

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

Бахтияр Елдос Бахтиярұлы

«Алюминий негізіндегі аккумуляторлар»

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

5B072300 – «Техникалық физика» мамандығы

Алматы 2020

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

«Инженерлік физика»

кафедра меңгерушісі

PhD доктор

_____ Р.Е. Бейсенов

« ____ » _____ 2020 ж.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Алюминий негізіндегі аккумуляторлар»

5B072300 – «Техникалық физика» мамандығы

Орындаған

Бахтияр Е.Б.

Пікір беруші:

PhD доктор

_____ 

Ғылыми жетекшісі:

Сениор лектор

_____ Мұсатай С.С

« ____ » мамыр 2020 ж.

« ____ » мамыр 2020 ж.

Алматы 2020

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

5B072300 – «Техникалық физика» мамандығы

**ҚОРҒАУҒА
ЖІБЕРІЛДІ**
«Инженерлік физика»
кафедра меңгерушісі
PhD доктор
_____ Р.Е. Бейсенов

« _____ » _____ 2020 ж.

**Дипломдық жұмыс орындауға
ТАПСЫРМА**

Білім алушы: Бахтияр Е.Б.

Тақырыбы: «Алюминий негізінде аккумуляторлар»

Университет ректорының «27» қаңтар 2020 ж. №762-б бұйырығымен бекітілген
Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі « 27 » мамыр 2020 ж.

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері:

1) Алюминий негізінде аккумуляторлар туралы мәлімет; 2) Алюминий негізінде аккумуляторлардың құрылымымен танысу.

Дипломдық жұмыста қарастырылған мәселелер:

- а) Алюминий негізіндегі аккумуляторлар құрылымы, қасиеттері, қолдану аясы;
- б) Алюминий негізіндегі аккумуляторлар алу әдістері;
- в) Алюминий негізіндегі баттарейлардың үлгісін алып, толықтай зерттеп, көрсеткіштерін анықтау.

Ұсынылған негізгі әдебиет атаулары:

1 J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, Nature 414 (2001) 359–367.

2 D. Larcher, J.M. Tarascon, Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage, Nat. Chem. 7 (2015) 19–29.

3 B. Huskinson, M.P. Marshak, C. Suh, S. Er, M.R. Gerhardt, C.J. Galvin, X. Chen, A. Aspuru-Guzik, R.G. Gordon, M.J. Aziz, A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery, Nature 505 (2014) 195–198

4 Z. Yang, J. Zhang, M.C. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J.P. Lemmon, J. Liu, Electrochemical energy storage for green grid, Chem. Rev. 111 (2011) 3577–3613

Дипломдық жұмысты дайындау
КЕСТЕСІ

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдер	Ескертулер
Әдеби шолу	23.01.2020 - 28.01.2020	
Тәжірибелік бөлім	02.03.2020 – 07.03.2020	
Дипломдық жұмысты алдын – ала қорғау	27.04.2020	

Дипломдық жұмыс бөлімдерінің кеңесшілері мен норма бақылаушының аяқталған жұмысқа қойған **қолтаңбалары**
(жұмысқа қарасты тараулардың нұсқауымен)

Бөлім атауы	Кеңесшілер, (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Әдеби шолу	Мұсатай С.С, сениор лектор		
Тәжірибелік жұмыстар	Қыдыр Асқарұлы докторант		
Нормоконтролер	Сарсембаева Б.Д. Ассистент		

Ғылыми жетекші _____ Мұсатай С.С.

Тапсырманы орындауға алған білім алушы _____ Бахтияр Е.Б.

Күні « » _____ 2020 ж

АҢДАТПА

Алюминий-ионды аккумулятор технологиясы - бұл энергия жинақтауға арналған тамаша балама. Қуаты жоғары және құны төмен, қайта зарядталатын қауіпсіз батарея әзірлеу, жеке электроника және заряд сақтау салаларында ең маңызды роль атқарады. Алюминий негізіндегі қайта зарядталатын ионды аккумуляторлар энергияның қауіпсіз, жоғары тығыздығы және төмен құны үшін көптеген мүмкіндіктер ұсынады.

Берілген дипломдық жобада аддитивті технологияны жан-жақты зерттедік. Әр технологияның жеке-жеке қарастырдық, сонымен қатар артықшылықтары мен кемшіліктерін де толық шолу жасадық. Алюминий негізіндегі аккумуляторлар жалпы зерттедік. Алюминий негізіндегі аккумуляторлар түрлерін және сипаттамаларын толық анықтадық. Әр түрлі қоспалар қосу арқылы, алюминий негізіндегі батареяларды көрсеткіштерінің арттыруға болатынын толық зерттедік.

АННОТАЦИЯ

Технология алюминиево - ионного аккумулятора является отличной альтернативой для накопления энергии. Высокая мощность и низкая стоимость, которая играет важную роль в разработке безопасных перезаряжаемых аккумуляторов, личной электроники и хранения заряда. Перезаряжаемые ионные аккумуляторы на основе алюминия предлагают множество возможностей для безопасности, высокой плотности и низкой стоимости энергии.

В данном дипломном проекте мы всесторонне изучили аддитивные технологии. Мы рассматривали каждую технологию в отдельности, а также проанализировали преимущества и недостатки. Общее исследование аккумуляторов на основе алюминия. Полностью определились типы и характеристики аккумуляторов на основе алюминия. Батарейки на основе алюминия с добавлением различных примесей мы полностью изучили, что может увеличить их показатели

ABSTRACT

Aluminum-ion battery technology is an excellent alternative for energy storage. High power and low cost, which plays an important role in the development of safe rechargeable batteries, personal electronics and charge storage. Aluminum-based rechargeable ion batteries offer many options for safety, high density, and low energy cost.

In this thesis project we have thoroughly studied the technology of additive manufacturing. We looked at each technology separately, and also analyzed the advantages and disadvantages. General study of aluminum-based batteries. The types and characteristics of aluminum-based batteries have been fully determined. Aluminum-based batteries with various impurities added we have fully explored what you can do to increase your performance

МАЗМҰНЫ

	КІРІСПЕ	9
1	Тарихы мағлұмат	10
1.1	Алюминий	11
1.2	Көлемді және беттік қасиеттері, коррозия	12
2	Алюминий аккумуляторлар	14
2.1	Алюминий аккумуляторларды әзірлеу	14
2.2	Бастапқы алюминий батареясы	15
2.3	Теріс электрод және ток түсіргіштер	17
2.4	Электролит	18
2.5	Анод құрылымы	21
3	ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ	25
3.1	Электролитті дайындау	25
3.2	Күріш қабығы мен жаңғақ қабығынан көп қабатты графен алу	27
3.3	Алынған үлгіні талдау	28
	ҚОРЫТЫНДЫ	32
	ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	34

КІРІСПЕ

Қазіргі таңда, аккумуляторлық батареялар жүйесінің жаңа түрлерін әзірлеу, жеке электроникада және энергия сақтау жүйелеріне кеңінен қолдануға әкелуі мүмкін. Ең перспективті аккумуляторлардың бірі алюминий-ионды аккумуляторлар. Бүгінгі таңда әлем ғалымдары үлкен назар аударуда. Олардың төмен құны, экологиялық зияны жоқ, қауіпсіз және жоғары зарядтау тығыздығы осыған себеп Жаңартылатын энергия көздерін пайдалану және электробильдер мен мобильді құрылғыларды қолдану, неғұрлым жетілдірілген және арзан электрохимиялық энергия жинайтын батареяларды талап етеді. Энергия жинақтағыштардың болашаққа негізгі қажеттіліктері, олардың энергия тығыздығы жоғары болуы, шикізаты қол жетімді және қауіпсіздігі бар материалдық жүйелерден құралу тиіс. Қазіргі уақытта, литий мен қорғасын аккумуляторлық батареялар нарығында басым, себебі алюминий-жер қыртысындағы ең көп таралған металл. Дамыған өнеркәсіп және қалдықтарды өңдеу инфрақұрылымында алюминийді өте үнемді пайдалынады. Бұл, алюминий-ионды батареяны, бүкіл әлемде басталған, энергия өту үдерісіне маңызды үлес болар еді. Осы уақытқа дейін, бұл технологиялық әлеуетті пайдалануға мүмкіндік болмады, өйткені қолайлы оң электродтар мен электролиттік материалдар әлі де жоқ. Қайта зарядталатын жоғары валентті ионды батареялар саласында, қатты электролиттер немесе интеркалирлеуші электродтар ретінде пайдалануға жарамды, алюминий иондарының жоғары қозғалғыштығы бар. Органикалық емес материалдарды ашу - инновациялық және қажетті қадам болып табылады.

Бұл дипломдық жұмыста аккумуляторлық батареялардың тұрақты және жемісті химиясына арналған шектеулер сипатталады, сондай-ақ теріс электродтардың терминдеріндегі химиялық элементтерге баға беріледі, алюминийді пайдалану жан-жақты уәжделеді, алюминий батареяларының өрісі жіктеледі, оң электродтар мен қатты электролиттер сыни түрде қарастырылады. Жаңа материалдарды жедел дамытудың перспективалы жолдары және осы саладағы ғылыми коммуникация мәселелері анықталады.

1 Тарихи мағлұмат

Томас А. Эдисон 1900 жылда электрондық көлік құралдарына арналған жаңа батареяны әзірлей бастады. Оның 1901 жылы АҚШ-та патенттелген темір батареясы, оның өмірінің ең коммерциялық табысты өнімі болды. Оған шамамен 10 жыл, 50 000-нан астам эксперимент және ол жақсы коммерциялық батареяны қамтамасыз етті. Ол үшін дұрыс материалдар комбинациясын ойлап таппас бұрын, Дайер мен Мартин талқылаған сияқты жеңіл, сенімді және үш есеге дейін қолданыстағы қорғасын-қышқылды батареяға қарағанда "қуатты" батареяны қамтамасыз ету үшін, батареяның бірінші нұсқасын нарыққа шығару қажет болды. Қазіргі уақытта литий-ионды батарея ең жоғары энергетикалық және энергияны көп қажет ететін коммерциялық өнім болып табылады, бірақ жаңа батареяға сұраныс бар, ол одан да жоғары энергия тығыздығын, ең жақсы қауіпсіздікті және неғұрлым төмен шығындарды, әсіресе электромобильдер , тұрақты жинақтағыштар мен мобильді құрылғылар үшін қамтамасыз етеді.

Алайда, бүгінгі күні, аккумуляторлардың жаңа химиясын әзірлеу үшін тұрақты, ресурсты, тиімді және негізгі тұжырымдаманы алу үшін белгілі бір шектеулерді ескеру қажет. Біз алдымен батареялардың тұрақты және химия шектеулерін сипаттаймыз. Бұдан әрі біз, химиялық элементтерді теріс электродтар тұрғысынан бағалаймыз және алюминийді пайдалануды жан-жақты ынталандырамыз, сонымен қатар, онымен байланысты проблемаларды көрсетеміз. Ақырында, біз оң электродтар мен қатты электролиттерді сын тұрғысынан қарастырып және жаңа материалдарды жедел дамытудың перспективалы жолын ұсынамыз. Ғылыми дипломдық жұмыс осы саладағы мәселелерін қарастырумен аяқталады.[1-3]

1.1 Алюминий

Алюминийдің жоғары мөлшері жер қыртысындағы ең кең таралған металл және оттегі мен кремнийден кейін үшінші элемент. Алюминий қорлардың өндіріске, саяси және жеткізу тәуекелдеріне қатысты өте маңызды қор ретінде бағаланбайды, өйткені ол әртүрлі көздерден келіп түседі. Өзінің төменгі дәрежелі сипатына байланысты ол кейде алюминий силикаттары түрінде, өз-өзінен алынатын металл ретінде кездеседі. Осылайша, таза алюминий минералдардан немесе сынықтардан қайта өңдеу арқылы алынуы тиіс. Боксит бастапқы алюминий өндіру үшін ең маңызды минерал болып табылады: 1 кг алюминийден 4 кг боксит. Тиісті шикізаттағы алюминийдің шоғырлануы шайырмен салыстырғанда екі реттен артық жоғары, бұл пайдалы қазбаларды өндіру үшін топырақтың орнын ауыстыратын мөлшеріне қатысты маңызды мәнге ие. Алюминий атомдары литиймен салыстырғанда 1 кг шикізаттан өндірілуі мүмкін. Бұл батареядағы металл теріс электрод ретінде алюминийді пайдаланудың тағы бір артықшылығы.

Әрбір құрлықтың өзінің тау-кен өндіру, өндірістік және қайта өңдеу кәсіпорындары бар. Соңғысы әсіресе маңызды: алюминий өндірісінің энергия шығындарын айтарлықтай төмендету үшін ерте кезеңдерде қайталама қайта өңдеу инфрақұрылымы құрылды. $Al(O)$ үшін байланыстарының диссоциациясы энергиясына қатысты. Онда Алюминий сынығынан алюминий өндірісінің барлық процесінің энергиясын тұтыну 95% - ға азайтылуы мүмкін. Осылайша, бүгінде алюминий қажеттілігінің 35% қайталама алюминий 11 есебінен қамтамасыз етіледі.

Алайда, алюминий өнеркәсібінің үлесіне парниктік газдардың техногендік шығарындыларының 1% - ға жуығы келеді, бұл ретте 40% - ға жуығы алюминий өндіру процесінің өзі және 60% - ға жуығы металл алюминий алу үшін электр энергиясын өндіруге халықаралық алюминий институтына келеді. Шамамен 1кг алюминий 5-40 кг көмірқышқыл газын шығарады.[5-8]

Сондықтан алюминий өндірісін ұлғайту үшін және құрамында алюминий бар кез келген қолданулар үшін қалпына келтірілмейтін энергия тасымалдағыштардың шығарылуын және тұтынылуын азайту мақсатында жаңартылатын энергия көздерін ескеретін жүйелілік маңызды. Мұнда алюминий өндірісін алюминий-ионды аккумуляторлар негізінде қосылған құнды жасау тізбегінің бір кезеңі ретінде қарастыруға болады: электр энергиясын алюминий-металл арқылы өндіру орнынан гидроэлектр станциялары, жел немесе фотоэлектр парктері оны пайдалану орнына сақтау және тасымалдауды жүзеге асыру. Электр энергиясына сұраныстың жоғары болуына байланысты көптеген өндірістік кәсіпорындар гидроэлектр станцияларының жанында орналасқан. 1 кг алюминий өндіру үшін шамамен 1000°C температурасы, сондай-ақ (9-12) кВт *с электр энергиясы қажет, бұл ретте процестің тиімділігі 85-95% құрайды. Теориялық тұрғыдан алюминий-ионды аккумуляторында килограммға шамамен 5 кВт*сағ алуға болады.

Минералдардан литий алу үшін 1150°c дейінгі температура қолданылады. Сондай-ақ алюминий сияқты металлды литий де, 500°C температурада лития хлоридін пайдалана отырып электролизде балқытылған тұздың электролизі арқылы электр энергиясын тұтынумен алынады. Бұдан басқа, қалаусыз газдардың пайда болуы және олардың көлемі сияқты ұқсас экологиялық проблемалар алюминий және литий электролиз процесінде пайда болады. Металл құю өндірісі үшін парниктік газдар шығарындыларының дәл есептеулері әлі жоқ.[2-3]

Осы келтірілген сандарды назарға ала отырып, алюминий үшін электр энергиясының шығысы литийге қарағанда шамамен үш-бес есе төмен, алайда олардың батареядағы метал теріс электродтың теориялық гравиметриялық немесе көлемді сыйымдылығы бірдей.[4]

1.2 Көлемді және беттік қасиеттері, коррозия

Алюминий бөлме температурасының торы параметрімен кеңістіктік тобында кристалданады, яғни өз балқу температурасына дейін тұрақты. RHIЗ Karlsruhe мәліметтері бойынша, алюминийдің басқа құрылымы белгісіз, алайда құрылымдық фазалық өту қарқынды лазерлік сәулеленуден туындаған. Бұл құрылымдық тұрақтылық алюминийді қызықты теріс электрод ретінде көрсетеді. Осы уақытқа дейін екі және одан да көп компоненті бар алюминий негізіндегі 194 000 қосылыстар жазбаларының 18 000-нан астам Бейорганикалық кристалдық құрылым бойынша деректер базасында (RHIЗ Karlsruhe GmbH) көрсетілген. Бұл алюминий-ионды өткізгіштерді жобалау принциптерін әзірлеу үшін кристалдық құрылымдардың үлкен санын қамтамасыз етеді.[7-8]

Металл элементтердің көпшілігі алюминиймен оңай қорытылады және әртүрлі интерметалды фазалар (Hatch, 1984) пайда болуы мүмкін. Бұл батареяның элементі ретінде алюминийдің электрохимиялық қасиеттерін конфигурациялау үшін маңызды. Алюминий еркін электрондардың "мінсіз" металына немесе газына жақындайды деп саналады. Еркін электронды газдың құрамына кіретін үш валентті электрон алюминийге жоғары электр өткізгіштігі 37,7 МС/см береді, бұл мыстан 65% артық. Алюминий мен мыстың тиісті электрлік кедергілерін ескере отырып, өткізгіштің электр кедергісі бірдей болғанда алюминий өткізгіштің мыспен салыстырғанда 30% - ға аз салмағы бар. Бұл сондай-ақ пайдаланылатын ток қабылдағыштар үшін алюминийді тамаша кандидат етеді. Сәйкесінше, 237 Вт / мК алюминий жылу өткізгіштік мыс 59% жылу өткізгішіне жақындайды, бұл сондай-ақ батарея зарядымен немесе разрядымен негізделген жылуды беру немесе тарату үшін батареяның тамаша бөлігі алюминий жасайды.[7-12]

Оның кең қолданылуына, сондай-ақ жаңа қолданулардың зерттеулеріне келетін болсақ, алюминийдің зиянсыз екендігі туралы пікірталастар әлі де жалғасуда. Әлі күнге дейін алюминий адам ағзасына зиянды екенін, тері арқылы енуі немесе ішке қабылдау кезінде де жоқ екенін дәлелдемелер жоқ. Литий, керісінше, ауа әсер еткен кезде литий қышқыл гидроксидімен жауап береді және ішке түскен кездеулы болып саналады. Литий ми тініне жинақталуы мүмкін екенін хабарлады, бұл көңіл-күйді тұрақтандырғыш ретінде әсер етуі мүмкін. Алайда, литий үшін регламенттердің жоқтығынан егжей-тегжейлі зерттеулер жоқ . Бұл алюминий Батарея үшін одан да қызықты материал жасайды. Алюминий немесе литийден жасалған қосылыстардың басқа да уытты қасиеттері болуы мүмкін.[7]

Батареяның белсенді материалы ретінде алюминийді пайдалануға байланысты ең үлкен проблемалардың бірі, оның оттегіге ұқсас және, демек, оттегі, су немесе басқа тотықтырғыш әсеріне ұшырайтын алюминий бетінің тотығуы болып табылады. Стандартты жағдайларды қатты оксидтің түзілу энтальпиясы бұл-1,675 кДж/моль, Fe₃O₄ темірдің тотығу реакциясына қарағанда жоғары (Li₂O үшін -599.1 кДж/моль). Осылайша, стандартты жағдайларда

алюминий бірден (<1 мс) өте жұқа біртекті және үздіксіз аморфтық қабат түзеді Al_2O_3 қалыңдығы (2-10) Нм .[9-11]

Пленка қалыңдығы су буының қатысуымен жасалады, бірақ пайда болу жылдамдығы оттегінің парциалды қысымына байланысты емес (Hatch, 1984). Бұл диэлектрикалық, сондай-ақ амфотериялық оксидті қабат кернеу кезінде сұйықтықпен жүреді және сондықтан өзін-өзі қалпына келтіруге қабілетті (Yang et al., 2018). Оксидті қабат төменгі алюминийге қатысты қысу жағдайында болады және бұзылусыз деформацияға төтеп бере алады (Vargel, 2004). Әдетте, оксидті пленка рН диапазонында тұрақты 4,0-ден 8,6-ға дейін (Deltombe and Pourbaix, 1958; Hatch, 1984).

Бір жағынан, бұл қоршаған ортаның әсеріне жоғары төзімділікті қамтамасыз етеді, мысалы, ауа, су және т. б. сияқты тотығу орталары, бұл алюминиймен тасымалдау және жұмыс істеу кезінде тиімді металл литий өңдеу және өндірістік алаңдарға жеткізу кезінде коррозияның анағұрлым айқын проблемаларымен кездеседі. Сонымен қатар, бұл алюминийді (литий-ионды) батареялар үшін ток қабылдағыш ретінде қолдануға ыңғайлы. Өте жұқа оксидті қабат электр өткізгіштігіне кедергі келтірмейді, бірақ 35 ком байланысты кедергі қосады. Туннель әсері электр өткізгіштігін іске асырады. Екінші жағынан, бұл алюминийді тұздауға кедергі жасайды. Байланыс диссоциациясы энергиясын қараңыз, бұл теріс электрод ретінде металл алюминийді пайдалану үшін проблема туғызады. Осылайша, бұл табиғи оксиді алюминийдің электрохимиялық қасиеттеріне асқын кернеулерге әсер етеді. Екінші қабат, әдетте, көрші газдармен және сұйықтықтармен реакцияның нәтижесінде оксидтік қабаттың үстінен түзіледі; металл бетіне ең жақын үздіксіз оксидтік қабат, қатты дененің бөлу шекарасында гидроксилденген пленкаға айналады.[6]

Алюминий тотықтырғыш ортадағы мінез-құлқы Пурбэ диаграммасында бірінші жақындауда визуализациялануы мүмкін. Электрохимияда Пурбе диаграммасы (ЕН)–рН потенциал диаграммасы ретінде белгілі және жақсы белгілі фазалық диаграммалардың баламасы ретінде қарастырылуы мүмкін. Ол Нернст теңдеуі бойынша есептеледі. Диаграммада мүмкін тұрақты (тепелендік) фазалары көрсетілген, мысалы, алюминий-су жүйесінде. Қозғаушы күштің болмауы немесе теріс кернеуіне байланысты алюминий тотығуға ("сезімталдық") ұшырамайтын жағдайлар бар. Алюминий коррозия болуы мүмкін, себебі бетінде тұрақты оксидті пленканың пайда болуына кедергі келтіретін кернеудің қозғаушы күші бар. Үшінші мүмкіндік ретінде алюминий тотығуға ұшырамауы мүмкін, өйткені кернеудің қозғаушы күшінің болуына қарамастан, бетінде тұрақты оксидті пленка пайда болады (бұл тотығу үшін тиімді кедергі болуы мүмкін немесе болмауы мүмкін).

Алюминий теріс электрод ретінде литиймен салыстырғанда бірқатар артықшылықтарға ие, сондай-ақ және жиынтықталатын кемшіліктерге ие. Сонымен қатар, бұл әлемде темірмен ластанбаған ең көп таралған металл, онымен суық немесе ыстық жағдайларда жұмыс істеу оңай, сондай-ақ қоршаған ортаға оңай жұмыс істейді. Сондықтан алюминий батареялары

технологиясының маркетингі литий батареялары технологиясымен салыстырғанда тиімді.[6]

2 Алюминий-ионды аккумулятор

Әдебиетте "алюминий-ионды аккумулятор" термині алюминийді түрлі жағу жүйелері үшін қолданылады. Қазіргі уақытта осы уақытқа дейін осы салада зерттеу қызметінің болмауына қатысты нақты категориялау жоқ. Қатаң айтқанда, алюминий-ионды аккумулятор-бұл әлі күнге дейін жарияланған барлық нұсқалардың жиынтығы ғана. Кравчик және т.б, "алюминий-ионды батарея" Al^{3+} иондарының бір бағыттағы ағынымен сипатталады. Келесі бөлімде біз тек осы жүйелер үшін "алюминий-ионды аккумулятор" терминімен шектейміз. Осы мәселе бойынша жарияланған әдебиетті назарға ала отырып, екінші алюминий батареясының төрт түрін және суретте схемалық түрде бейнеленген алюминий-ионды батареялардың үш құрылымын бөліп көрсетуге болады, алюминий-ионды аккумулятор энергиясының жоғары теориялық тығыздығын пайдалану үшін ($13,36 \text{ Втч/см}^3$, бұл $8,6 \text{ Втч/см}^3$ бензиніне қарағанда 1,6 есе жоғары) таза алюминийден жасалған металл теріс электродты пайдалану қажет. Осы мақсат үшін электрохимиялық тұрақтылық терезесіне қатысты тұрақты электролит талап етіледі. Қатты электролит қатты агрессивті немесе тұрақсыз сұйық электролиттердің жетіспеушілігіне байланысты көптеген мәселелерді шеше алады. Соңында, жоғары сыйымдылықты, жоғары кернеуді, демек, жоғары энергия тығыздығын қамтамасыз ететін оң электродты анықтау қажет. Оң электрод үшін де, қатты электролит үшін де ионды өткізгіштіктің маңызы зор. Жаңа материал жеткілікті иондық өткізгіштікті көрсеткенде, электрондық өткізгіштігі мұндай материалды қатты электролит электрондық оқшаулағыш ретінде немесе оң электрод электрондық өткізгіш ретінде пайдалануды шешеді. Егер, мысалы, графитпен немесе қара көміртекпен араластырса және тұзуші элементте тотығу-қалпына келтіру реакциясы болуы мүмкін, ал электр өткізгіш электр өткізгіштігін азайту үшін легірленуі мүмкін.[11]

Сондықтан зерттеудің осы ерте жағдайындағы басты міндеттердің бірі, ең алдымен, жеткілікті ионды өткізгіштігі бар, некритикалық элементтерден тұратын материалдарды анықтау болуы тиіс. Келесі бөлімде негізгі назар осы материалдарға бөлінеді.

2.1 Алюминий аккумуляторларды әзірлеу

2017 жылы Frost Sullivan компаниясының TechVision бөлімшесі бірінші рет литий батареяларынан кейінгі әлеуетті жүйелердің бірі ретінде алюминий-ионды батареяны құлақтандырды. Патенттік өтінімдерді берудің орташа әлемдік жыл сайынғы өсімі 2010 жылдан 2016 жылға дейін шамамен 29% - ды құрады. Алюминий аккумуляторларына патенттік өтінімдер тек 2013 жылы

басталды. Басты патент иесі-Қытай. Оңтүстік Корея, Солтүстік Америка және одан да көп Еуропа елдері де маңызды әрекет етуші тұлғалар болып табылады. Алайда, Еуропада зерттеу қызметі төмен деңгейде. ALION15 жобасынан басқа, батареяның бұл түрі әзірге Еуропалық комиссияның технологиялық фокусының бөлігі болып табылмайды. Осы уақытқа дейін батареяның осы технологиясына тікелей қатысатын ешқандай компания немесе стартаптар жоқ, бұл батарея әлі де өз дамуының ерте сатысында тұрғанын көрсетеді. Алюминий батареялары бойынша зерттеулер соңғы 5-10 жылда кеңірек жүргізіле бастады. Егер 2016 жылға дейін алюминий-ионды аккумуляторға қатысты 66-ға жуық ғылыми мақала жарияланса, 2017 жылы олар 5516 болды, салыстыру үшін, тек литий-ионды аккумулятор үшін 2017 жылы 8000-ға жуық мақала жарияланды. Көптеген мақалалар Қытайдан (53%) және Құрама Штаттардан (15%) жарияланса, ал барлық қалған елдер 8% төмен жарияланған. Зерттеулердің басым бөлігі ионды сұйықтықтарға және интеркалирлеуші материалдарға оң электродтарға шоғырланған, олардың кейбіреулері су жүйелерімен айналысады. "Алюминий-ионды батарея" іздеу термині 2017 жылға дейін шамамен 2200 жарияланымға әкеледі.[12]

Алғаш рет алюминий батареяларға арналған "une nouvelle қолдану" ретінде (оң электрод ретінде) гальваникалық үймедегі мырышпен (сынаппен) сұйылтылған күкірт қышқылында электролит—бастапқы элемент ретінде мәлімделді (М. Юло). Теріс электрод ретінде алюминий алғаш рет 1857 жылы Buff ұяшығында қолданылған. 1893 жылы амальгамдалған алюминий-мырыш қорытпасы оң электрод ретінде көміртекті ұяшықта теріс электрод ретінде пайдалану үшін, содан кейін алюминий немесе амальгамирленген алюминийді ауыр хлор-деполяризацияланған батареяларда пайдалану үшін ұсынылды. 1950-ші жылдары су электролиттері алюминий теріс электродымен және MnO_2 оң электродымен пайдаланылды. Бұл әр түрлі элементтерді бастапқы деп жіктеуге болады дегенмен, 1970 жылдан бастап қайталама алюминий батареяларын әзірлеу бойынша елеулі зерттеулер жүргізілді. Соңғы 30 жылда қайта зарядталатын нұсқаларға қатысты зерттеу күштері электродты материалдың ыдырауы, ұяшық разрядының төмен кернеуі, разрядты кернеу пластиналары жоқ сыйымды мінез-құлық, өздігінен зарядталудың жоғары жылдамдығы, сыйымдылықтың жылдам ыдырауы бар циклдің қызмет ету мерзімінің жеткіліксіздігі және қайта зарядтау мүмкіндігінің болмауын көрсетті. Литий-ионды батареяға қарағанда айтарлықтай жоғары қуаты бар алюминий батареясын жасау үшін Al^{3+} және бір оң электродты металл орталығы алюминий-ионды батарея сияқты арасында үш электрондың толық қайтымды тасымалдануы, сондай-ақ жоғары жұмыс кернеуі мен ұзақ циклдық қызмет ету мерзімі керек. Алайда осы уақытқа дейін бұл туралы хабарланған деректер жарияланбаған.[13]

2.2 Бастапқы алюминий батареясы

Өзінің төмен құнына, пайдалану қарапайымдылығына және қоршаған ортаға аз әсер етуіне қарамастан, су немесе Протонды жүйелер негізіндегі алюминий батареялары аккумулятордың кернеуі мен тиімділігін, сутегінің жағымсыз реакцияларын және материалдардың коррозиясын төмендететін тотықтырғыш оксидті пленканың түзілуін бәсеңдететін кемшіліктер сияқты фаталды кемшіліктерді көрсетеді. Алюминийдің салыстырмалы төмен стандартты электрод потенциалы (-1.662В) алюминий қалпына келтіру процесінде жабылуына дейін сутегінің ішкі түзілуін тудыруы мүмкін. Бұл факт Пурбэ диаграммасын көрсетеді және сайып келгенде мұндай жүйелердің ірі масштабта жүруіне кедергі болады.[11-13]

Қорғаныш қабаты химиялық жолмен электролиттің рН мәнін бейтараптыдан өзгерту жолымен, концентрацияланған сілтілі немесе қышқыл ерітінділер сияқты қуатты коррозиялық агенттерді қосу жолымен жойылуы мүмкін. Содан кейін электродты потенциал өзінің термодинамикалық рұқсат етілген мәніне дейін қалпына келтіріледі. Сонымен қатар, бұл үйкеліс коррозиясының жылдамдығына әкеледі, және батареяның сақталу мерзімін шектейді. Осылайша, электролиттің жоғалуын болдырмау үшін коррозия ингибиторларын қосу қажет. Массивацияланбаған металл алюминийдің теріс қалпына келтіру әлеуеті сутегінің тұрақты (паразиттік) бөлінуін тудырады.

Таза металл алюминий негізіндегі қайталама алюминий-ионды батареяны теріс электрод және су электролиті ретінде жүзеге асырыру мүмкін емес, өйткені алюминийдің шөгуі тек су тұрақтылығы аймағынан тыс жерде орналасқан әлеуетте болады. Электролит ыдырайды және иондарды тасымалдау бұзылады. Бастапқы (су) алюминий батареялары жиынтықталады. Теориялық үлестік энергия 1090 Вт / кг-ға дейін есептеледі, ал нақты жүйелер 200 Вт/кг-ға дейін жетеді. Екі мәндер таза алюминийдің теориялық меншікті энергиясынан айтарлықтай төмен. Мұндай батареялар теңіз секторында электролиттерді беру және араластырудың күрделі жүйесін пайдалана отырып қолданылады.[14]

Алюминий электродына тән су электролиттерінде сутегінің пайда болуына байланысты, металл алюминий пайдаланылмайтын батареяның басқа құрылымы қажет. TiO_2 теріс электрод ретінде пайдаланылатын конструкцияны ұсынады, (мыс-гексацианоферрат) оң электрод ретінде және суда ерітілген $AlCl_3$ және KCl тұратын су электролиті. Авторлар Al^{3+} мобильді түрі болып табылады деген қорытындыға келді. Разряд кернеуі 1,5В құрайды, ал үлестік энергия 300 Вт/кг үлес қуаты кезінде 15 Втч / кг құрайды, ал энергия тиімділігі 1750 циклден астам 70% - дан жоғары болып қалады. Мұндай ұяшықтың конструкциясы металл алюминийден басқа, басқа материалдардан тұратын теріс электродты қолданатындықтан, энергияның жалпы қол жетімді тығыздығы шектеулі.[15-16]

2.3 Теріс электрод және ток түсіргіштер

Алюминий-ионды батареяның әлеуетін толық пайдалану үшін теріс электрод таза алюминийден тұруы керек. Алайда, алюминийдің бетіндегі қорғаныс оксиді қабаты батареяның жұмысына теріс әсер етуі мүмкін. Бұл электродтың қайтымды потенциалына қол жеткізілмеуіне және электродтың активтенуі кідіріспен жүруіне тордың өзінің максималды жұмыс кернеуіне жеткенге дейін алып келеді.

Электрод потенциалының кез келген ұлғаюы сұйық электролиттерде жылдам еритін коррозиямен бірге жүреді-алюминий электродты материалды 100% кәдеге жаратуға, сондай-ақ сутектің бөлінуіне және сақтаудың нашар мерзіміне әкелетін паразиттік коррозиялық реакцияға ұшырайды.

Бұл сұйық электролиттері бар алюминий-металл батареяларға да қатысты. Сұйық электролитке қоспалар, сондай-ақ басқа тотықты қабаттардың шөгуі алюминий-металл электродтың паразиттік коррозиясын айтарлықтай азайту үшін жасалды. Кейбір топтар кристалды алюминий дендрит өсуін шектеу және күшті беттік коррозия сияқты оксидті пленканың артықшылықтары туралы хабарлайды, бұл алюминий батареяның циклдік тұрақтылығын жақсартады. Арнайы әзірленген алюминий қорытпаларымен оксид қабатының күйін өзгерту алюминий-ауа батареялары үшін кең зерттелген. Ga, In, Sn, Zn, Mg, Ca, Pb, Hg, Mn, Tl сияқты элементтермен қорытылған жоғары таза металдар негізіндегі алюминий қорытпалары зерттелді. Таза алюминийдің коррозиялық процестерінен басқа, бірқатар алюминий қорытпаларының электрохимиялық әрекеті белгілі бір металдармен легіріленген күйзелісті жақсарта алатындығын көрсетеді.[14-17]

Сулы электролиттері бар алюминий-ионды аккумуляторлар үшін Zn, Cd, Mg немесе Ba аз мөлшерін теріс электродқа қосу электрод потенциалын (0,1-0,3) V-қа көбейтеді, ал Ga, Hg, Sn немесе In қосқанда электрод потенциалын (0.3-0.9) V.-ге арттырады (2015) Al, Al (001), Al (110) және Al (111) поликристалды монокристалдарының электрохимиялық қасиеттері мен батарея сипаттамаларын зерттелді. Зерттеу көрсеткендей, Al (001) монокристалдар коррозия деңгейінің төмендігін және беттік энергияның төмен болуына байланысты сыйымдылықтың жоғары тығыздығын көрсетті.

Балқытылған тұздар немесе ионды сұйықтықтар сияқты басқа да сусыз орталар алюминий үстіңгі оксидті пленка құрмайтын баламалы электролитті қамтамасыз етеді және электролиттен сәтті түрде электрлік тұндыруы мүмкін. Алайда, иондық сұйықтықтарды пайдаланудағы негізгі кедергі - бұл хлоралуминатты ионды сұйықтықтарда жұмыс істей алатын, тотығатын тұрақты, қымбат емес коллекторлардың болмауы. Ван осы мақсатта сенімді материал ретінде титан нитридін пайдалануды елестетіңіз. Иілгіш ток қабылдағыштарын тот баспайтын болаттан немесе икемді полиимидті

субстраттардан қалайы арқылы, арзан, тез, кең таралған әдіспен, мысалы магнетронды шашыратумен жасауға болады.

Бұл ток коллекторларын сулы емес алюминий-хлориді-графитті батареяларда пайдалану кезінде 2,5 В дейінгі кернеулер кезінде тұрақты катодты жұмыс байқалады ($Al_3 + / Al$ -ге қарағанда). Сонымен қатар, бұл батареялардың 99,5% жоғары кулондық тиімділігі, 4500 Вт/кг меншікті қуаты және 500 циклден кем емес циклдық тиімділігі бар.[17]

Егер қатты электролиттер пайда болса, онда мұндай материалдың үстіне алюминий электродының интерфейсі үлкен мәнге ие. Алюминий электрод фольгасының оксидті беткі қабаты қатты электролитпен қосылғанға дейін жойылуы мүмкін. Балама ретінде алюминий тұндыру үшін бу фазасынан физикалық тұндыру әдісін пайдалануға болады немесе Schnell жұмысында талқыланғандай, қатты электролитті сұйылтылған алюминиймен инфильтрлеу.[18]

2.4 Электролит

Электролит-иондарға диссоциация салдарынан электр тогын жүргізетін зат, бұл ерітінділер мен балқымаларда немесе қатты электролиттердің кристалды торларында иондардың қозғалысы. Электролиттердің мысалдары қышқылдар, тұздар және негіздер және кейбір кристалдар (мысалы, күміс иодиді, цирконий диоксиді). Электролиттер-екінші текті өткізгіштер, электр өткізгіштігі оң немесе теріс зарядталған иондардың қозғалуымен байланысты заттар.

Иондарға электролит ерітіндісінде немесе балқымасында молекулалардың ыдырау процесі электролиттік диссоциация деп аталады. Электролитте бір мезгілде молекуладағы иондардың ассоциацияның процестері өтеді. Өзгермеген сыртқы жағдайларда (температура, концентрация және т.б.) ыдыраулар мен ассоциациялар арасындағы динамикалық тепе-теңдік белгіленеді. Сондықтан электролиттерде зат молекулаларының белгілі бір үлесі диссоциацияланды. Электролиттік диссоциацияның сандық сипаттамасы үшін диссоциация дәрежесі ұғымы енгізілді.

Электролиттер химиялық ток көздерінің маңызды бөлігі болып табылады: гальваникалық элементтер мен аккумуляторлар. Электролит электродтармен тотығу және қалпына келтірудің химиялық реакцияларына қатысады, соның арқасында ЭҚК пайда болады. Ток көздерінде электролит сұйық күйде (әдетте бұл су ерітіндісі) немесе гель жағдайына дейін қоюланған күйде болуы мүмкін.[16-19]

Алюминий-ионды батареялардағы қолайлы сұйық электролит Al_2O_3 пассивті қабатын ерітуге арналған корродент ретінде, сондай-ақ батареяның басқа компоненттері үшін коррозия ингибиторы ретінде қызмет етуі тиіс. Су жүйелері нашар циклдылықтан, электролиттің ыдырауынан және сутегінің бөлінуінен зардап шегеді, оларды тек тазартылмаған металдан электрод арқылы еңсеруге болады. Органикалық еріткіштерде ерітілген Органикалық емес

сияқты сусыз электролиттер өте оңай тұтанады және тиімді Ионды сұйық қазіргі уақытта көбінесе пайдаланылатын электролиттер $AlCl_3$ органикалық тұздармен белгілі бір қатынаста араластыру жолымен синтезделеді, мысалы 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид (BMIC), 1-этил-3-метилимидазолий хлорид (EMIC) немесе басқа да несепнәр немесе NaCl сияқты органикалық емес тұздар. Олар алюминийді бөлме температурасында жабады, электродтардың тотығуын, сутегінің бөлінуін және электролиттің кебуін болдырмайды.

Олар ауаға және ылғалға сезімталдығы, сондай-ақ батареяның басқа компоненттерінің (ток қабылдағыштар мен корпусардың) коррозиясына байланысты проблемалар тудырады. $AlCl_3$ және EMIC комбинациясы әдебиетте жиі қолданылатын электролит болып табылады, бұл зерттеудің 67% құрайды. Басқа комбинация, $AlCl_3$ және BMIC, 10% жағдайда пайдаланылады. Сонымен қатар, балқытылған тұздардың жаңа және қымбат емес жүйелері, мысалы, $AlCl_3$ несепнәрмен немесе NaCl-мен толықтырылған жүйесімен, алюминий батареяларының жарияланған жүйесінің 8% құрайтын жүйелер де сыналды. Поливинилиден дифториді (PVDF) сияқты полимерлі байланыстырғыштар хлоралинат негізіндегі иондық сұйықтықтармен үйлесімсіз болып шыққанын атап өткен жөн. Сонымен қатар, осы шектердің электрохимиялық терезесі оң электродтың шығу кернеуін шектейді ($\leq 2,4$ В). Құрамында $AlCl_3$ бар имидазол негізіндегі иондық сұйықтықтар қымбат, коррозиялық, сезімтал және электрохимиялық терезесі төмен болғандықтан, олар коммерциялық қолданудан әлі де алыс.[19]

Бейорганикалық қатты электролиттер, керісінше, барлық осы проблемалардан зардап шекпейді және қауіпсіздігі мен арзан шығындарын көрсетеді. Сонымен қатар, олар әдетте электрохимиялық терезелердің жоғарылауына байланысты олардың тұрақтылығы мен энергия тығыздығына байланысты екі циклдың қызмет ету мерзімін арттыруға уәде береді. Екі аспектісі де жоғары кернеулі электродтарды немесе сыйымдылықтарды неғұрлым икемді таңдауға мүмкіндік береді. Техникалық жағынан тағы бір артықшылық-аккумуляторды құрастыру кезінде электролитпен толтырудың қиын кезеңін орындау қажеттілігін жоюға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, батареяның жеңілдетілген конструкцияларын жасауға болады: ұяшықтар әйнектері болған жағдайда барлық батареялар сұйық электролиттермен пайдалану үшін қажет болған сияқты жеке контейнерлерді біріктірмей, бір контейнерде орнатылуы мүмкін. Толық артықшылықтар, сондай-ақ кемшіліктер табуға болады. Жақында әлеуетті алюминий-өткізгіш гибриді полиэтилен оксидті қатты электролит туралы хабарланған. Нанометрлік SiO_2 және 1-этил-3-метилимидазолий бисфторсульфонил иондық сұйықтық ПЭО пластификациялау және осы материалдың иондық өткізгіштігін жақсарту үшін қолданылған. Иондық өткізгіштігі 0,96 МС/см бөлме температурасында қол жеткізілуі мүмкін және 3 В электрохимиялық терезесі байқалады (Al_{3+} / Al қарсы. Алайда, ПЭО негізінде мұндай электролиттік жүйелерде алюминийді тұндыру және еріту анықталған жоқ, себебі $Al_2Cl_7^-$ түрлерімен ПЭО-да

эфирлік топтың координациясы электрохимиялық белсенділікті төмендетеді.[20]

Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Cu^+ , Mg^{2+} және O_2^- сияқты қатты және қос зарядталған иондар үшін әртүрлі қатты электролиттер белгілі. Al_3^+ үшін олардың болуы екі талай. Әр түрлі зерттеу топтары үштік немесе тіпті тетравалентті иондарды жүргізуге қабілетті қосылыстарды синтездеді деп мәлімдеді. 3-ші типті қосылысы ($X = \text{Sc}, \text{Al}, \text{In}, \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Er}$ және $V = \text{Mo}, \text{W}$) X_3^+ орнына анионды (басымдықта O_2^-) өткізгіштігін көрсету үшін теориялық және эксперименттік зерттеулермен дәлелденді. Екінші жағынан, 1980 жылдардағы Фаррингтон тобы атап өткендей, β'' -глинозем жалпы формуламен $(\text{Al}_{11} - y\text{MgyO}_{16}) (\text{Na}_1 + x + y\text{O} (1 + x) / 2)$ шын мәнінде, Gd_3^+ сияқты ерекше үштектес иондарды жүргізуге қабілетті екендігінің сенімді дәлелдері бар.

Жалпы формуламен $\text{AxMy} (\text{PO}_4)_3$ сипаттайтын, сілтілі металл ионы (Na , Li) және өтпелі металдар M -мен сипатталатын NaSICON A^+ ионы үшін жоғары иондық қозғалғыштығымен сипатталады. Zr^{4+} -ты аз бес валентті Nb_5 және ауыстыру торларды кішірейту мүмкін. Сонымен қатар, Zr^{4+} -ке қарағанда Nb_5 + валенттіліктің жоғарырақ күйі Al_3^+ катиондары мен O_2^- аниондары арасындағы электростатикалық әрекеттесудің тиімді төмендеуіне әкеледі деп саналады. Бұл топ бір фазалы $\text{NaSICON} (\text{Al}_x\text{Zr}_{1-x})_4 / (4x) \text{Nb} (\text{PO}_4)_3$ -ті $x \leq 0,2$ үшін, ең жоғары өткізгіштік $(\text{Al}_{0,2}\text{Zr}_{0,8})_{20} / 19\text{Nb} (\text{PO}_4)_3$ үшін $0,45 \text{ MC} / \text{см-мен } 600^\circ \text{C}$ температурада синтездеді деп мәлімдеді (Nestler et al., 2019a). Үшвалентті иондардың өткізгіштігі зерттелді. Алайда, екінші топ бұл нәтижелерді әлі тексерген жоқ. Жақында материал синтезделді, алайда F^- легирлеу ионды өткізгіштікті 500°C кезінде $1,53 \text{ MC/см}$ дейін арттыру, ал иондарды тасымалдау санын $(300-700)^\circ \text{C}$ кезінде $0,99$ жоғары болу керек еді (Wang et al., 2018A). Бұдан басқа, Al_3^+ иондар шеврелдік фазасында интеркалирленетіні, алюминийдің айтарлықтай қозғалғыштығы бар иондық өткізгіштердің бар екенін дәлелдейді, кулондардың негізгі тормен күтілетін күшті өзара әрекеттесуіне қарамастан, сол тордың құрылымындағы ди- немесе моновалентті иондарға қарағанда жоғарырақ көші-қон кедергілерін өрістендіру керек және Al_3^+ поляризациясының төмендіту керек.[19-21]

Осылайша, моновалентті иондармен салыстырғанда қолайлы құрылымдарды табу қиынырақ. Бұл жорамал байланыстың диссоциациялану энергиясын салыстыру арқылы айқындалады. Алюминийдің үшвалентті ионының жоғары зарядының төмен электр төзімділігі мен жоғары зарядының салдарынан жоғарыэлектронегативті емес металлдармен және, мүмкін болатын (противоаниондармен) диссоциацияның өте жоғары энергиясын көрсетеді. Бұл энергия әсіресе галогендер ($502-675 \text{ кДж/моль}$) және оттегі ($502 \text{ кДж} / \text{моль}$) үшін байқалады. Ең төмен байланыс энергиясын V топ элементтері үшін табуға болады, мысалы фосфор (217 кДж/моль) және мышьяк (203 кДж/моль). Ең жақсы жағдайда, үшінші элементтер (құрылымдағы басқа катиондар) алюминийге қарағанда, қарсы аниондармен байланыстың жоғары энергиясын көрсетуі тиіс және алюминийдің қарсы аниондармен байланыс энергиясы тіпті абсолютті ауқымда төмен болуы тиіс. Алюминий қоршаған ортаға аз әсер етеді,

соғұрлым жақсы. Екінші жағынан, кейбір оксидті интеркаляциялық материалдар мен қатты электролиттер белгілі кальций, магний және литий диссоциацияның жоғары энергиясын (383-341 кДж/моль) көрсетеді, бұл сондай-ақ осы бағыттағы зерттеулерді ынталандырады.[21]

Жылдам иондар көлігінің химиялық және кристаллографиялық аспектілері жоғары валентті иондарға, оның ішінде Al_3^+ баса назар аударатырып кеңінен талқыланды және жалпыланды. Құланның өзара әрекеттесуін торда иондармен скрининг жасау ерекше маңызды шарт болып табылады, бұл қарастырылып отырған жылжымалы ионның белгісімен бірдей. Алюминий үшін, мысалы, сәйкес материалдарға W_6^+ , Mo_6^+ , Mn_4^+ , P_5^+ немесе Si_4^+ қосу арқылы қол жеткізуге болады. Сонымен қатар, қосылыста таза заряды аз басқа иондардың болуы көші-қон ықтималдығы жоғары болғандықтан сыни тұрғыдан зерттелуі керек. Осылайша, алюминий өткізгіштерінде кем дегенде өтпелі металды немесе басқа жоғары валентті оң иондары бар үштік қосылыстар болуы керек сияқты. Кристаллды материалдар үшін жоғары симметриялы материалдарға артықшылық берілуі керек, өйткені олар үш өлшемді жолдарды, сондай-ақ анионды үйлестіру мен тораптың энергиясы ұқсас учаскелерді қамтуы мүмкін каналдарды тудырады. Жалпы алғанда, жылдам иондарды тасымалдауда күкірт қосылыстарына артықшылық беріледі, өйткені күкірт көп поляризацияланатын және оттегі көп, демек алюминиймен электростатикалық әрекеттесуді азайтады. Сульфидтердің оң электродтар ретінде перспективалы болып көрінгеніне қарамастан, сульфидтердің негізіндегі қатты электролиттер жалпы алғанда электрохимиялық терезенің едәуір аз болуы және ауада тұрақсыз, ылғалға сезімтал болуы және көрші материалдармен реакцияға түсуі мүмкін. Al_3^+ өткізгіштігі үшін қатты электролиттер жетіспейтіндіктен, төменде осындай материалдарды іздеу тәсілі, сондай-ақ олардың нәтижелері көрсетілген.

Литий толық қатты күйдегі батареялармен бәсекелес болу үшін кең температуралық диапазонда 0,1 мс/см-ден жоғары иондық өткізгіштік қажет. Осылайша, қатты денелерде Al_3^+ үшін салыстырмалы жоғары қозғалыстар болуы мүмкін бе деген сұраққа, ең дұрысы интеркалдаушы электродтардың материалдарын талдау арқылы шешуге болады. Керісінше, жаңа электрод материалдарын ашу, әрине, жаңа электролиттерді сәйкестендіруді тездетуі мүмкін.[22]

2.5 Анод құрылымы

Анод-қарапайым ток поляризацияланған электр құрылғысына кіретін электрод. Бұл катодпен контрастирлейді, электрод, ол арқылы қалыпты ток электр құрылғысы шығады. Жалпы мнемоникалық "құрылғыдағы анодтық ток" үшін оксид болып табылады. Тізбектегі қарапайым токтың бағыты (оң зарядтардың ағыны) электрондық ағынның бағытына қарама-қарсы, сондықтан (теріс зарядталған) электрондар анодтан сыртқы тізбекке ағады. Гальваникалық элементте анод-Тотығу реакциясы болатын электрод.

Анод, сондай-ақ артық оң зарядты сым немесе пластина. Демек, аниондар анодқа қарай қозғалуға тырысады.

Анод және катод терминдері электрод кернеуінің полярлығы айқындалмаған, бірақ электрод арқылы ток бағыты. Анод-қарапайым ток (оң заряд) құрылғыға сыртқы тізбектен түсетін электрод, ал катод-қарапайым ток құрылғыдан өтетін электрод. Егер электродтар арқылы ток бағытын өзгертсе, мысалы, аккумуляторлық батареяда, ол зарядталғанда, электродтардың аты-жөні анод және катод ретінде қалпына келтіріледі.

Шартты ток - тек қана заряд тасығыштардың бағытына ғана емес, электр зарядының тасымалдаушыларына да байланысты. Құрылғының сыртынан токтар, әдетте, металл өткізгіштегі электрондардың көмегімен жүзеге асырылады. Электрондар теріс зарядқа ие болғандықтан, электрондар ағынының бағыты әдеттегі ток бағытына қарама-қарсы. Демек, электрондар құрылғыны анод арқылы тастап, құрылғыға катод арқылы кіруге болады.

Анод пен катодты анықтау диод және вакуумдық түтікшелер сияқты электр құрылғылары үшін аздап ерекшеленеді, онда электрод атау тіркелген және зарядтың (токтың) нақты шығынына байланысты емес. Бұл құрылғылар әдетте бір бағытта айтарлықтай ток береді, бірақ басқа бағытта аз ток елемейді. Сондықтан электродтар осы токтың алға бағыты негізінде аталады. Диодта ток келіп түсетін анод терминалы және катод диод тікелей бағытта жылжыған кезде ток шығатын терминал болып табылады. Электродтардың атаулары кері ток құрылғы арқылы өтетін жағдайларда өзгертілмейді. Осыған ұқсас, вакуумдық түтікшеде бір ғана электрод көшірілген түтікшеде оны жіптің көмегімен қыздыру есебінен электроны жіберуі мүмкін, сондықтан электрондар қыздырылған электрод арқылы сыртқы тізбектен құрылғы ғана кіре алады. Сондықтан бұл электрод үнемі катод және электрод деп аталады, ол арқылы түтіктен шығу электроны анод деп аталады.

Анодқа кернеудің полярлығы ассоциацияланған катодқа қатысты құрылғының түріне және оның жұмыс режиміне байланысты өзгереді. Келесі мысалдар, анод қуат беретін құрылғыда теріс және қуаттылықты тұтынатын құрылғыда оң нәтиже береді:

Түсіру батареясында немесе гальваникалық элементте (оң жақ диаграмма), анод теріс полюс болып табылады, себебі бұл қалыпты ток "құрылғыда" (яғни батарея жасушалары) ағады. Бұл ішкі ток сыртқа қозғалатын электрондармен сырттан тасымалданады, бір бағытта өтетін теріс заряд электр қуатына қарама-қарсы бағытта өтетін оң зарядқа баламалы.

Батарея, немесе электролиттік ұяшықта зарядтау, анод сыртқы генератордан ток алатын оң қорытынды. Зарядтау арқылы Ток разряд кезінде ток бағытына қарама-қарсы аккумулятор; басқаша айтқанда, батарея зарядталғанда катод болған электрод анодқа айналады.

Диодта, анод-бұл оң полюс, онда ток құрылғыға ағып жатқан стрелка символы (үшбұрыштың жазық жағы). Ескертпе диодтар үшін атау электроды әрқашан тікелей ток бағытына негізделген (бұл ток "ең оңай" ағатын көрсеткі),

тіпті тұрақты немесе күн батареялары сияқты, қызығушылық тогы кері ток болып табылады.

Электрохимияда , онда тотығу орын алатын және электролиттік ұяшықтағы оң полярлы байланыс болып табылатын анод . Анодта аниондар (теріс иондар) химиялық реакцияға түсу үшін электрлік әлеуетке мәжбүр және электрондарды (тотығу) бөліп алады , содан кейін жоғары және басқару тізбегінде ағып кетеді. Мнемоника: LEO Red Cat (электрондардың жоғалуы тотығу болып табылады, қалпына келтіру катодта жүреді), немесе ANOX Red Cat (анод тотығу, Катод қысқарту), немесе май RIG (тотығу Loss, азайту электрондардың күшейту болып табылады),немесе LEO лев ger дейді (электрондардың жоғалуы тотығу болып табылады, электрондарды алу азайту болып табылады).

Бұл процесс металлургиялық өңдеуде кеңінен қолданылады. Мысалы, мысты тазарту кезінде, мыс анодтар, жоғары таза (99,99%) катодтарды ала отырып, тиісті ерітіндіде электролиз (мысалы, күкірт қышқылы) болатын пештерден алынған аралық өнім. Осы әдісті пайдалана отырып алынған мыс катодтары электролиттік мыс ретінде сипатталған.[23]

Электрод, одан электрондар схеманың сыртқы бөлігіне бағыт бойынша ағатын теріс электрод. Анодтан өтетін ішкі оң зарядталған катиондар, тіпті егер ол теріс болса да, оларды тарту үшін күтуге болады, бұл электролит ерітіндісіне қатысты электрод әлеуетіне байланысты анод және катод металл, электролит жүйелер үшін әртүрлі болуы мүмкін, бірақ, тізбектегі торға қатысты сыртқы электрондар теріс байланыс арқылы ығыстырылады, және осылайша потенциалдар кернеуі бойынша тізбек арқылы күтуге болады. Ескерту: гальваникалық элементте электролизерде не болып жатқандығына қарағанда аниондар анодқа ағады емес, ішкі ток одан құятын катиондарға толығымен келеді.

Құрама Штаттарда, көптеген батареяларды өндірушілер оң электродты анод ретінде, атап айтқанда, олардың техникалық әдебиетінде деп санайды. Техникалық дұрыс болмаса да, бұл электрод қайталама (немесе қайта зарядталатын) жасушаларда анод болып табылатын мәселені шешпейді. Дәстүрлі анықтауды пайдалана отырып, анодты ажыратқыштар зарядтау және разрядтау циклдерінің арасында аяқталады.

Электрохимиялық процестерден басқа, оң электродтар техникалық-экономикалық талаптарға сәйкес болу үшін арнайы қасиеттерге ие болуы тиіс. Мұнда тотықты материалдар энергиясы тығыздығының жоғарғы шегі (Sanera et al., 2016). BatPac моделін пайдалана отырып, Алюминий Батарея үшін оң электрод SA тығыздығы болуы тиіс, 4 г/см^3 ажыратылған тізбектің кернеуі (OCV) шамамен 2,5 В немесе тығыздық, мысалы, Құрама Штаттардың алдыңғы қатарлы батареялары консорциумының .

Әдебиетті зерттей отырып, қайталама алюминий батареялары үшін Al^{3+} электрохимиялық интеркаляция арқылы жұмыс істейтін оң электродтық материалдар туралы хабарламалар аз болды, бірақ соңғы екі жылда олар үнемі өседі (Muldoon et al., 2014; Nestler et al., 2019a). Шынында да, барлық

ұсынылған қосылыстар литий, натрий немесе магний-ионды аккумуляторлар зерттеулерінде белгілі және олардың кейбіреулері Al_3+ кері интеркаляциясын анықтайды. Al_3+ интеркаляциясының ең күшті белгілері- TiS_2 , MO_6S_8 (сурет. 7), V_2O_5 , графит, пруссиялық көк және марганец оксидтерінің әртүрлі аналогтары (Nestler et al., 2019a). Металл галогенидтер (Hg_2Cl_2 , $AgBr$, $NiCl_2$, CuF_2 және $FeCl_3$) Al_3+ (Nestler et al., 2019a). Олардың кейбіреулері магний батареялары үшін оң электродтар ретінде ұсынылды. Өкінішке орай, осы электродтар бар алюминий батареялары олардың магниттік аналогтарымен салыстырғанда төмен OCV зардап шегеді (Muldoon et al., 2014). Алюминий аналогы болған жағдайда, электродтың меншікті сыйымдылығы магнийге ұқсас болған жағдайда, жұмыс әлеуеті 0,5 в .

АҚШ-тың Ок-Ридж ұлттық зертханасы 2010 жылы АИБ-дың жоғары энергиясы туралы жариялады. Механизм литий-ионды аккумуляторлар тұжырымдамасына ұқсас, бұл топ $l-Mn_2O_4$ шпинельді фазасы ретінде катод Al_3+ в иондарын қабылдауға қабілетті. Электролит $AlCl_3-MEICl$ қышқылы (2 : 1 моль арақатынасы). Мүқият пысықталған эксперименталды деректер жоқ, жұмыс $AlMn_2O_4$ $l-Mn_2O_4$ Al_3+ кезінде $AlMn_2O_4$ айналады деген қорытынды жасалды. $Al-Mn_2O_4$ ұяшығының сыйымдылығы мен кернеуі 400 mAhG1 және 2,65В. Кейінірек, V_2O_5 АИБ өнімділігі туралы, нано катод және қышқыл $AlCl_3-MEICl$ электролит $al-V_2O_5$ терең ұяшығы бар, тұрақты электрохимиялық тұрақтылығы бар дәлелдемелері , сондай-ақ ұяшығы 305 бит сыйымдылығын көрсетеді. Катодты және анодты тотығу-қалпына келтіру шындары, тиісінше, 0,45 В және 0,95 в. Сондай-ақ үш электронмен ұсынылған реакция ауыстыру, Ион Al_3+ интеркаляциялайды. Бұдан бұрын Al_3+ - деинтеркаляция иондарын интеркаляциялау мүмкіндігі қарастырылды.

$Al-Mn_2O_4$ және $Al-V_2O_5$ жасушаларының таралуы бүкіл әлем бойынша іске қосу үшін керемет мән. Қоршаған ортаның температурасын іздеуге академиялық қызығушылық, Al_3+ Ван иондарын интеркаляциялау мүмкіндігі туралы хабарланады сондай-ақ, V_2 нанотүтікшелерінде деинтеркаляция болмауы және $Al-VO_2$ торы 100 цикл бойы ұзақ тұрақтылыққа төтеп берді. Бастапқы разряд сыйымдылығы 165 мА ч г 1 кулонды зарядпен КПД 80% ток тығыздығы 50 мА г⁻¹ және бұл да жоғары ток тығыздығы жеткізумен 200 мА г 1 100-ші циклда 70 мА с г⁻¹ зарядталды. Есептеу, моделдеу Al_3+ екі иондарын мольге енгізуді көрсетеді және VO_2 Кристалл деформациялар жоқ, сондықтан теориялық қуаты 485 мА С.г 1.[33] Al кері тұндыру үшін, терең қиындықтар бар. $AlCl_3$ - $bmicl$ бензилсульфоксид, физика-химиялық көрсеткіштерін әлі де зерттеу және түсіну керек. Инициал қуаты 239 мА с г 1, 86.5 мА с г⁻¹, және 46.мА с г⁻¹, тиісінше $Al-V_2O_5(Ni)$, $Al-V_2O_5(PTFE)$ және Al үшін ток тығыздығы 44,2 мА с г⁻¹ кезінде V_2O_5 (PVDF) ұяшықтары Ni -да V_2O_5 нанобөлшектерінің тікелей өсуі туралы қорытынды жасалды. Олар Контакт кедергісін азайтады және күшейтеді. Бастапқы материалдан алынған гальваностатикалық циклдық, тот баспайтын болаттан жасалған катод ұяшық туралы ерте, электрохимиялық $Al-V_2O_5$ жасушаларының белсенділігі компоненттердің қайтымды коррозиялық реакциялары $AlCl_3-MEICl$ тот

баспайтын болат ток қабылдағыш V_2O_5 деинтеркаляция процестері анықталды.[24]

3 Тәжірибиелік бөлім

3.1 Электродитті дайындау

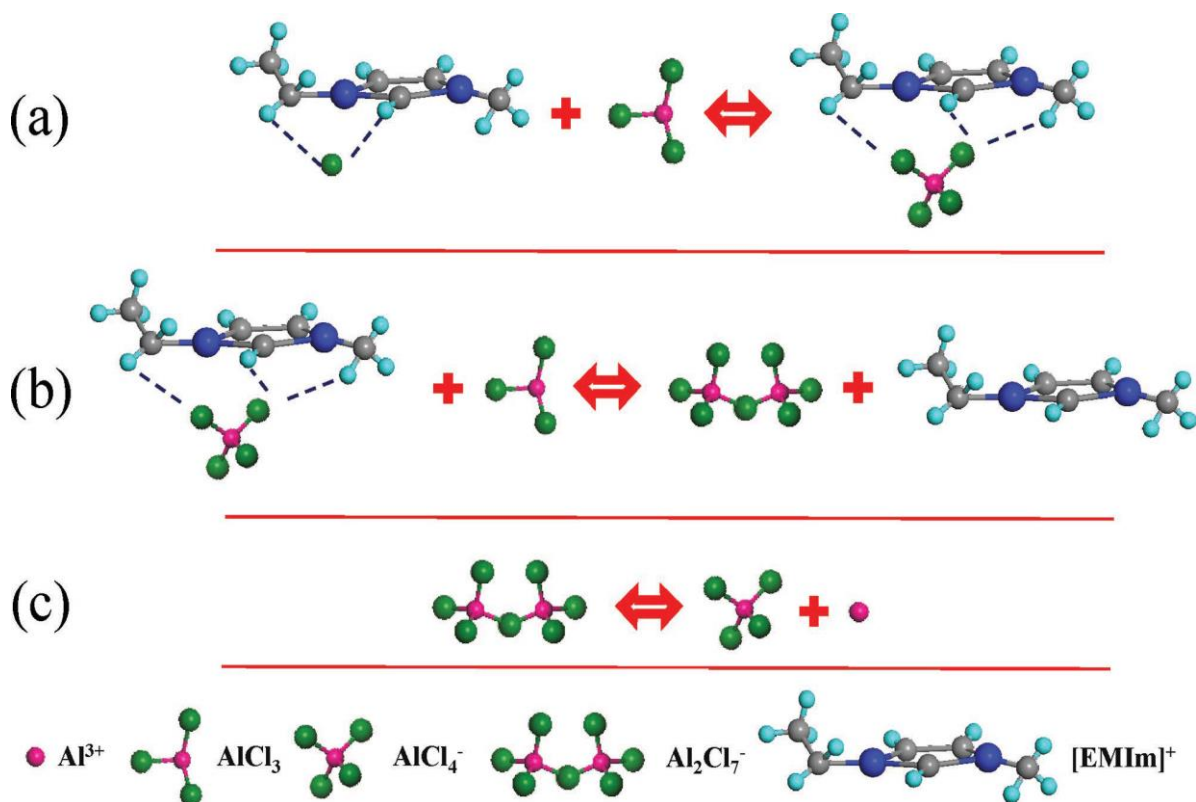
Барлық химиялық заттар құрғақ аргон атмосферасында бардақта жасалды. Екі қышқыл ионды сұйықтықтар $AlCl_3$ - $[EMIm]Cl$ молярлық қатынасы (яғни 1,5: 1 және 2 : 1 $AlCl_3$ -тің $[EMIm]Cl$ -ге $AlCl_3$ (сусыз ұнтақ, 99,99%,Aldrich) және $[EMIM]Cl$ (N 99%, Aldrich) мензурканы пайдалана отырып, магниттік араластыру өзектердің пайдалану арқылы баяу қосылған. $AlCl_3$ және $[EMIM]Cl$ арасында болатын жоғары экзотермиялық реакция дайындау кезінде, жеңіл ақ түгін байқалады. Реакция жылдамдығын бақылау және электродиттердің ыдырауын болдырмау үшін, мұқияттылық қажет. Біздің зерттеуге, ионды сұйықтықтар $AlCl_3$ – $[EMIm]Cl$ өткізгіштіктерін өлшеу, екі платина пластинасы арқылы айнымалы ток импедансы әдісімен жасалды. Әрбір платина пластина пішіні $1,0 \times 1,0$ см, ал олардың арасындағы қашықтық 1,2 см. Торлардың константасы 0,01, 0,1 және 1,0 моль / л KCl ерітіндісінде анықталды. Импедансты өлшеу Принстон арқылы аргон толтырылған бардақта орындалды, және ион газ сұйықтығының температурасы 30-дан 150 °C аралығында, айналмалы силикон май қыздыру арқылы бақыланды, қыздырғыш ванна Thermo Haake DC50 және екі қабатты электрохимиялық ұяшық арасында орналасты.

Электрохимиялық эксперименттер

Электрохимиялық эксперименттер, оның ішінде циклдық вольтамперометрлер және хроноамперометрия, аргонда толтырылған қолғапты жәшік ішінде, үш электродтық электрохимиялық элемент және Потенциостат / Гальваностат 273A моделі арқылы жүргізілді. Электродит 2 : 1 $AlCl_3$ – $[EMIm]Cl$ ионды сұйықтық және электродит температурасы 60 °C температурада силикон майының көмегімен бақыланды. Электродтар вольфрам (99,95%, Гудфеллоу) және алюминий (99,999%, Goodfellow), диаметрі 5 мм өзек ретінде жасалды. Қарсы электродта спираль жоғары сапалы тазарту алюминий (99,999%, Альфа Aesar) жасалған. Электрод, электродитпен әсерлесу үшін Al -сымнан 1-ден 2 мм-ге дейін шағын пластикалық түтіктің ішінде жабылған таза алюминий сым болып табылады. Омдық құлдырауды төмендету үшін эталондық және қарсы электродтар тікелей электродиттерге суға батырылды. Салыстыру үшін, жұмыс электродының беті мен Al ұшы арасындағы қашықтық 1 және 1,5 мм арасында бақыланады.

Жұмыс электродтары зімпара қағаздан жасалған ұсақ сұрыптармен жылтыратылған, одан кейін 5,0, 1,0, 0,3 және 0,05 мкм глинозем су суспензиясы арқылы жүйелі түрде жылтырату керек. Олар содан кейін 5 минут бойы

толығымен ультрадыбыстық ваннада тазартылды және Kimwipes-таза қағаз майлықтарының көмегімен кептіреді. Содан кейін электродтар тез арада пайдалану үшін бардаққа көшіріледі. Алайда, Al жұмыс электродтары, сондай-ақ Al эталоны және электродтар есептеуіштері қосымша 25% (көлемі бойынша) SO_4 (98%), 70% H_3PO_4 (85%) және 5% HNO_3 (52,5%) қоспаларына бөлме температурасында 10-15 мин ішінде қалған оксиді жою үшін ерітіледі. Әр эксперимент үшін жұмыс және эталондық электродтар арасындағы ерітіндінің компенсацияланбаған кедергісі Принстонды қолдану арқылы, айнымалы ток импедансы әдісімен анықталады. Қолданбалы зерттеулер 273А Потенциостат / Гальваностат және 398 электрохимиялық импедансқа арналған бағдарламаларға қамтамасыз етілген. Олардың шамамен 70% - ы ерітіндінің өлшенген кедергісі барлық циклдық вольтамперометриялық және хроноамперометриялық өлшеулер үшін кері байланыс оң мәннің көмегімен толтырылды.[40]



3.1 Сурет - А, б) еру процесінде AlCl_3 және $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ реакциялары. в) заряд процесінде күрделі иондарды диссоциациялау процесі

AlCl_3 - ионды сұйықтық қолданылған $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ алюминийді электрмен тұндыру үшін. Тұрақты потенциал алюминий тұндыру W және Al электродтарда үш электрлік конфигурацияда жүргізілді. Алайда тұрақты токта тұндыру бойынша эксперименттер мынадай түрде жүргізілді: тек Al субстраттарда (99,999%, Goodfellow) жүргізіледі. Катод және анод мөлшері

(99,999%, Goodfellow) 1,0 × 1,0 см құрайды, ал олардың арасындағы қашықтық-ОК. Сонда катод пен анод зертханалық жуу құралымен және сумен толық жуылған ацетон, содан кейін, үш қышқылды ерітіндіде ерітілген қоспа тазартылды. Сумен толық шайылғаннан кейін деиондалған су және Kimwipes таза қағаз матасының көмегімен кептірілген су және суық ауа, катод және анод электрохимиялық элементтің қақпағына дереу жиналды. Эксперименттегі әрбір тұнбадан кейін сумен мұқият жуып, деиондалған су және суық ауамен кептіріледі. Шөгінділердің морфологиясы содан кейін сканерлеу әдісімен электронды микроскоп (JEOL JSM-840A) зерттелді. Әрбір кен орнының массасын эксперименттер барысында өткен, жалпы зарядқа негізделген теориялық массамен салыстыру арқылы, ПӘК тогы бойынша әрбір тұндыру жағдайы үшін анықталады.[25]

3.2 Күріш қабығы мен жаңғақ қабығынан көп қабатты графен алу

Материалдар мен әдістер

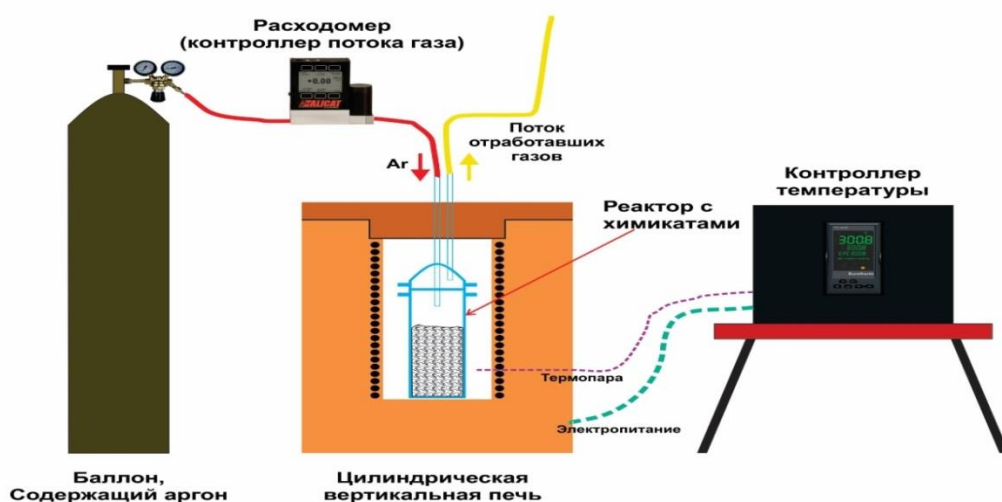
Синтез барысында біз КҚ және ЖҚ-ны графен синтезі үшін көміртегі көзі ретінде активатор ретінде қолдандық. Көп қабатты графендерді синтездеу процесі -суретте көрсетілген. Күріш қабығы мен жаңғақ қабығынан көп қабатты графендерді алу әдісі келесі кезеңдерді қамтиды:



3.2.1 Сурет - Графен қабаттарын алу процесінің иллюстрациясы

Шикізатты ұсақтау (грек жаңғағы жағдайында), прикарбонизация, десиликация (күріш қабығы жағдайында), белсендіру. Біріншіден, КҚ және ЖҚ қоспаларды жою үшін тазартылған сумен бірнеше рет жуып, 110°C кезінде 1 сағат бойы кептірілді. КҚ және ЖҚ алдын ала карбонизациялау әдісі аргонды беру жылдамдығы минутына 5 стандартты текше сантиметр болғанда, қыздыру жылдамдығы 10°C/мин 250-500 °C температурада темірден жасалған реакторда жүргізілді, карбонизация уақыты 60 минутты құрады. Алдын ала

карбонизацияланған КҚ үлгілері 1 м КОН ерітіндісінде десилицияланды және SiO₂ алып тастау үшін 3 сағат бойы 80°C дейін қыздырды, содан кейін тұндырғанға дейін қалдырды. Осыдан кейін ерітінді калий гидроксидін жою үшін декантацияланды. Содан кейін, ерітіндіні рН ~ 7 жету үшін 5-7 рет тазартылған сумен (қайнату-тұндыру-декантация әдісімен) жуып, ыстық ауамен 2 сағат бойы пеште кептіреді. Қоспаны 304L тот баспайтын болат реакторға ауыстырды және 850°C кезінде 2 сағат бойы белсендірді. Тотығудың алдын алу үшін аргонды минутына 5 текше сантиметр жылдамдықпен жіберді. Іске қосылғаннан кейін алынған үлгілерді жоғарыда көрсетілген тәсілмен тазартылған сумен бірнеше рет жуады. 3-суретте карбонизация және активтендіру жүйесінің принципті сұлбасы көрсетілген. Алынған үлгілер сканерлейтін электронды микроскопия (СЭМ), Раман спектроскопиясы, азоттың төменгі температуралы физикалық адсорбциясы (БЭТ әдісі) әдістерінің көмегімен зерттелді.[26]

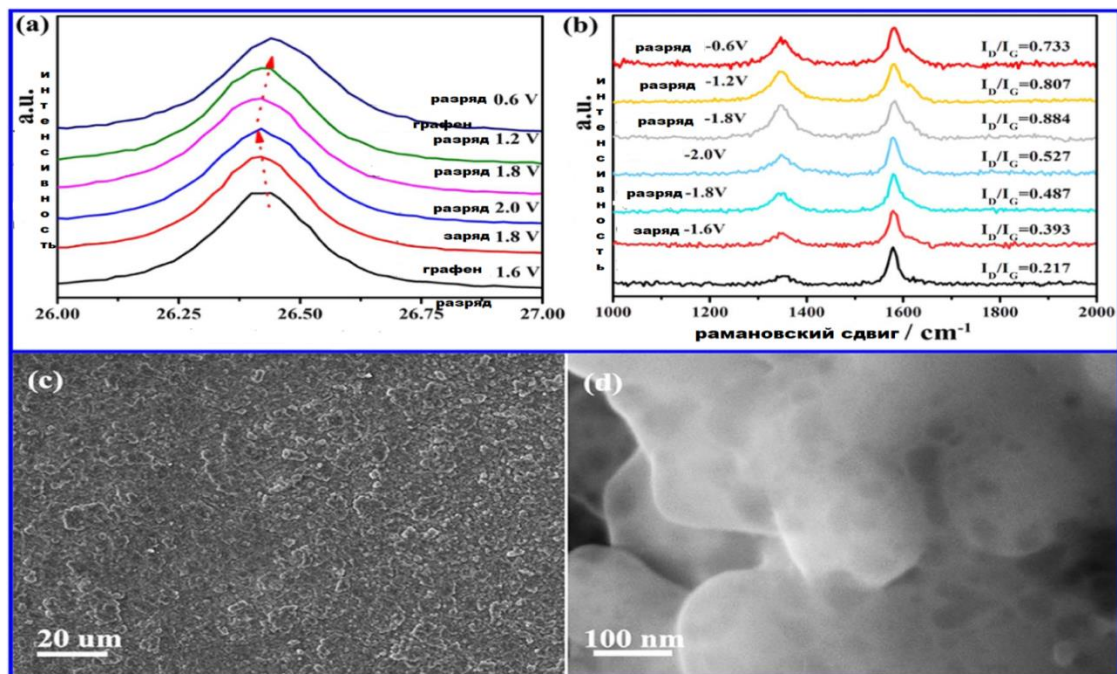


3.2.2 Сурет - Карбонизациялау және активтендіру жүйесінің принциптік схемасы

3.3 Алынған үлгіні талдау

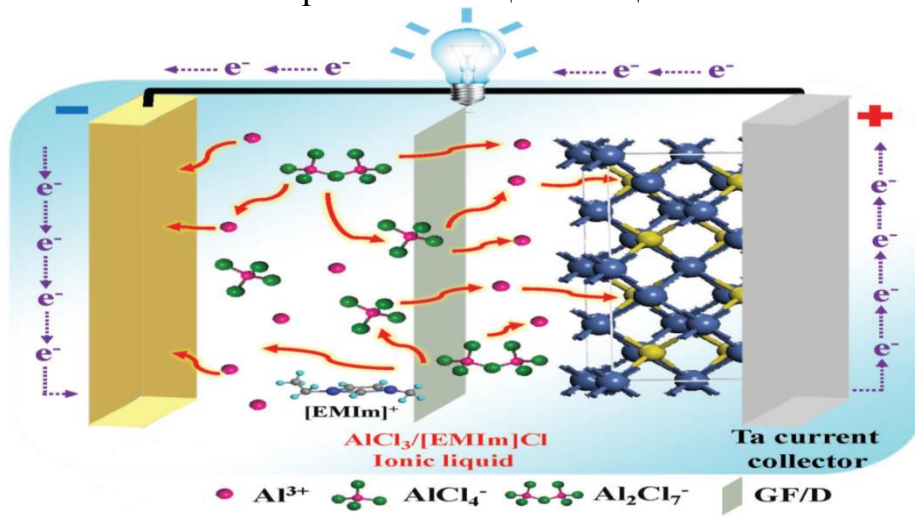
Қайта зарядталатын электрондық құрылғыларға үнемі өсіп келе жатқан сұранысқа байланысты, батареялар энергияны сақтау жүйелері үшін тартымды. Жаңа батарея Al₃+интеркаляция және деинтеркаляция негізіндегі алюминий-ионды аккумулятор катод ретінде, графен композитін пайдалана отырып дайындалады. Материалы жоғары таза алюминий - фольга анод ретінде. Бұл алюминий-ионды батарея түрі, құрамында 1-этил-3 ионды сұйықтығы бар электролит, AlCl₃ бар-метилимидазолий хлориді ([EMIM]Cl). Гальваностатикалық заряд / разряд өлшеулер 0,1-2,0 В кернеу диапазонында

жүргізілген. Al / AlCl₄⁻. Ток кезінде 350 мА с г⁻¹ разрядының бастапқы үлестік сыйымдылығы тығыздығы 100 мА г⁻¹ жетеді, ал разрядтық сыйымдылық жоғары қалады 60 мА с г⁻¹ және 100 циклден кейін, Кулондық тиімділігі 99%. Әдетте, 200 мА г⁻¹ кезіндегі ток тығыздығы үшін бастапқы заряд және разряд сыйымдылықтар тиісінше, 300 және 235 мА с г⁻¹ құрайды.



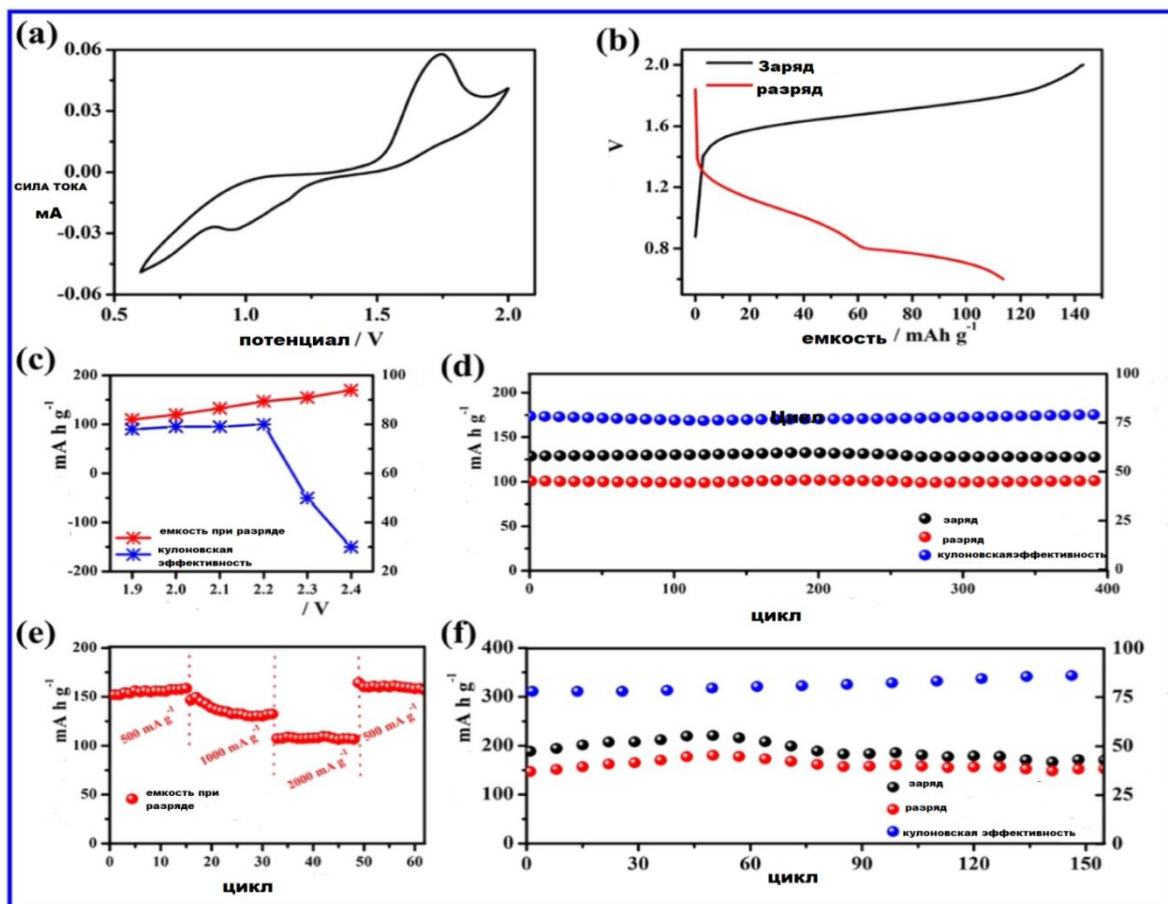
а) 2000 ток тығыздығы кезінде әртүрлі зарядталған және кернеулі күйлердегі ex-situ Нанографиттің рентгендік моделі мА с г⁻¹ 20 циклден кейін. б) ClO₄ көрсететін 200 циклдан кейінгі алғашқы және әр түрлі зарядталған және заряды күйдегі Нанографен катодтың Ex situ комбинациялық шашырауы спектрлері (интеркалат/деинтеркалат), (с) және (d) 200 циклдан кейін Al үшін әртүрлі үлкейтілген Сэм-суреттері

3.3.1 Сурет - Электрод материалдарының құрылымдық және спектроскопиялық эволюциясы



3.3.2 Сурет - Зарядтау процесінде алюминий-ионды батареяның схемалық көрінісі.

Ионды сұйық электролит $\text{AlCl}_3 / [\text{EMIm}]\text{Cl}$. Катод жағында Al^{3+} катиондары басым, содан зарядтау және разряд кезінде, туннель құрылымында интеркалирленген және деинтеркалирленген процесс пайда болады. Анод жағында кері реакция бар: $4\text{Al}_2\text{Cl}_7^- + 3e^- \leftrightarrow \text{Al} + 7\text{AlCl}_4^-$ зарядтау және разрядтау процесі кезінде.



а) монеталық ұяшықта $0,2 \text{ мВ с}^{-1}$ кезінде CV қисықтары. б) 2000 мА г^{-1} кезінде заряд және разряд қисығы. (с) разрядты заряд кесудің әртүрлі кернеуіндегі сыйымдылық (ток тығыздығы, 500 мА г^{-1}). д) 2000 мА г^{-1} ток тығыздығы кезіндегі гальваностатикалық цикл. (е) әртүрлі зарядтың бірдей тоғы кезінде разряд тоғының тығыздығы (2000 мА г^{-1}). ф) батарея заряды 2000 мА г^{-1} және 200 мА г^{-1} кезіндегі разряд

3.3.3 Сурет - Алюминий ионды аккумулятордың электрохимиялық сипаттамалары.

ҚОРЫТЫНДЫ

Бұл дипломдық жұмыс барысында АИБ алу әдістері, қолдану аясы, қасиеттері, құрылымы қарастырылды. Осылайша, біз жаңа қайта зарядталатын АИБ әзірледік. Батарея Al анод ретінде, көпқабатты графен катод ретінде және $AlCl_3$ -[EMIm]Cl электролит ретінде пайдаландық. Аккумуляторлық батарея $101 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ сыйымдылығын көрсетті. Адибтердің жаңа механизмі ұсынылды және зерттелді.

Мұндай батареяларды кейіннен электр желілерін қамтамасыз ету үшін, оны резервтеу мақсатында қалпына келетін энергияны сақтау үшін пайдалану перспективалы көрінеді. Өйткені ғалымдардың соңғы мәліметтері бойынша алюминий батареяны ондаған мың рет зарядтауға болады. Жаңа аккумуляторлардың маңызды артықшылығы-олардың ультра жылдам зарядталуы. Әдетте, смартфондардың литий-ионды аккумуляторлары бірнеше сағат бойы зарядталады, ал жаңа технологияның прототипі бір минут ішінде дейін, бұрын-соңды болмаған зарядтау жылдамдығын көрсетеді. Дегенмен, әлі де сұранысқа төмен, бұл мәселені шешу, себебін табу, бұл біздің болашақ зерттеу фокустарымыздың бірі.

Терминдер тізімі. Қысқартулар тізімі

АИБ – Алюминий ионды батарея

БҚЭ - Бейорганикалық қатты электролиттер

ЕМІМ – Хлорид 1-этил-3-метилимидазолия

ПӘК – Пайдалы әсер коэффициенті

СЭМ – сканерлеуші электронды микроскоп

Анод — сыртқы тізбектегі электрондардың қозғалысы сыртқа бағытталуымен сипатталатын электрондық немесе электротехникалық аспаптың (мысалы, электровакуумдық аспап электрондық шамның, гальваникалық элементтің) электроды.

Катод — теріс зарядты электрод.

Электролит дегеніміз — белгілі мөлшердегі концентрацияда, бір электрлік токты өткізетін иондары бар, сұйық немесе қатты зат.

Катализатор – химиялық реакцияның жылдамдығын арттыратын зат.

Графен - көміртегінің екі өлшемді модификациясы – қалыңдығы бір атом болатын көміртегі атомдарының қабаты.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature* 414 (2001) 359–367.
- 2 D. Larcher, J.M. Tarascon, Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage, *Nat. Chem.* 7 (2015) 19–29.
- 3 B. Huskinson, M.P. Marshak, C. Suh, S. Er, M.R. Gerhardt, C.J. Galvin, X. Chen, A. Aspuru-Guzik, R.G. Gordon, M.J. Aziz, A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery, *Nature* 505 (2014) 195–198.
- 4 Z. Yang, J. Zhang, M.C. Kintner-Meyer, X. Lu, D. Choi, J.P. Lemmon, J. Liu, Electrochemical energy storage for green grid, *Chem. Rev.* 111 (2011) 3577–3613.
- 5 Q. Li, N.J. Bjerrum, Aluminum as anode for energy storage and conversion: a review, *J. Power Sources* 110 (2002) 1–10.
- 6 G.A. Elia, K. Marquardt, K. Hoeppe, S. Fantini, R. Lin, E. Knipping, W. Peters, J.F. Drillet, S. Passerini, R. Hahn, An overview and future perspectives of aluminum batteries, *Adv. Mater.* 28 (2016) 7564–7579.
- 7 H. Sun, W. Wang, Z. Yu, Y. Yuan, S. Wang, S. Jiao, A new aluminium-ion battery with high voltage, high safety and low cost, *Chem. Commun.* 51 (2015) 11892–11895.
- 8 E. Shkolnikov, A. Zhuk, M. Vlaskin, Aluminum as energy carrier: feasibility analysis and current technologies overview, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 4611–4623.
- 9 S. Liu, G.L. Pan, G.R. Li, X.P. Gao, Copper hexacyanoferrate nanoparticles as cathode material for aqueous Al-ion batteries, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 959–962.
- 10 S. Liu, J.J. Hu, N.F. Yan, G.L. Pan, G.R. Li, X.P. Gao, Aluminum storage behavior of E. Zhang et al. *Energy Storage Materials* 11 (2018) 91–99
- 11 Y.J. He, J.F. Peng, W. Chu, Y.Z. Li, D.G. Tong, Black mesoporous anatase TiO₂ nanoleaves: a high capacity and high rate anode for aqueous Al-ion batteries, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 1721–1731.
- 12 W. Wang, B. Jiang, W. Xiong, H. Sun, Z. Lin, L. Hu, J. Tu, J. Hou, H. Zhu, S. Jiao, A new cathode material for super-valent battery based on aluminium ion intercalation and deintercalation, *Sci. Rep.* 3 (2013) 3383.
- 13 N. Jayaprakash, S.K. Das, L.A. Archer, The rechargeable aluminum-ion battery, *Chem. Commun. (Camb.)* 47 (2011) 12610–12612.
- 14 M.C. Lin, M. Gong, B. Lu, Y. Wu, D.Y. Wang, M. Guan, M. Angell, C. Chen, J. Yang, B.J. Hwang, H. Dai, An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery, *Nature* 520 (2015) 325–328.
- 15 Y. Wu, M. Gong, M.C. Lin, C. Yuan, M. Angell, L. Huang, D.Y. Wang, X. Zhang, J. Yang, B.J. Hwang, H. Dai, 3D graphitic foams derived from chloroaluminate anion intercalation for ultrafast aluminum-ion battery, *Adv. Mater.* 28 (2016) 9218–9222.

16 W. Lv, Z. Li, Y. Deng, Q.-H. Yang, F. Kang, Graphene-based materials for electrochemical energy storage devices: opportunities and challenges, *Energy Storage Mater.* 2 (2016) 107–138.

17 S. Zheng, Z.-S. Wu, S. Wang, H. Xiao, F. Zhou, C. Sun, X. Bao, H.-M. Cheng, Graphene-based materials for high-voltage and high-energy asymmetric supercapacitors, *Energy Storage Mater.* 6 (2017) 70–97.

18 X. Yu, B. Wang, D. Gong, Z. Xu, B. Lu, Graphene nanoribbons on highly porous 3d graphene for high-capacity and ultrastable al-ion batteries, *Adv. Mater.* 29 (2017).

19 H. Chen, F. Guo, Y. Liu, T. Huang, B. Zheng, N. Ananth, Z. Xu, W. Gao, C. Gao, A. Defect-Free, Principle for advanced graphene cathode of aluminum-ion battery, *Adv. Mater.* 29 (2017).

20 S. Wang, Z. Yu, J. Tu, J. Wang, D. Tian, Y. Liu, S. Jiao, A novel aluminum-ion battery: al/alcl₃-[EMIm]Cl/Ni₃S₂@Graphene, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1600137.

21 D.Y. Wang, C.Y. Wei, M.C. Lin, C.J. Pan, H.L. Chou, H.A. Chen, M. Gong, Y. Wu, C. Yuan, M. Angell, Y.J. Hsieh, Y.H. Chen, C.Y. Wen, C.W. Chen, B.J. Hwang, C.C. Chen, H. Dai, Advanced rechargeable aluminium ion battery with a highquality natural graphite cathode, *Nat. Commun.* 8 (2017) 14283.

22 M. Angell, C.J. Pan, Y. Rong, C. Yuan, M.C. Lin, B.J. Hwang, H. Dai, High Coulombic efficiency aluminum-ion battery using an AlCl₃-urea ionic liquid analog electrolyte, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 114 (2017) 834–839.

23 S. Wang, S. Jiao, D. Tian, H.S. Chen, H. Jiao, J. Tu, Y. Liu, D.N. Fang, A novel ultrafast rechargeable multi-ions battery, *Adv. Mater.* 29 (2017).

24 X. Zhang, Y. Tang, F. Zhang, C.-S. Lee, A novel aluminum-graphite dual-ion battery, *Adv. Energy Mater.* 6 (2016) 1502588.

25 L. Fan, Q. Liu, S. Chen, Z. Xu, B. Lu, Soft carbon as anode for high-performance sodium-based dual ion full battery, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1602778.