синтезу золь-гель методом є одностадійним процесом, завдяки високій

хімічній однорідності полімерних прекурсорів, що значно спрощує отримання однофазних цільових продуктів. Однофазний $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ зі структурою перовськіту зі ступенем кристалічності 83,92% було одержано в результаті термообробки прекурсорів при температурі 900 °C, $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ зі структурою NASICON та $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$ зі структурою гранату, ступені кристалічності яких становили 78,72% та 81,57% відповідно, – при 750 °C. Час термообробки всіх досліджуваних матеріалів становив 1 годину. Використання золь-гель методу дозволяє значно зменшити температуру та час кінцевої термообробки, що дозволяє отримати менші за розміром та менш агломеровані частинки літій-провідних матеріалів. Для підвищення характеристик літій-іонних акумуляторів було проведено дослідження, спрямовані на підвищення стабільності характеристик катодних матеріалів впродовж тривалого заряд/розрядного циклування шляхом модифікації поверхні комерційних катодних матеріалів типу NMC захисним шаром з наночастинок $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ за допомогою двох методів: 1) механічного змішування заздалегідь синтезованих наночастинок $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ з катодним матеріалом та 2) введення катодного матеріалу в реакційну ємність під час синтезу $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ золь-гель методом. Було показано, що введення частинок у реакційну ємність під час синтезу оксидного літій-провідного матеріалу є більш ефективним методом у випадку модифікації катодних матеріалів з вмістом нікелю в межах 0,3 – 0,6 моль на формульну одиницю (NMC 622, NMC 532, NMC 424 та NMC 111). Шляхом модифікації поверхні цих катодних матеріалів вдалося зменшити падіння ємності на 80-му циклі на 10–16%, порівняно з вихідними катодними матеріалами. Було проведено дослідження, спрямовані на пошук нових перспективних анодних матеріалів для літій-іонних акумуляторів, які б одночасно характеризувалися високою ємністю і високими електронною та іонною провідностями. Було показано, що літій-провідний перовскіт $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ є перспективним анодним матеріалом для літій-іонних акумуляторів завдяки вищій ємності (168 мАгод/г проти 132 мАгод/г) та нижчому робочому потенціалу (0,6 В проти 1,6 В відносно літійового протиелектрода), порівняно з $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Зниження робочого потенціалу анода дозволить збільшити вихідну напругу акумуляторів, що підвищить їх питомі характеристики порівняно з акумуляторами на основі анода з $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Для підвищення рівня безпеки літій-іонних акумуляторів було досліджено можливість створення літій-іонних акумуляторів із композитним електролітом на основі пористої керамічної матриці $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, змоченої комерційним електролітом LP71 (1M розчином LiPF_6 в суміші розчинників етиленкарбонат, діетилкарбонат та диметилкарбонат у співвідношенні 1:1:1). Розроблені експериментальні зразки твердотільних літій-іонних акумуляторів характеризуються високою початковою розрядною ємністю (~140 мАгод/г), що майже не поступається відповідному значенню для комірок полімерним сепаратором, просоченим з рідким електролітом (145,6 мАгод/г). Встановлено, що експериментальні зразки літій-іонних акумуляторів з композитним електролітом демонструють значно вищу стабільність характеристики при тривалому циклуванні. В той же час, запропонований композитний електроліт дозволяє вирішити проблеми літій-іонних акумуляторів, що пов'язані з витоком електроліту (рідкий електроліт іммобілізований винятково в порах кераміки) та пожежонебезпечністю, за рахунок перешкоджання проникнення дендритів літію через міжелектродний простір.

2. The phase transformations that occur during the synthesis of oxide lithium-conductive materials with perovskite, NASICON and garnet structures by solid-state reactions method and the sol-gel method were studied in detail in the dissertation. It was established that the formation of crystal structures of all the above-mentioned complex oxides are multi-stage processes in the case of using the solid-state reactions method. This occurs due to the different number of intermediate phases at different temperatures and times of heat treatment. It was established that in order to obtain single-phase $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ with a perovskite structure it is necessary to heat treat a mixture of starting reagents for 4 hours at a temperature of 1300 °C, for $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ with a NASICON structure – for 1 hour at 850 °C, and for $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$ with garnet structure – for 12 h at 850 °C. In contrast to the method of solid-state reactions, the formation of crystal structures of the above-mentioned materials during the synthesis of the sol-gel method is a one-step process. This is achieved due to the high chemical homogeneity of polymer precursors, which greatly simplifies the production of single-phase target products. Single-phase $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ with a perovskite structure with a degree of crystallinity of 83.92% was

obtained as a result of heat treatment of the precursor at a temperature of 900 °C, $\text{Li}_1.3\text{Al}_0.3\text{Ti}_1.7(\text{PO}_4)_3$ with a NASICON structure and $\text{Li}_6.5\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{12}$ with a garnet structure, the degrees of crystallinity of which were 78.72% and 81.57%, respectively, at 750 °C. The time of heat treatment of all studied materials was 1 hour. Using the sol-gel method allows to significantly reduce the temperature and time of the final heat treatment, that makes it possible to obtain smaller and less agglomerated particles of lithium-conductive materials. Research aimed at increasing the stability of the capacitive characteristics of cathode materials during long charge/discharge cycling by modifying the surface of commercial cathode materials of the NMC type with a protective layer of $\text{Li}_1.3\text{Al}_0.3\text{Ti}_1.7(\text{PO}_4)_3$ nanoparticles using two methods: 1) mechanical mixing of previously synthesized $\text{Li}_1.3\text{Al}_0.3\text{Ti}_1.7(\text{PO}_4)_3$ nanoparticles with the cathode material and 2) injection of the cathode material into the reaction vessel during the synthesis of $\text{Li}_1.3\text{Al}_0.3\text{Ti}_1.7(\text{PO}_4)_3$ by sol-gel method was conducted to improve the characteristics of lithium-ion batteries. It has been shown that the injection of particles into the reaction vessel during the synthesis of oxide lithium conductive material is a more effective method in the case of modification of cathode materials with nickel content in the range of 0.3–0.6 mol per formula unit (NMC 622, NMC 532, NMC 424 and NMC 111). It was possible to reduce the capacity drop at the 80th cycle by 10–16%, compared to the original cathode materials by modifying the surface of these cathode materials. Research aimed at finding new promising anode materials for lithium-ion batteries was conducted. The lithium conducting perovskite $\text{Li}_0.5\text{La}_0.5\text{TiO}_3$ has been shown to be a promising anode material for Li-ion batteries due to its higher capacity (168 mAh/g vs. 132 mAh/g) and lower operating potential (0.6 V vs. 1.6 V relative to the lithium counter electrode), compared to $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Lowering the working potential of the anode will allow to increase the output voltage of the batteries that will increase their specific characteristics compared to batteries based on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode. The possibility of creating lithium-ion batteries with a composite electrolyte based on a porous ceramic matrix $\text{Li}_1.3\text{Al}_0.3\text{Ti}_1.7(\text{PO}_4)_3$, moistened with a 1M solution of LiPF_6 in a mixture of ethylene carbonate : diethyl carbonate : dimethyl carbonate (1:1:1) was investigated to increase the level of safety of lithium-ion batteries. The developed experimental samples of solid-state lithium-ion batteries are characterized by a high initial discharge capacity (~140 mAh/g) that is not significantly lower than the corresponding value for cells with a liquid electrolyte (145.6 mAh/g). It was established that the experimental samples of lithium-ion batteries with a composite electrolyte demonstrate significantly higher stability of capacity characteristics during long-term cycling. At the same time, the proposed composite electrolyte allows solving the problems of lithium-ion batteries associated with electrolyte leakage (the liquid electrolyte is immobilized exclusively in the pores of ceramics) and fire hazard by preventing the formation of lithium dendrites in the interelectrode space.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки: Енергетика та енергоефективність

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності: Освоєння нових технологій транспортування енергії, впровадження енергоефективних, ресурсозберігаючих технологій, освоєння альтернативних джерел енергії

Підсумки дослідження: Нове вирішення актуального наукового завдання

Публікації:

- Лісовський, І.В.; Солопан, С.О.; Хоменко, В.Г.; Барсуков, В.З.; В'юнов, О.В.; В.Г.; Білоус, А.Г. Синтез нанорозмірних Li-провідних часток зі структурою NASICON. Укр. хім. журн. 2019, 85, 28–40.
- Лісовський, І.В.; Солопан, С.О.; Білоус, А.Г.; Хоменко, В.Г.; Барсуков, В.З. Розроблення та дослідження композитного електроліту на основі системи LATP/ LiPF_6 для літєвих акумуляторів. Укр. хім. журн. 2020, 86, 75–87.
- Лісовський, І.В.; Барикін, М.А.; Солопан, С.О.; Білоус, А.Г. Особливості фазових перетворень при синтезі складних літій-провідних оксидних матеріалів. Укр. хім. журн. 2021, 87, 14–34.

- 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 highperformance cathode material for Li-ion batteries. J. Appl. Electrochem. 2022, 52, 1701–1713.
- Мась, Г.В.; Хоменко, О.В.; Лісовський, І.В.; Хоменко, В.Г.; Солопан С.О.; Білоус, А.Г. Синтез та дослідження електрохімічних характеристик оксидних Li-провідних матеріалів зі структурами шпінелі та перовськіту. Укр. хім. журн. 2023, 89, 3-17.

Наукова (науково-технічна) продукція:

Соціально-економічна спрямованість:

Охоронні документи на ОПВ:

Впровадження результатів дисертації: Планується до впровадження

Зв'язок з науковими темами:

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Білоус Анатолій Григорович
2. Anatolii Bilous

Кваліфікація: д. х. н., академік НАН України

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Стрижакова Наталя Григорівна
2. Стрижакова Наталя Григорівна

Кваліфікація: к.х.н., с.н.с., 02.00.01

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Донцова Тетяна Анатоліївна

2. Tetiana A. Dontsova

Кваліфікація: д. т. н., доц., 02.00.11

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Колбасов Геннадій Якович

2. Hennadii Y. Kolbasov

Кваліфікація: д. х. н., член-кор. НАН України, 02.00.05

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Першина Катерина Дмитрівна

2. Kateryna Pershyna

Кваліфікація: д. х. н., доцент

Ідентифікатор ORCID ID: Не застосовується

Додаткова інформація:

Повне найменування юридичної особи:

Код за ЄДРПОУ:

Місцезнаходження:

Форма власності:

Сфера управління:

Ідентифікатор ROR: Не застосовується

VIII. Заключні відомості

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
голови ради**

Омельчук Анатолій Опанасович

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
головуючого на засіданні**

Омельчук Анатолій Опанасович

**Відповідальний за підготовку
облікових документів**

Надія Іваха

Реєстратор

УкрІНТЕІ

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є
відповідальним за реєстрацію наукової
діяльності**



Юрченко Тетяна Анатоліївна