

**ЛИТИЙ-ИОНДЫҚ БАТАРЕЯЛАР ҮШІН ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ӘДІСІ АРҚЫЛЫ
ЭЛЕКТРОЛИТТІК МАТЕРИАЛДАРДЫ СИНТЕЗДЕУ****Адалбек Рауан***rauanaadalbekkyzy0@gmail.com*

7M05306-Физикалық химия мамандығының 1 курс магистранты

Л. Н. Гумилев атындағы Еуразия Ұлттық Университеті

Нұр-Сұлтан қ., Қазақстан

Ғылыми жетекшісі – Г.К.Тажкенова

Қазіргі таңда технологиялардың жылдам дамуына байланысты нарықта энергияға деген сұраныс жоғарылап отыр. Энергиялы ресурстардың бірнеше түрлері бар, мысалы: мұнай, газ, су, отын, күн, жел энергиясы т. б. Баламалы энергия көздерінің дамуына қарамастан, әлі күнге дейін энергия көзі қазба отындар болып отыр. Жанғыш пайдалы қазбалардың пайдаланылу көрсеткішінен алдағы 50-60 жылда ресурстардың таусылу мүмкіндігі жоғары. Парникті газдар мен қазба отындарды жандыру салдарынан экологиялық проблемалар туындауда [1].

ЛИБ таусылмас энергия алу жолындағы жақсы бір үлгі. Көбінесе ЛИБ – да сұйық күйдегі электролиттер қолданылады, бірақ бұл сұйық электролиттер ұзақ жұмыс жаса да, уақыт өте қызып, техникалардың жарылысына (жануына) әкеліп соқтыруда. Сол себепті де бұл зерттеу жұмысында сұйық электролит орнына қатты электролитті пайдаланып, стандартты LATP құрамына никельді кіріктіру арқылы электролиттің сапасын көтеру қарастырылған [2].

Золь-гель әдісі – наноұнтақтарды алуға қолданылатын көп таралған әдіс болып табылады. Бірақ, қымбат әрі сирек реагенттер, жылу әсері мен органикалық еріткіштердің қажеттілігі бұл әдісті тек лабораториялық деңгейге дейін шектеп отыр. Зерттеу барысында золь-гель әдісі сулы негізде болатын золь-гель ретінде қарастырылады. Ол Ti^{4+} пен PO_4^{3-} синтезі кезіндегі арзан әрі негізгі компонент ретінде кең қолданылады. $LiTi_2(PO_4)_3$ – ке енгізілген Al (LATP) литий – ионды батареялар үшін қатты электролит ретінде қолданылатын зат есебінде кең зерттелген. LATP әзірлеу барысында кептіру кезіндегі төмен активтілік пен жеткіліксіз фазалық тазалық, өндірістік шығындар сияқты мәселелер шығады. Бұл тәжірибеде үлгі ретінде $Li_{1.5}Al_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$ алып (LATPO5) жаңа золь-гель әдісі арқылы жоғарғы тазалағы мен өткізгіштігі, фазалық тазалығы бар өнімдерді үлкен мөлшерде өндіруге болады [3,4].

ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

5 г LATP ұнтағын алу үшін: 2,8 г титан (IV) изопропоксидіне $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ 25мл дистильденген су қосамыз, сонда бірден титан гидроксидінің $Ti(OH)_4$ ақ тұнбасы түзіледі. Алынған тұнбаны 3 рет фильтр қағазымен фильтрлеп, мұқият жуамыз. Тазартылған тұнбаны құрғақ стаканға салып, үстіне 15 мл дистильденген су құямыз да, магнитті араластырғышта (magnetic stirrer) 15 мин араластырамыз. Белгіленген уақыт өткеннен кейін, стаканға азот қышқылын HNO_3 қосамыз, тұнба мөлдір ерітіндіге айналады да, TiO^{2+} ион күйінде ерітіндіге шығады. Ионды тұрақтандыру үшін, араластырып отырып ерітіндіге 8,6 г лимон қышқылының моногидратын қосамыз. Соңынан келесі тұздарды ретпен, ерігенше араластырып отырып қосамыз. 2,8 никель нитраты $Ni(NO_3)_2$, 1,3585 г литий нитраты $LiNO_3$, 2,4635г алюмини нитраты $Al(NO_3)_3$. Тұздардың барлығы еріп біткенде 4,533 г аммоний фосфатын $NH_4H_2PO_4$ қосамыз да, тағы 30 мин араластырамыз да, 1 сағатқа қалдырамыз.

Түзілген гель STF 1200 (Across International) түтікшелі пешінде күйдірілді. Үлгі бойындағы ылғалдан құтылу үшін алғашқы 24 сағ $80^\circ C$ температурамен қыздырып, кейін $600^\circ C$ – та күйдіріледі. Бұл температура көтерілгенде өнімге кері әсер ететін оксидтер жойылады. Күйдіру уақытының ұзақтығы 180 мин болады. Күйдіру Ar газының 150

см³*мин⁻¹ тұрақты ағымында жүргізілді. Күйдіру процесін 4 стадияға бөліп пешке автоматты түрде енгіземіз.

Дайын болған ұнтақты цирконилі шариктермен ұсақтағышта (ball milling) ұсақтаймыз. Ол үшін фарфор ыдысты жақсылап этанолмен тазалаймыз. Ұнтақты таразыда өлшеп, екі ыдысқа теңдей бөліп саламыз. Дәл осылай цирконилі шариктерді де таразыда өлшеп, екі ыдысқа бөліп саламыз. Ыдыстарға үлгі мен шариктерді салмас бұрын, оны этанолмен мұқият тазалаймыз. Екі ыдыстың ортасына дейін этанол құямыз да, шарлы ұсақтағышқа 48 сағатқа қалдырамыз. Аппаратты 600 айналымға қойып, ыдыстың айналым кезінде ашылып кетпейтінін текергеннен кейін ғана, үлгіні толығымен ұнтақтауға қалдырамыз.

Белгіленген уақыт өткеннен кейін, ұнтақтағыштан чашкаларды алып, елегіштен өткіземіз. Елегіш пен шариктерді этанолмен шайып, ерітіндіні үлкен стаканға құйып аламыз. Ерітіндіні SNOL67/350 кептіргіш шкафаға 120⁰ С – қа 3 сағатқа қалдырамыз. Дайын болған үлгіні пестикке салып ступкамен абайлап, ұнтақтаймыз. Ұшқыш борпылдақ ұнтақ пайда болады.

Алынған үлгіден электролит жасаймыз. Ол үшін 0.12 г PVDF – ке 0.5 мл NMP – ді (еріткіш) құйып, мұқият араластырамыз. Мөлдір желе тәріздес біртұтас масса шыққанда үстіне 1 г LATP саламыз да, үстіне тағы 0.5 мл NMP құйып, араластырамыз. Араластыруды біртұтас масса шыққанша жалғастырамыз. Алынған электролитті алюминилі фальганың бетіне жағып, doctor blade – пен тегістейміз. Электролиттің үстіне катод жағып, қайта электролит жағамыз. Фальганы алып вакуумды пешке 60⁰ С – қа 3 сағатқа қалдырамыз. Алынған электролит кейіннен батарея жинауға қолданылады.

5-10% PVdF үлесті алу үшін, алынған LATP – дің массасынан 5-10% - ын PVdF алып, екеуін араластырып ұнтақ аламыз. Таблетканы арнайы аппарат арқылы 5-10т мен пресстеу арқылы дайындаймыз. Бір таблетканың орташа массасы 0,2 г көрсетті. Таблеткадан әрі қарай батареяға жинаймыз. Таблетканың екі жағынан Li – мен қаптап батареяға орнатамыз.

Li металы өте активті болып табылады, оны ауасыз, сусыз инертті атмосферада қолдану қажет. ЛИБ үшін қолданылатын коммерциялық электролит өткір иісті, ұшқыш, тұтанғыш зат. Сондықтан электрохимиялық зерттеуге қажет батареялар Ag атмосферасындағы (99,99%) қолғап боксында жиналды. Жиналған батареялар гидравликалық пресспен бекітілді.

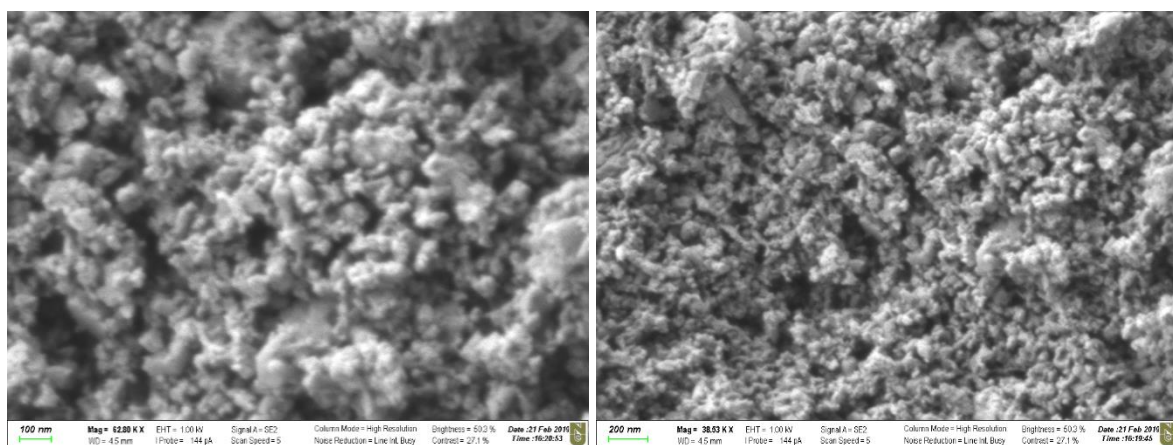
НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУЛАР

Зерттеудің физика-химиялық әдісі ретінде сканерлі электронды микроскоп (СЭМ) және импедиансты спектроскопия (ИС) қолданылды. СЭМ үлгі бетіне қонған нано-бөлшектің өлшемін өлшеу үшін қолданылса, ИС – үлгінің ион өткізгіштігін анықтауға қолданылды.

Сканерлі электронды микроскоп нәтижесі

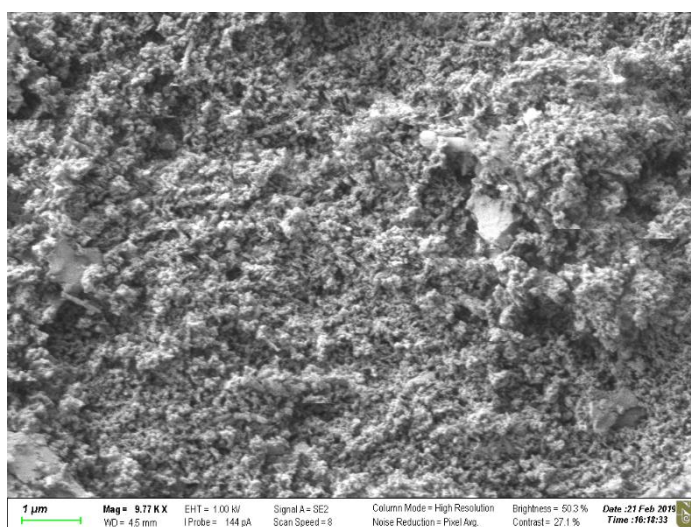
СЭМ әдісі электродтардың беттік морфологиясын зерттеуге мүмкіндік береді. Анализ үшін үлгінің біраз мөлшерін микроскоптың объективі астына адгезивті қағаз арқылы қойылады. Копьютермен үлгілілердің кескіні қаралып, жұқа пленкасы бар үлгіге фокус тұрақтандырылады да, бірінші жалпы кескін сосын үлгінің бөліктері үлкейтіліп қарастырылды [5,6].

LATNP субстартының беттік көрінісі 1 а, б, в суреттерінде көрсетілген. Үлгі x1000, x10000, x30000 есе үлкейтілетін объективте қарастырылды. Суретте көріп отырғандай кеуекті никель субстартының беті көтеріңкі 3D құрылымды.



а)

б)



в)

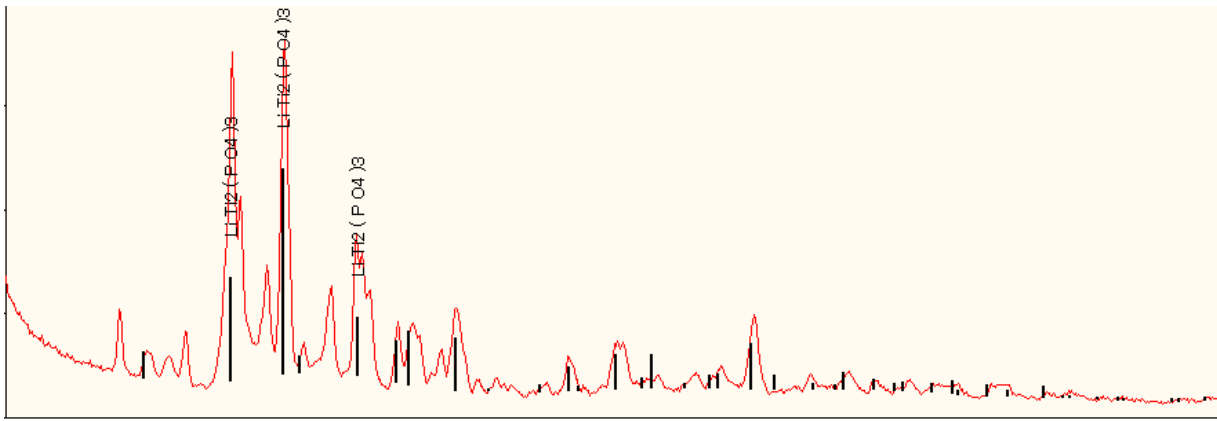
Сурет 1 а,б,в – LTP_Ni кеуекті субстраттары.

Суретте кеуекті бетке қонылған никель нано-бөлшегін көрсетілген. Суреттердегі үлгіде никель нано-бөлшегінің размері 60-100 нм.

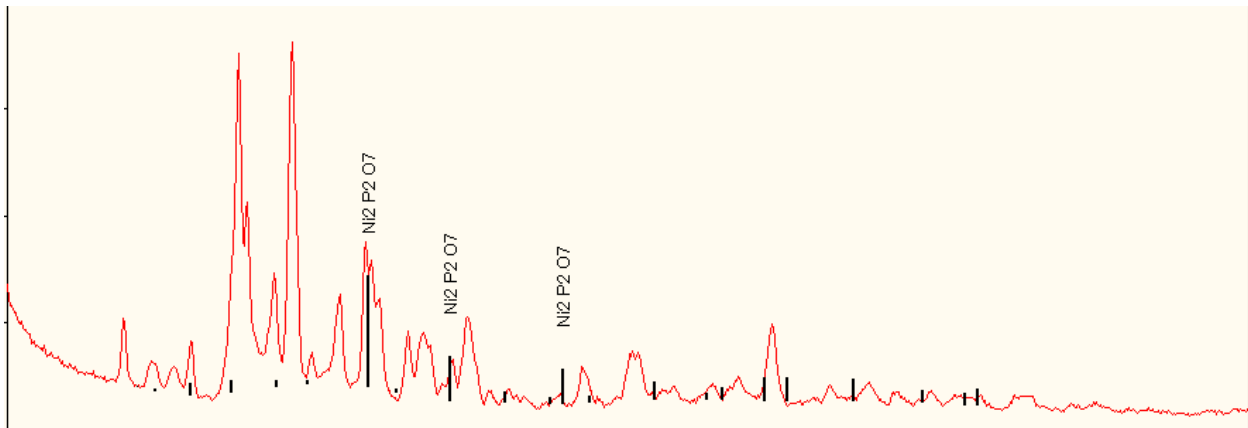
Рентген(XR) анализінің нәтижесі

Рентгенді дифракция (РД) - 1) әдісі - композициялық білімді қалыптастырып, полимер – тұз және толықтырғыш/саз байланысын түсінуге, байланыс сипаты мен құрылыстық өзгерісті бағалауға, кристалдықты, кристалл мөлшерін, Шерер ұзындығын, тізбек аралық бөлікті есептеуге, интеркаляцияны растауға, полимерлі нанокөмпазиттің қабаттануын және дисперстілігін анықтауға мүмкіндік береді.

Рентген анализі, қолданылған материалдардың синтезделгенін дәлелдеді. Графиктен әр шыңға сәйкес келетін қосылыстарды көруге болады: 2 а) – суретте $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, 2 б) – суретте $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$.



а)



б)

Сурет 2 а,б – рентген анализінің характеристикасы

Элементті анализдің нәтижесі

Элементті анализде үлгіні алюминий, фосфор, марганец, никелі элементтері бар стандартты үлгімен тексерілді. Салыстырмалы элементтерден никельдің мөлшері он есе артық болып шықты. 1 – кестеден никельдің көрсеткіштерін қарасақ, сәйкесінше ол 1,305008 және 1,303244 көрсетіп отыр.

Кесте 1

Элементті анализ нәтижесіндегі Ni көрсеткіштері

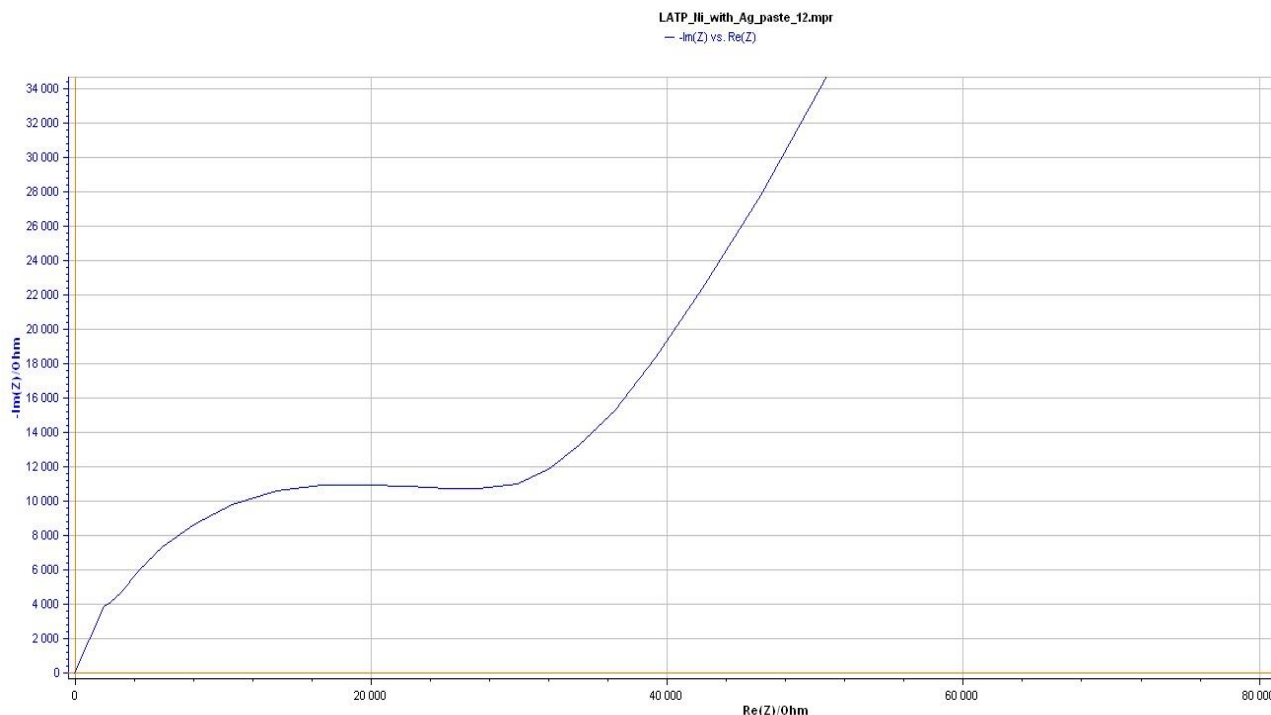
	27Al (STD)	27Al (KED)	31P (STD)	31P (KED)	55Mn (STD)	55Mn (KED)	60Ni (STD)	60Ni (KED)
LATP_N i	0,67854 7	0,69597 9	19,6916 4	32,350 2	0,11481 7	0,23309 9	1,30500 8	1,30324 4
LATP	0,67100 6	0,75597 9	18,1022 1	30,889 4	0,11748 5	0,23340 4	1,32538 3	1,33463 8

Импедансты спектроскопия нәтижесі

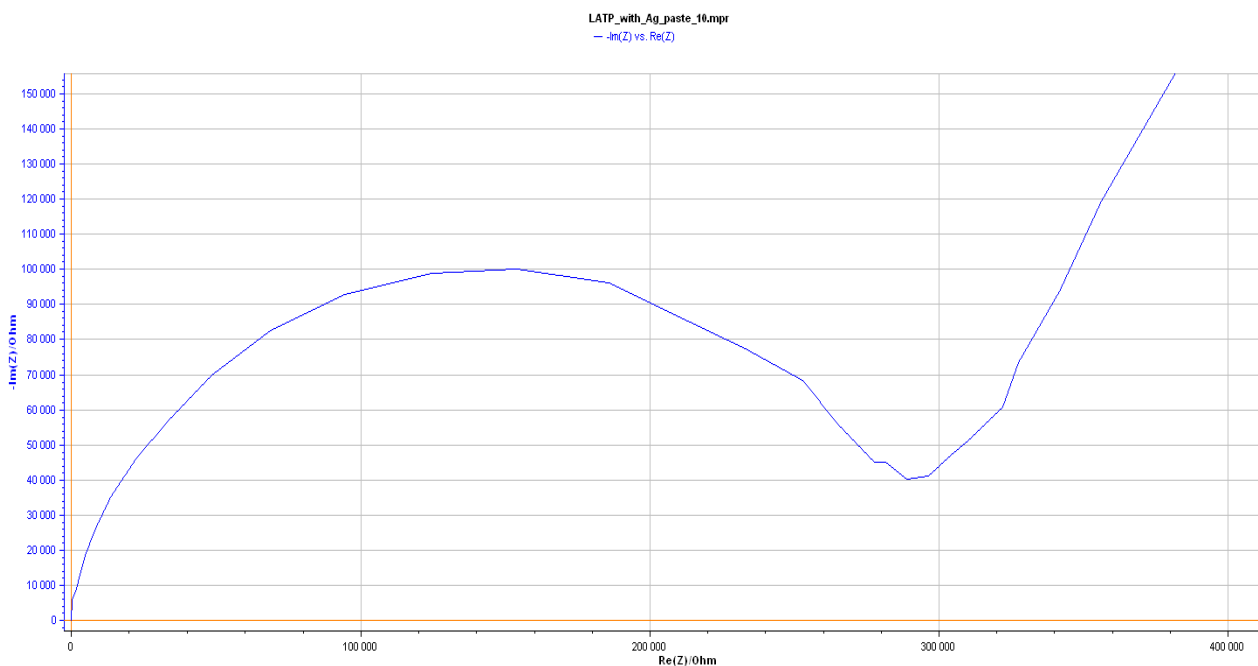
Импедансты спектроскопия әдісі арнайы аппаратта, спектрлер көмегімен үлгінің кедергісін анықтау арқылы жүргізіледі. Анықталған кедергі үлгінің ион өткізгіштігін

анықтауға қолданылады.

Импедансты спектроскопия нәтижелерінен тұрғызылған график 3 а, б суретте берілген, графикті пайдалана отырып кедергіні табамыз. Кедергіні арнайы формула арқылы өрнектеп электролиттің ион өткізгіштігін анықтадық. Ол үшін, графиктегі минимумнан абциссаға параллель түсіріп, үлгінің кедергісін анықтаймыз да, формулаға салып есептейміз [7,8].



а)



б)

Сурет 3 а,б – импедансты спектроскопия нәтижесі

Иондық өткізгіштіктің есептелуі

$$\sigma = \frac{d}{R * A} \quad (3)$$

- R – үлгінің кедергісі
- A - аудан
- d – қалыңдық

$$\text{LATP} \quad \sigma = \frac{0.6\text{см}}{300000 * 0.95\text{см}^2} = 2.1 \times 10^{-6} \text{ S см}^{-1}$$

$$\text{LATP_Ni} \quad \sigma = \frac{0.6\text{см}}{40000 * 0.95\text{см}^2} = 1.57 \times 10^{-5} \text{ S см}^{-1}$$

Жүргізілген зерттеудің нәтижесінде LATP_Ni үлгісі жоғары иондық өткізгіштік көрсетті. Сондықтан, келешете батареялардың ион өткізгіштігі мен жұмыс істеу уақытын ұзарту үшін LATP – ге Ni ғана емес, тағы да басқа элементтерді кіріктіре отырып электролиттің өткізгіштігін жоғарлату ұсынылады.

ҚОРЫТЫНДЫ

- Зерттеу нәтижесінде таблеткадан жасалған батареяның жұмыс уақыты, элктролитті батареяға қарағанда ұзақ болды.
- Элементті анализ нәтижесінде үлгіде Ni элементінің бар екендігі расталды.
- Импедансты спектроскопияның нәтижесі бойынша LATP үлгісінің кедергісі LATP_Ni – ден жоғарылығы дәлелденді.
- Рентгенді анализ нәтижесі үлгіде $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ және $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ қосылыс күйде болатынын көрсетті.
- СЭМ арқылы LATP_Ni субстраттың кескіні қарастырылып, салыстырылды.
- Электролиттің электрохимиялық қасиеттері импедансты спектроскопия негізінде алынған кедергіні арнайы формуламен есептеу арқылы табылды. LATP_Ni үлгісінде иондық өткізгіштік LATP – ге қарағанда әлде қайда жоғары болды.

Қолданылған әдебиеттер тізімі

1. Sun C., Liu J., Gong Y., Wilkinson D.P., Zhang J., Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries // Nano Energy.- 2017. - Vol. 33.-P 363–386.
2. W. Xu, Silicon nanowire anode for lithium-ion batteries: Fabrication, characterization and solid electrolyte interphase, (2011) 167. <http://etd.lsu.edu/docs/available/etd-05192011-103451/>.
3. Karden E., Ploumen S., Fricke B., Miller T., Snyder K., Energy storage devices for future hybrid electric vehicles // J. Power Sources.- 2007. - Vol. 168.-P 2–11.
4. Kezuka K., Hatazawa T., Nakajima K., The status of Sony Li-ion polymer battery // Nano Energy. 2001 - Vol. 98.-P 3–4.
5. Shaffer J., Peralta P., Finite Element Analysis of Silicon Thin Films on Soft Substrates as Anodes for Lithium Ion Batteries,- 2011.
6. Armand M., Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries // Nano Energy. - 2001. - Vol. 414.-P 359–367.
7. Divya K.C., Ostergaard J., Battery energy storage technology for power systems-An overview // Electr. Power Syst. Res.- 2009. - Vol. 79.-P 511–520.
8. Ohta S., Kobayashi T., Seki J., Asaoka T., Electrochemical performance of an all-solid-state lithium ion battery with garnet-type oxide electrolyte // J. Power Sources.- 2012. - Vol. 202.-P 332–335.