

БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ

Қ. и. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті



Бахтияр Елдос Бахтиярұлы

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ

Магистр академиялық дәрежесін алу үшін
(ғылыми-педагогикалық магистратура)

Диссертация атауы Алюминий негізінде аккумуляторлар

Дайындық бағыты 7М05301 – Қолданбалы физика

Ғылыми жетекші
_____ Лесбаев А.
«__» _____ 2022 г.

Рецензент

_____ ФИО
«__» _____ 2022 г

Нормобақылау

_____ ФИО
«__» _____ 2022 г.

ҚОРҒАУҒА РҰҚСАТ

Кафедра меңгерушісі

«__» _____ 2022 г.

Алматы 2022

БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
Қ. и. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Бекітемін:
Кафедра меңгерушісі

«___» _____ 2022 г.

Тапсырма
магистрлік диссертацияны орындауға

Магистрант: Бахтияр Елдос Бахтиярұлы
Тақырыбы: Алюминий негізінде аккумуляторлар

ҚазҰТЗУ Ғылыми кеңесімен бекітілді. 2022 жылғы "___" _____ №

Аяқталған диссертацияны тапсыру мерзімі "___" _____ 2022 ж.

Магистрлік диссертацияға бастапқы деректер ғылыми зерттеулер дереккөздері, жүргізілген зерттеу нәтижелері болып табылады.

Магистрлік диссертацияда әзірленетін сұрақтар тізбесі:

- а) осы саладағы қол жетімді теориялық зерттеулерді қарастыру;
- б) нақты мысалдармен осы бағытта талдау жүргізу, нәтижелерді жалпылау және синтездеу;
- в) жасалған талдау негізінде ұсыныстар, гипотезалар ұсыну.

КЕСТЕ
магистрлік диссертация дайындау

Бөлімдердің атауы, әзірленетін мәселелер тізбесі	Ғылыми жетекшіге және консультанттарға ұсыну мерзімдері	Ескертпе
1. Теориялық бөлім	23.02.2022	орындалды
2. Аналитикалық бөлім	23.03.2022	орындалды
3. Қорытындылар, ұсыныстар, модельдер, гипотезалар	08.04.2022	орындалды

Қолтаңбалар

аяқталған магистрлік диссертацияға консультанттар мен нормобақылау

Бөлімдердің атауы	Ғылыми жетекші, кеңесшілер Аты-Жөні (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
1. Теориялық бөлім		16.04.2022	
2. Аналитикалық бөлім		16.04.2022	
3. Қорытындылар, ұсыныстар, модельдер, гипотезалар		16.04.2022	
4. Нормобақылау		16.04.2022	

Кафедра меңгерушісі _____/./

(қолы)

Ғылыми жетекші _____/

(қолы)

Тапсырманы орындауға қабылдады _____/ Бахтияр Е.Б./

(қолы)

Күні «___» _____ 2022 г.

АҢДАТПА

Берілген диссертациялық жобада аддитивті технологияны жан жақты зерттедік. Әр технологияның жеке-жеке қарастырдық, сонымен қатар артықшылықтары мен кемшіліктерін де толық шолу жасадық. Алюминий негізіндегі аккумуляторлард жалпы зерттедік. Алюминий негізіндегі аккумуляторлар түрлерін және сипаттамаларын толық анықтадық.

Әр түрлі қоспалар қосу арқылы Алюминий негізіндегі батареяларды көрсеткіштерінің арттыруға болатынын толық зерттедік.

АННОТАЦИЯ

В данном диссертационной 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

In this dissertation 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	8
1 Жалпы бөлім	9
1.1 Тарихы мағлұмат	9
1.2 Алюминий	9
1.3 Көлемді және беттік қасиеттері, коррозия	11
2 Алюминий аккумуляторлар	14
2.1 Алюминий аккумуляторларды әзірлеу	14
2.2 Бастапқы алюминий батареясы	18
2.3 Теріс электрод және ток түсіргіштер	21
2.4 Электролит	22
2.5 Анод	31
3 Тәжірибелік бөлім	37
3.1 Электролитті дайындау	37
3.2 Күріш қабығы мен жаңғақ қабығынан белселдірілген көміртек материал алу	39
3.3 Алынған үлгіні талдау	41
ҚОРЫТЫНДЫ	44
ҚЫСҚАРТЫЛҒАН СӨЗДЕР МЕН АНЫҚТАМАЛАР	45
ПАЙДАЛАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	46

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 Жалпы бөлім

1.1 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]

1.2 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]

1.3 Көлемді және беттік қасиеттері, коррозия

Алюминий бөлме температурасының торы параметрімен кеңістіктік тобында кристалданады, яғни өз балқу температурасына дейін тұрақты. PHIZ 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 (PHIZ 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, Fe_3O_4 темірдің тотығу реакциясына қарағанда жоғары (Li_2O 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 Пурбэ диаграммасы (ЕН)–рН потенциал диаграммасы ретінде белгілі және жақсы белгілі фазалық диаграммалардың баламасы ретінде қарастырылуы мүмкін. Ол Нернст теңдеуі бойынша есептеледі. Диаграммада мүмкін тұрақты (тепе-теңдік) 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 ж+иынтықталатын 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 түзуші 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]

Екінші алюминий батареялары, әдетте, алюминий металдан жасалған теріс электродпен және хлоралюминат негізіндегі сулы емес иондық сұйық электролитпен жасалады. Бұл электролиттер 1988 жылдан бастап $AlCl_3$ және имидазолий хлориді төмен бу қысымы және салыстырмалы түрде кең электрохимиялық терезелері арқасында қолданылғаннан бері үлкен назар аударыла бастады, бұл жоғары қайтымды алюминий тазарту және жабу тиімділігіне мүмкіндік берді (Zhang et al., 2018). Кейінгі зерттеулер литий-ионды аккумуляторлардағы жоғары жетістікке байланысты қайталама алюминий батареялары үшін бірдей электролитті қолданды (Zhang et al., 2018).

Алюминийдің толық потенциалын қолдана отырып, қайта зарядталатын алюминий-ион батареяларын одан әрі дамыту үшін алюминийді тұндыруға да, оны ерітуге де мүмкіндік беретін алюминийдің қалпына келуіне қарсы тұрақты болып табылатын апротикалық еріткіштерге негізделген электролиттерді дамыту қажет (Muldoon et al., 2014). Электролитке қойылатын тағы екі қатаң талап – табиғат агрессивті емес болуы және жоғары тотығуға төзімділік. 3 (б) суретте көрсетілгендей, (мұнда су үшін), разряд кезінде оң электродтағы электролиттен оттегі шығарылуы мүмкін. Сондықтан электролиттің тұрақтылық аймағында стандартты потенциалы бар жеткілікті оң электродты анықтау қажет.

Потенциалды жаңа электролиттердің бірнеше нұсқалары бар (Muldoon et al., 2014; Nestler et al., 2014; Elia et al., 2016; Liu et al., 2017). Сұйық электролиттер жоғарыда сипатталған коррозия проблемаларын тудырса да, қатты электролиттер бұл қиындықтарды шеше алады. Алайда, алюминий гальваникалық өнеркәсібінің арқасында электролиттер туралы, олар 100% - ға жақын Кулон эффектісін қамтамасыз ететін бай білім бар. Бұл электролиттер көбінесе батарея компоненттерінің коррозиясын тудырады, бұл жоғары вольтты оң электродтардың ашылуына жол бермейді (Muldoon et al., 2014). Балқытылған

тұздардың электролиттер ретіндегі артықшылығы – жоғары электр өткізгіштік, жылдам электрод кинетикасы, аз поляризация, сонымен қатар жоғары ыдырау потенциалы (Li and Bjerrum, 2002; Elia et al., 2016). Алюминийді сулы емес сұйықтықтармен электрлік тұндыруға болатындықтан, олардан қайта зарядталатын алюминий батареяларын жасауға жарамды.

Электролит сонымен қатар оң электродқа қандай таужыныстарды интеркализациялауға болатындығын анықтайды (2015), алюминий-металды, үш өлшемді графит көбігін оң электрод ретінде және электролит ретінде жанбайтын иондық сұйықтықты пайдаланатын жоғары жылдамдықтағы алюминий аккумуляторын жинау арқылы қол жеткізілді. Иондық сұйықтықта болатын Al^{3+} иондарының интеркалдануының орнына $AlCl_4^-$ кешені оң электродқа қосылды (Nestler et al., 2019a). Мұндай ұяшық алюминиймен байланысты артықшылықтарды толығымен пайдаланбайды және оны "алюминий-иондық батарея" деп емес, "алюминий-хлоридті (графит) батарея" деп атауға болады (Кравчик және басқалар, 2017). Осы моновалентті химияның арқасында салыстырмалы түрде төмен сыйымдылығы бар оң электродтар табылды (<100 мАч / г) (Zhang et al., 2018). Есептеуіш зерттеулер көрсеткендей, бұл кешендер графит қабаттары арасындағы тегіс формада гөрі тетраэдрге көбірек таралады (Nestler et al., 2019a). Сонымен қатар, гибриді/коинтеркаляция механизмінің бұл түрі энергия тығыздығына теріс әсер етеді. Ұяшықта кернеу шамамен 2 в разряд, нақты сыйымдылығы шамамен 70 мАч/г және кулонның эффектісі шамамен 98% құрайды. Ол нақты энергиясы 40 Вт/кг (қорғасын қышқылы мен никель-металл гидридті аккумуляторлармен салыстырылады, графит электродтарын оңтайландыру және басқа да жаңа оң электрод материалдарын жасау мүмкіндігі бар) және 3000 Вт/кг дейін жоғары меншікті қуатымен (суперкапакаторларға ұқсас) сыйымдылықты төмендетпестен 7500 есе көп цикл жасай алады. Жақында жарияланған нұсқа (Зафар соавт., 2018) ұқсас дизайнды қолданады. Мұндай батарея жоғары Кулон эффектісі $> 97\%$, жақсы зарядтау/разряд өнімділігі 50 С (3000 мА / г), нақты энергиясы ~ 45 Вт/кг және орташа орташа кернеуі 1,4 в болатын өте ұзақ >36000 зарядтау / разряд циклын көрсетеді.

Ван және басқалар (2016) қайта зарядталатын алюминий батареясының басқа түрі туралы хабарлады. Оның құрамында теріс электрод ретінде жоғары тазартылған алюминий фольга, $pi3s_2$ /графен-микробөлшектер композиті, Al^{3+} - оң электрод ретінде интеркалирлейді және электролит ретінде 1-этил-3-метилимидазол хлориді ($[EMIm]Cl$) иондық сұйықтықта ерітілген $AlCl_3$ бар. 350 мАч/г разрядтың бастапқы меншікті сыйымдылығына 100 мА/г меншікті ток кезінде қол жеткізіледі. 100 циклден кейін разряд сыйымдылығы 60 мАч/г-дан асады, кулондық эффектісі 99%. Кейінірек оң электрод ретінде олар нано қабаттарынан тұратын мыс сульфидінің (CuS) 3D иерархиялық микросферасын қолданды (Ванг соавт., 2017). Мұндай батареяның орташа кернеуі $\sim 1,0$ В

кұрайды және 20 мА/г көрінерлік тогы бар, 100 циклден кейін шамамен Кулон эффектісі 100% болатын 90 мАч/г сыйымдылықты құрайды. 2011 жылы V2O5 нано сымымен ұқсас дизайн бірінші циклде 305 мАч/г разряд сыйымдылығын және 20 циклден кейін 273 мАч/г, тұрақты электрохимиялық мінез-құлқы және 1,8 в ашық тізбектің кернеуін қамтамасыз ететін оң электрод ретінде хабарланды. Теориялық көрінерлік энергия 240 Вт/кг ретінде анықталды. Электролиттер ретінде агрессивті иондық сұйықтықтарды айналып өту әдісі ретінде мочеви́на негізіндегі хлоралюминатты электролиттер (Das, 2018). Мұнда салыстырмалы түрде жоғары жұмыс потенциалында үш валентті алюминий иондарының жиналуымен сипатталатын графендік оң электрод қолданылды. Алюминий-графен элементі жоғары қуаттылықты (шамамен 175 кВт/кг) алуға мүмкіндік береді, бұл суперкапакаторлардың нақты қуатына ұқсас, ал нақты энергия (шамамен 66 Вт/кг) қорғасын қышқылы аккумуляторына қарағанда жоғары. (60-110) мАч/г диапазонындағы ерекше сыйымдылықпен (1,1-60) С диапазонында өте жылдам зарядтауға қол жеткізілді. (Zhang et al., 2018).

Негізінде оң электродтың екі қайтымды механизмі бар: интеркализация және конверсиялық реакциялар. Біріншісі бұрынғы мысалдарда қолданылған, екіншісі күкірт негізіндегі оң электродтармен бірге қолданылады. Олар электрохимиялық процесс кезінде екі электронды тасымалдаудың артықшылығын ұсынады, бұл бір уақытта жеңіл және көп электронды материалдарды тасымалдауға мүмкіндік береді. Литий-күкірт батареялары сияқты, сусыз алюминий суспензиялары Al_2S_3 -ке айналатын күкіртті электрохимиялық қалпына келтіру арқылы қарапайым күкірттің әртүрлі полисульфидті тізбектерге ауысу процесін бастан кешіреді (Zhang et al., 2018). Кон және басқалар (2015) күкіртті оң электрод ретінде пайдаланды, бірақ мұнда $AlCl_4^-$ иондары жылжымалы иондық түрлер ретінде анықталды. Бұл батарея 1.2 В разряд кернеуінің үстіртін көрсетеді, зарядтың өте жоғары сыйымдылығы 1700 мАч/г-дан асады, оң электродтағы күкірт электродына қатысты. Al/s ұяшығының меншікті энергиясы 1400 Вт/кг (күкірт) деп бағаланады. Иондық сұйық электролитте күкірт бар аралық разряд формаларының еруіне байланысты 4 циклінің төмен тиімділігі туралы хабарланды, бұл "тасымалдау эффектісі" деп аталады. Қуаттылықтың тез тозуы батареяның бұл түрін екінші түрге қарағанда бастапқы деп сипаттайды. Интеркаляциялық электродтарды конверсиялық типтегі электродтармен салыстыра отырып, конверсия механизмімен бірге жоғары тотығу күйі бар өтпелі металл қосылыстарын толық қолдану арқылы айтарлықтай серпіліс мүмкін екенін атап өтуге болады. Осылайша, конверсия түріндегі материалдардың көп мөлшерін анықтау үлкен маңызға ие.

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 $1,5\text{В}$ 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]

Екінші реттік алюминий батареялары, әдетте, алюминий металлы теріс электродпен және хлоралюминат негізіндегі сусыз иондық сұйық электролитпен жасалады. 1988 жылдан бері $AlCl_3$ және имидазолий хлорид электролиттері, төмен бу қысымы және салыстырмалы түрде кең электрохимиялық терезелері арасында қолданылғаннан бері үлкен назар аударыла бастады, бұл жоғары қайтымды алюминий тазарту және жабу тиімділігіне мүмкіндік берді (Чжан және т.б., 2018). Кейінгі зерттеулерде литий-ионды аккумуляторлардағы жоғары табыстылық жылдамдығына байланысты екінші алюминий батареяларына бірдей электролит қолданылды (Чжан және т.б., 2018).

Алюминийдің толық потенциалын пайдаланатын қайта зарядталатын алюминий-ионды аккумуляторларды одан әрі дамыту үшін алюминийдің тотықсыздануына тұрақты, алюминийдің тұнбаға түсуіне де, оның еруіне де мүмкіндік беретін апротикалық еріткіштер негізінде электролиттер жасау қажет (Мулдон және т.б., 2014). Басқа екі қатаң электролитке қойылатын талаптар: коррозиялық емес және жоғары тотығуға төзімді болуы қажет. 3-суреттегі (б) сызығында көрсетілгендей (мұнда су үшін), разряд кезінде оң электродта оттегі электролиттен босатылуы мүмкін. Сондықтан электролит тұрақтылығы аймағында стандартты потенциалы бар адекватты оң электродты анықтау қажет.

Потенциалды жаңа электролиттер үшін бірнеше нұсқалар бар (Muldoon және т.б.). Сұйық электролиттер жоғарыда сипатталған коррозия мәселелерін тудырса, қатты электролиттер бұл мәселелерді шеше алады. Дегенмен, жақсы дамыған алюминийді электр тақтасы өнеркәсібінің арқасында 100% жуық кулон тиімділігін қамтамасыз ететін электролиттер бар. Бұл электролиттер аккумулятордың құрамдас бөліктерін жиі тоттандырып, жоғары вольтты оң электродтардың ашылуына жол бермейді (Muldoon және т.б., 2014). Балқытылған тұздардың электролиттер ретіндегі артықшылықтары жоғары электр өткізгіштік, электродтардың жылдам кинетикасы, демек, аз поляризация және жоғары ыдырау потенциалы (Li and Bjerrum, 2002; Elia et al., 2016). Алюминийлі сусыз сұйықтықтарды электродпен тұндыруға болатындықтан, олар қайта зарядталатын алюминий батареяларын жасау үшін қолайлы.

Электролит сонымен қатар қандай тау жыныстарын оң электродқа біріктіруге болатындығын анықтайды (Лин және т.б. (2015)). Оң электрод ретінде алюминий-металл, үш өлшемді графит көбігін және электролит ретінде жанбайтын иондық сұйықтықты пайдаланатын жоғары жылдамдықты алюминий батареясын құрастыру арқылы жетістікке қол жеткізілді. Al^{3+} иондарын интеркаляциялаудың орнына иондық сұйықтықтағы $AlCl_4^-$ кешені оң электродқа біріктірілді (Nestler және т.б., 2019a). Мұндай ұяшық алюминийді толық пайдаланбайды және оны «алюминий-ионды батарея» деп атауға болмайды (Кравчик және т.б., 2017). Осы моновалентті химияның арқасында сыйымдылығы салыстырмалы түрде төмен (<100 мАч/г) тек оң электродтар

табылды (Чжан және т.б., 2018). Есептеу зерттеулері бұл кешендердің графит қабаттары арасында жазық емес, тетраэдр түрінде таралатынын көрсетеді (Нестлер және т.б., 2019а). Сонымен қатар, гибриді/коинтеркаляция механизмінің бұл формасы энергия тығыздығына теріс әсер етеді. Ұяшықтың нақты анықталған разрядтық кернеуі шамамен 2 В, меншікті сыйымдылығы шамамен 70 мАч/г және кулон тиімділігі шамамен 98% құрайды. Оны сыйымдылықты төмендетпей меншікті энергиясы 40 Вт/кг (қорғасын қышқылы және NiMH аккумуляторларымен салыстыруға болады, графит электродтарын оңтайландыру және басқа да жаңа оң электрод материалдарын жасау мүмкіндігі бар) және жоғары меншікті қуат 3000 Вт/кг кг дейін (суперконденсаторларға ұқсас) 7500 рет айналдыруға болады. Жақында жарияланған нұсқа бойынша (Зафар және т.б., 2018) оң электрод ретінде ұқсас дизайнды, бірақ коммерциялық мезокеуекті көміртекті (СМК-3) пайдаланады. Мұндай аккумулятор өте ұзақ циклдің қызмет ету мерзімін көрсетеді.

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 легірілген 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.

AIBs алюминий-иондық аккумуляторлар саласындағы негізгі міндеттердің бірі – бөлме температурасында жақсы тасымалдау қасиеттері бар Al^{3+} өткізгіш электролиттерді зерттеу. Органикалық компоненттер мен алюминий тұздарына негізделген иондық сұйықтықтар. Соңғы онжылдықтарда ал екінші реттік аккумуляторлары үшін электролиттер ретінде бірнеше жүйелер ұсынылды, олар бұрын Li және Na аккумуляторлары үшін пайдаланылған апротикалық полярлы органикалық еріткіштерден бастап, балқытылған тұздардың эвтектикасы және жаңа айтылған жүйелердің комбинациясы негізінде қос электролиттер. Органикалық еріткіштерді қолдану $Al(III)$ тұздарының өте төмен ерігіштігімен, сондай-ақ құбылмалылық пен төмен температураға төзімділікпен шектеледі. Қоспаларды енгізу бұл мәселені толығымен шешпейді. Керісінше, иондық сұйықтықтар жоғары жылу кедергісіне, күшті электростатикалық әсерлесуіне, төмен құбылмалылығы мен жанғыштығына, төмен уыттылығына және бөлме температурасында сұйық болып қалу қабілетіне (бөлме температурасындағы иондық сұйықтықтар, RTILs) байланысты қосылыстардың кең спектрін еріту қабілетіне ие. Соңғы жылдары әртүрлі IL композициялары ұсынылды. Алюминий(III) көзі ретінде $AlCl_3$ таңдау Br қатысты оның үздік тұрақтылық негізделген болатын- және ионалық түрлер. Органикалық компонентке келетін болсақ, бірнеше молекулалар зерттелді, оның ішінде 1-бутил-1-метилпирролидиний бис (трифторметилсульфонил) имидид, 1-этил-3-метилимидазолий бис (трифторметилсульфонил) амид, тригексил-тетрацилфосфоний бис (трифторметилсульфонил) амид, дицианамид және 4-пропилпиридин.

Жақында Ван және т.б. 1-бутил-3-метилимидазолий трифторметансульфонатын ($[BMIM][OTf]$) тиісті алюминий тұзымен ($Al(OTf)_3$) араластыру арқылы алынған тотықтырмайтын және суға төзімді иондық сұйықтық туралы хабарлады. Бұл иондық сұйық электролит жоғары тотығу кернеуін ($Al^{3+} + / Al$ -мен салыстырғанда 3,25 В) және жақсы электрохимиялық сипаттамаларын көрсетті. Алайда, ең көп қолданылатын жүйе-бұл 1-этил-3-метилимидазолийге негізделген ($[EMIm]Cl$), ол өте төмен бу қысымын, жоғары электр өткізгіштігін және кең тұрақты электрохимиялық терезені қамтамасыз етеді және сұйық күйде болады. Қосылыстардың кең ауқымында алынған хлоралюминат электролиттер $AlCl_3$ құрамына байланысты қышқыл, бейтарап және негізгі болып жіктеледі. Атап айтқанда, егер $AlCl_3$ құрамы 50 % моль-ден аз болса, электролиттер $AlCl_4$ және Cl фрагменттерін қамтиды және негізгі

сипаттамаларға ие, ал $AlCl_3$ үшін 50 % мольден жоғары болса, электролиттер $AlCl_4$ – және Al_2Cl_7 -бөлшектердің болуына негізделеді және қышқылдық қасиетке ие. $4Al_2Cl_7 - + 3e^- \leftrightarrow Al + 7AlCl_4$ – қайтымды реакциясына сәйкес Al жабу және анодта жою үшін тек қышқыл композициялар белсенді. Негізгі композициялар, керісінше, жақсы электрохимиялық белсенділікті көрсетпейді. Бірнеше зерттеулер әртүрлі электродтармен бірге осы электролиттердің жақсы электрохимиялық сипаттамаларын көрсетті. Сонымен қатар, бұл олардың жоғары коррозиялық сипатына, жоғары тұтқырлығына және гигроскопиясына, сондай-ақ негізінен алюминий тұзына байланысты айтарлықтай уыттылыққа байланысты шектеулерге ие. Бұл проблемаларды белгілі бір дәрежеде композицияны баптау арқылы шешуге болады. Сонымен, хлоралюминатты ILS жаңа AIBs зерттеулерінде кеңінен қолданылатынына қарамастан, бүгінгі күні олардың құрылымы мен қасиеттерінің өзара байланысын зерттеуге аз көңіл бөлінеді, және көптеген даулы аспектілерді әлі де қарастыру қажет, соның ішінде әртүрлі композициялардағы иондық топтарды мұқият анықтау. Бұл жұмыста біз $AlCl_3/([EMIm]Cl)$ жүйесін жүйелі түрде зерттеу туралы хабарладық. $AlCl_3$ молярлық құрамы: $[EMIm]Cl$ 1,1-1,7 қышқылдар диапазонында зерттелді. Біздің көп ядролы ЯМР, электрохимиялық импеданс спектроскопиясы (EIS) және жылу анализін қамтитын кешенді тәсіліміз жүйенің егжей-тегжейлі сипаттамасын, соның ішінде иондық фрагменттерді анықтауға мүмкіндік берді. Біз композицияның ең жақсы диапазонын анықтай алдық және электрохимиялық жасушадағы оңтайлы қоспалардың бірін анод ретінде алюминиймен және стандартты V_2O_5 катод ретінде сынап көрдік.

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 +, Mg²⁺ және O²⁻ - сияқты қатты және қос зарядталған иондар үшін әртүрлі қатты электролиттер белгілі. Al³⁺ 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 = Sc, Al, In, Lu, Yb, Tm, Er және B = Mo, W) X³⁺ + орнына анионды (басымдықта O²⁻) өткізгіштігін көрсету үшін теориялық және эксперименттік зерттеулермен дәлелденді. Екінші жағынан, 1980 жылдардағы Фаррингтон тобы атап өткендей, β"-глинозем жалпы формуламен (Al₁₁ - yMgyO₁₆) (Na₁ + x + yO (1 + x) / 2) шын мәнінде, Gd³⁺ сияқты ерекше үштекес иондарды жүргізуге қабілетті екендігінің сенімді дәлелдері бар.

Жалпы формуламен AxMy (PO₄)₃ сипаттайтын, сілтілі металл ионы (Na, Li) және өтпелі металдар М-мен сипатталатын NaSICON A + ионы үшін жоғары иондық қозғалғыштығымен сипатталады. Zr⁴⁺-ты аз бес валентті Nb⁵⁺ және+ ауыстыру торларды кішірейту мүмкін. Сонымен қатар, Zr⁴⁺ -ке қарағанда Nb⁵⁺ + валенттіліктің жоғарырақ күйі Al³⁺ + катиондары мен O²⁻ аниондары арасындағы электростатикалық әрекеттесудің тиімді төмендеуіне әкеледі деп саналады. Бұл топ бір фазалы NaSICON (Al_xZr_{1-x})₄ / (4x) Nb (PO₄)₃-ті x ≤ 0,2 үшін, ең жоғары өткізгіштік (Al_{0.2}Zr_{0.8})_{20/19}Nb (PO₄)₃ үшін 0,45 МС / см-мен 600°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 МС/см дейін арттыру, ал иондарды тасымалдау санын (300-700) °C кезінде 0,99 жоғары болу керек еді (Wang et al., 2018A). Бұдан басқа, Al³⁺ 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 Al³⁺ + 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 кДж/моль) және оттегі (502 кДж / 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 аудара отырып 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]

Сепаратор

Электрохимиялық сақтау жүйелері әлемдік энергетикалық саясат үшін негіз болып табылады. Атап айтқанда, батареялар электромобильдердің таңдаулы қуат көзі болып саналады және жел мен күн сияқты жаңартылатын көздерден электр энергиясын өндіруге қажетті стационарлық сақтау жүйелерінің стратегиялық маңызы бар. Литий-ионды аккумуляторлар (LIB)

өзінің керемет өнімділігіне байланысты портативті электронды құрылғылар үшін қолайлы қуат көзі болып табылады және қазіргі уақытта электромобильдерді қуаттандыру үшін ең жақсы нұсқа болып саналады. Алайда, литийге деген сұраныстың артуы және оның қымбаттауы литий батареяларын пайдалану шығындарының ұзақ мерзімді орындылығы мен әсері туралы алаңдаушылық пен пікірталас тудырады. Тиісінше, соңғы жылдары қайта өңдеу процестеріне және натрий, калий, кальций, магний және алюминий сияқты кең таралған элементтерді қолданатын балама электрохимиялық сақтау жүйелерін дамытуға қызығушылық артты. Мұндай элементтерді элементтердің құрамдас бөліктері үшін шикізат ретінде пайдалану электрохимиялық сақтау жүйелерінің құнын төмендетіп, ұзақ мерзімді тұрақтылықты қамтамасыз етеді деп күтілуде. Олардың ішінде алюминийдің 8040 мАч см⁻³ өте жоғары сыйымдылығына байланысты қызықты балама болып табылады, бұл литийден 4 есе жоғары (2980 мАч). Сонымен қатар, алюминий жер қыртысында ең көп таралған үшінші элемент болып табылады және оны қоршаған атмосферада өңдеуге болад. Жақында өте қызықты сипаттамалары бар алюминий батареяларының бірнеше конфигурациясы туралы хабарланды; атап айтқанда, аниондарының интеркаляция процесін қамтитындар ұзақ қызмет ету мерзіміне және керемет өнімділігіне байланысты практикалық қолдануға жарамды деп саналады.

Жақында Jiao et al.³⁰ алюминий-графит батареясының өнеркәсіптік прототипі туралы хабарлады, бұл алюминий-графит батареясының практикалық қолданылуын көрсетеді. Графит негізіндегі катодтардан басқа, Al^{3+} , тривалентті иондарын біріктіретін немесе электрохимиялық конверсия реакцияларын қамтитын бірнеше басқа материалдар алюминий батареяларын енгізуге қызығушылық тудырады. Алюминий батареяларын практикалық қолданудың негізгі шектеулерінің бірі мұндай жүйелерде жиі қолданылатын электролиттің өте жоғары реактивтілігі мен коррозиялық белсенділігімен байланысты. Ең көп қолданылатын электролит 1-этил-3-метилимидазол хлориді: алюминий трихлориді ($EMIMCl:AlCl_3$) жоғары реактивтілікпен сипатталады. Шын мәнінде, тот баспайтын болат және тіпті титан осы ортада коррозияға ұшырайды, ал поливинилидендифторид (PVDF) осы электролитке қатты әсер етеді. Осылайша, электролит мұндай жүйелердің практикалық дамуын айтарлықтай шектейді. Жаңа аз реактивті электролиттер бұл мәселені шешуге көмектеседі. Өкінішке орай, алюминийді еріту мен тұндырудың қайтымды электрохимиялық процесін қамтамасыз ету үшін электролиттің белгілі бір реактивтілігі қажет, сонымен қатар бастапқы металл алюминий бетінде Al_2O_3 жергілікті пассивті қабатын қолдану қажет. Осы себепті алюминий батареялары үшін кез-келген қолайлы электролит әрқашан белгілі бір коррозияға және реактивтілікке ие болуы керек. Алюминий батареяларын

дамытуда алға жылжу үшін элементтердің тиісті компоненттерін жобалау және таңдау қажет болады.

Батарея элементінің негізгі құрамдас бөлігі болып табылатын сепараторларға келетін болсақ, олардың қайсысы алюминий батареясында қолдануға жарамды екенін бағалау үшін әлі зерттеу жүргізілген жоқ. Әдебиетте сипатталған электрохимиялық сынақтар негізінен шыны талшықты сепараторлармен жүргізілді, олардың қалыңдығы мен шектеулі механикалық қасиеттеріне байланысты практикалық элементтерді жасау үшін қолдануға болмайды. Осы жұмыста біз аккумуляторларға арналған ең көп қолданылатын коммерциялық сепараторлардың тұрақтылығын кеңінен талдаймыз. Біздің зерттеуіміз кеңінен қолданылатын коммерциялық сепараторлар EMIMCl электролитіндегі шектеулі тұрақтылықпен сипатталатындығын көрсетті: AlCl₃ оларды алу үшін қолданылатын полимерлі материалдардың, яғни полипропилен (PP), целлюлоза, полиэтилен (PE), поливинил спирті (PVA) немесе полиимидтің реактивтілігіне байланысты. Керісінше, біздің нәтижелеріміз полиакрилонитрил (PAN) EMIMCl электролитінде тұрақты: сондықтан алюминий батареяларын жасау үшін бөлгіш ретінде өте қолайлы екенін көрсетеді. Жоғары сапалы сепаратор ретінде жұмыс істеу үшін кейбір маңызды параметрлерді сақтау қажет:

- кеуектілік пен қалыңдық тұрғысынан біркелкілік батареяның гетерогенді циклын болдырмау (қызып кету, қысқа тұйықталу, дендриттердің пайда болуы және т.б.);
- электролиттің сулануы мүмкіндігінше жоғары болуы керек;
- жақсы ыстыққа төзімділікпен сипатталуы керек (кем дегенде 90°C).;
- оның механикалық беріктігі өнеркәсіптік масштабта өндеуге төтеп бере алатындай жоғары болуы керек;
- бүкіл батареяда энергия тығыздығының жоғалуын болдырмас үшін оның қалыңдығы 25-30 мкм-ге дейін болуы керек;
- оңай жұмыс істеуі үшін өлшемі бойынша тұрақты болуы керек.

Тиісінше, паллет сепараторларын алу үшін оңай масштабталатын электр қалыптастыру процесі жасалды. Электрлік қалыптастыру көптеген түрлі полимерлерден - синтетикалық, табиғи, биологиялық ыдырайтын немесе ыдырамайтын немесе тіпті олардың қоспаларынан мембраналар алу үшін кеңінен қолданылады. Өндірудің бұл әдісі қазіргі литий батареяларына арналған полимерлі сепараторларды өндіруде өзін дәлелдеді. Сонымен қатар, процестің әмбебаптығына байланысты ол литий-ионды аккумуляторларға арналған заманауи анод материалдарын синтездеу үшін де қолданылады. Ол өте жұқа полимерлі талшықтарды алу үшін электростатикалық күштерді қолданады. Содан кейін қалыптасқан талшықтар коллекторға түсіп, әдетте жоғары кеуектілікпен (60-80%) және кеуектің үлкен мөлшерімен (20-50 мкм)

сипатталатын күңгірт мембрана алынады. Рар мембранасының сипаттамалары, яғни, қалыңдығы, кеуектілігі және иілу қабілеті коммерциялық сепараторлардың талаптарына толық сәйкес келеді. Сонымен қатар, РАН сепараторы алюминий батареяларында металл алюминийге қатысты интерфейс тұрақтылығы, алып тастау / тұндыру жарамдылығы, сонымен қатар алюминий-графит элементтерінде сепаратор ретінде жұмыс істеуге жарамдылығы тұрғысынан толығымен электрохимиялық сипатталды. Алынған нәтижелер әзірленген РАН сепараторының алюминий батареясының электролитімен тамаша үйлесімділігін, алюминиймен интерфейсіндегі тамаша тұрақтылығын және алюминий батареяларының прототиптерін жүзеге асыруға жарамдылығын айқын көрсетеді. Жақсартылған электрохимиялық сипаттамаларды РАН сепараторының алюминийді еріту/тұндыру процесіне әсерімен түсіндіруге болады. Сонымен қатар, интерфейснің жақсартылған тұрақтылығының арқасында алюминий/графит циклдік сынақтары РАН сепараторын қолданатын элементтер әдеттегі талшықты шыны сепараторды қолданатын элементтермен салыстырғанда біршама жоғары сыйымдылықты қамтамасыз ете алатындығын көрсетеді, бұл РАН сепараторын қолданатын батареялардың электрохимиялық қасиеттерін көрсетеді.

Әр түрлі құрамы бар химиялық мембраналық тұрақтылық скринингі келесі сепараторлардың көмегімен жасалды:

- полипропилен монолитті (РР);
- шыны талшық;
- аралас целлюлоза талшықтары/полиакрилонитрил (РАН);
- полиэтилен/полипропилен (РЕ/РР) + поли(винил спирті) (РVА) микро және нанопибр;
- РР (ашық құрылым, микро және нанопибр);
- полиимидті микрофибр.

Сепараторлардың химиялық тұрақтылығы аргонмен толтырылған қолғап қорабында бағаланды (су мен оттегі мөлшері 0,1 промилледен аз). Диаметрі 14 мм дискілердің үлгілері АІСІЗ политетрафторэтилен (РТFЕ) контейнерлерінде толығымен 1 мл Етіс электролитіне батырылды. 7 күннен кейін олардың қалыңдығы мен массаның азаюы бағаланды. Сонымен қатар, қарапайым визуалды бақылау мембраналардың көпшілігі бұзылғанын көрсетті.

Электр қалыптастыру процесі Fluidnatek LE-10 (BioInicia) көмегімен жүзеге асырылды. Полимер ерітіндісін дайындау үшін полиакрилонитрил (РАН; $M_w = 150\,000$ г моль⁻¹, Sigma-Aldrich) және диметилформамид (DMF; сусыз, 99,8%, Sigma-Aldrich) қолданылды. Алдымен полимер ерітіндісін алу үшін РАН әр түрлі концентрациялары бар DMF-де ерітілді, атап айтқанда 5 және 10 мас. %. Толық еріту жабық ыдыста 2 күн ішінде температура $T=60^{\circ}\text{C}$ кезінде алынды. 5% ерітіндінің тұтқырлығы $T=25^{\circ}\text{C}$ кезінде шамамен 0,05 Па с

компонент ретінде өлшенді, ал 10% ерітіндінің тұтқырлығы $T = 25^{\circ}\text{C}$ кезінде шамамен 0,6 Па компонент ретінде өлшенді. Екі ерітінді үшін тұтқырлықтың әртүрлі мәндеріне байланысты әр түрлі бүрку жылдамдығы қолданылды, яғни 5% Pan ерітіндісі үшін 3 және 10 мл/сағ–1 ағынның жылдамдығы және сәйкесінше 10% Pan ерітіндісі. Мембрана алюминий фольгада (өлшемдері = 30×20 см) қолданылды және цилиндрлік коллекторға жабыстырылды. Инъекция ағынының жылдамдығы төмендеген сайын электр айналдыру ұзақтығы артты, өйткені екі жағдайда да полимердің көлемі шамамен 6 мл болды. 5% Pan ерітіндісімен толық тұндыру үшін 2 сағат, ал 10% Pan ерітіндісімен 40 минуттан аз уақыт қажет болды. Мембраналардың қалыңдығы Lhomargy қондырғысымен өлшенді. Ол сәйкесінше ДМФ-да 5% және 10% PAN ерітіндісінен дайындалған мембраналар үшін шамамен 10 ± 3 және 30 ± 5 мкм болды. Сепаратордың термиялық шөгуі ауданы 16 см^2 сепаратор парағында анықталды, ол 1 сағат ішінде ауада 90 және 150°C температурада пешке орналастырылды. Сепаратордың ауа өткізгіштігі Gurley қондырғысымен, механикалық беріктігі Shimadzu әмбебап созылу машинасымен (AGX plus сериясы) өлшенді. Салыстыру үшін бірдей өлшемдер коммерциялық бір қабатты және үш қабатты PP–PE–PP сепараторларында жасалды, өйткені олар коммерциялық литий-ионды аккумуляторлар үшін ең көп қолданылатын сепараторлар болып табылады. Осы себепті, бұл бөлгіштер салыстырмалы талдау үшін таңдалды. Электрохимиялық өлшеулер Swagelok типіндегі тефлон Т жасушаларын қолдану арқылы жүргізілді. Осы жұмыста келтірілген барлық потенциалдар $\text{Al}/\text{Al}_3 +$ квазипферентті электродқа жатады.

Металл алюминийдің циклдік тұрақтылығы $0,1 \text{ mA cm}^{-2}$ тогы бар электролитке малынған паллет сепараторын қолдана отырып, Al/Al ($\text{Al } 99,99\%$, Alfa Aesar) симметриялы элементтерінде үздіксіз түсіру/тұндыру сынақтары арқылы бағаланды. 50 түсіру/тұндыру циклынан кейін металл алюминий морфологиясы Zeiss Leo 1530 электронды микроскопымен зерттелді. PAN бөлгішін қолданатын $\text{Al}/\text{электролит}$ интерфейсінің тұрақтылығы 75 кГц -тен 10 МГц -ке дейінгі жиілік диапазонында (Solartron PARSTAT Mc потенциостатын қолдана отырып), әр түрлі сақтау уақытында симметриялы Al/Al ұяшығымен 10 мВ синусоидальды амплитудасы бар. Салыстыру үшін, дәл осындай сынақтар қарапайым талшықты шыны сепараторды қолдану арқылы жүргізілді (қалыңдығы 270 мкм). Алюминий батареясындағы PAN сепараторының электрохимиялық сипаттамалары қалыңдығы 25 мкм пироликалық графит (PG) және катод материалы ретінде $4,71 \text{ мг/см}^2$ жүктеме арқылы бағаланды. Al/EMIMCl элементтерінің циклдік сынақтары: AlCl_3 (PAN) / PG $0,4$ – $2,4$ в кернеу диапазонында өсіп келе жатқан нақты токтарды (25 –тен 200 mA G-1-ге дейін) қолдану арқылы жүргізілді.

2.5 Анод

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:

Түсіру батареясында немесе гальваникалық элементте (оң жак 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.

Электролиттік анод

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 рим - католиктік және православие (төмендеу - Катод, анод тотығу), немесе LEO лев ger дейді (электрондардың жоғалуы тотығу болып табылады, электрондарды алу азайту болып табылады).

Бұл процесс металлургиялық өндеуде 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, және, демек, оларды тарту үшін күтуге болады, бұл электролит ерітіндісіне қатысты электрод әлеуетіне байланысты анод және катод металл / электролит жүйелер үшін әртүрлі болуы); 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 (сызбаны салыстыра отырып).

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 (Canera et al., 2016). BatPac моделін пайдалана отырып, Алюминий Батарея үшін оң электрод СА тығыздығы болуы тиіс. 4 г/см³, ажыратылған тізбектің кернеуі (OCV) шамамен 2,5 В немесе тығыздық, мысалы, Құрама Штаттардың алдыңғы қатарлы батареялары консорциумының.

Әдебиетті зерттей отырып, қайталама алюминий батареялары үшін Al³⁺ 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 Al³⁺ кері интеркаляциясын анықтайды. Al³⁺ интеркаляциясының ең күшті белгілері-TiS₂, MoS₂ (сурет. 7), V₂O₅, графит, пруссиялық көк және марганец оксидтерінің әртүрлі аналогтары (Nestler et al., 2019a). Металл галогенидтер (Hg₂Cl₂, AgBr, NiCl₂, CuF₂ және FeCl₃) Al³⁺ (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.

EG материалының сипаттамасы пайдаланылған EG сыртқы түрі суретте көрсетілгендей борпылдақ, кеуекті және құрт тәрізді. Ол өзін-өзі жабыстырылады және өңдеуді жеңілдетеді. Оның элементтік құрамына суретте көрсетілгендей шамамен 83% C және 17% O кіреді. Тікелей сығылатын EG пленкасының сызықтық кедергісі суретте көрсетілген шамамен 2,99 бірлік/см¹ құрайды. Қисық сызықты беттер EG ондаған қабаттары бар графит парақтарынан тұрады. Рентгенограмма 2θ ¼ (интерстициальды кеңістік, d ¼ 0,3353 нм) кезінде с (002) шыңы бар, бірақ аморфты шыңы жоқ, бұл графит торларының кемшіліктері аз екенін көрсетеді. Сонымен қатар, жарықтың комбинациялық шашырауының нәтижесі ID/IG 0,2878 қатынасымен графиттеудің жоғары дәрежесін көрсетеді. Мұндай тамаша графит торлар белсенді бөлшектердің интеркаляциясы ықпал етуі мүмкін. Азотты адсорбциялау әдісі сонымен қатар EG-де 54,16 м² g⁻¹-ге тең үлкен бетінің

ауданы бар, ал диаметрі 3 нм және 40 нм болатын тесіктер арнайы беткі аймаққа және тері тесігінің көлеміне негізгі үлес қосады. Үлкен арнайы беткі аймақ және кеуектердің иерархиялық құрылымы электролиттің енуіне және интеркалирленген иондардың тез таралуына ықпал етеді.

EG катодының электрохимиялық сипаттамалары. Біз тікелей сығылған EG пленкасын катод ретінде, анод ретінде алюминий фольгасын және AIB электрохимиялық сипаттамаларын сынау үшін классикалық AlCl_3 -EMI электролитін қолдандық. Суретте көрсетілгендей, 1Ag ток тығыздығы кезінде EG-EMI элементі бастапқы тұрақты сыйымдылығы $85,3 \pm 0,7$ мАч g1 көрсетті, бірақ 3000 циклден кейін ол 60 мАч g1 дейін төмендеді. Токтың тығыздығы 5 А g1-ге дейін жоғарылаған кезде EG-EMI элементінің бастапқы тұрақты сыйымдылығы $58,2 \pm 4,1$ мАч g1-ге дейін төмендеді, бірақ басқа графит катодтарымен салыстыруға болады және элемент 10,000 циклге төтеп береді. Батареяның сыйымдылығы үш кезеңнен өткендігі анық көрінеді: бастапқы үлкейту, тұрақты циклдеу және кеш ыдырау. Бастапқы кезеңде AlCl_4 интеркаляциясы мен бөлінуімен EG парақтары біртіндеп қабыршақтанды, осылайша аралық қабаттар AlCl_4 -тен үлкен болды, бұл сыйымдылықтың жоғарылауына әкелді. Ал мұндай электрохимиялық стратификация электрод құрылымының тұтастығының бұзылуына әкеліп соқтырды, нәтижесінде сыйымдылықтың төмендеуіне әкелді. Жылдамдыққа қарағанда, eg-EMI ұяшығы токтың тығыздығына төтеп бере алмады, бұл EG-нің графенге қарағанда салыстырмалы түрде төмен қабыршақтану деңгейінің нәтижесі. Сондықтан, басқа AIB графит катодтарымен салыстырғанда, EG катоды өте жақсы электрохимиялық сипаттамаларға қол жеткізді.

Біздің экономикалық тиімді AIB жүйесін құру мақсатымызда арзан катод материалын пайдалану жеткіліксіз, өйткені негізінен AlCl_3 -EMI электролиті қымбат тұрады. Біздің алдыңғы зерттеуімізге сәйкес ұсынылған жаңа AlCl_3 -ET электролиті AlCl_3 -EMI электролитінен әлдеқайда арзан емес, сонымен қатар AlCl_3 -EMI электролитімен салыстырмалы сипаттамаларға қол жеткізе алады. Алайда, жақында ұсынылған электролит тек қымбат графен катодымен біріктірілді. Сондықтан біз EG катодынан және AlCl_3 -ET электролитінен тұратын арзан (екі есе арзан) жүйені құрдық. Суретте көрсетілгендей, EG-ET ұяшығының сыйымдылығы 15,6% - ға артып, 5000 циклмен 1Ag кезінде $98,6 \pm 0,7$ мАч g1-ге жетті. 5Ag кезінде EG-ET ұяшығының сыйымдылығы 34,5% - ға ұлғайды және 30 000 циклден кейін 77,5% сақтай отырып, тығыздығы ~ 2 г/см³ болды. Сонымен қатар, EG-ET ұяшығы 8Ag жоғары ток тығыздығына төтеп бере алмады. Шамасы, EG-ET батарея жүйесі EG-EMI жағдайына қарағанда жоғары сыйымдылықты және көп циклды көрсетті, бұл оның электролиттің жоғары моль қатынасына (1,5/1) және 0,70-2,54 в кең кернеу диапазонындағы кулонның жоғары эффектісіне байланысты болуы керек. EG-EMI жүйесі EG-ET жүйесімен салыстырғанда жоғары потенциалға ие болды, бұл CV

нәтижелерінде одан әрі талқыланады. Толығымен арзан АІВ жүйесі сәтті салынғанын көруге болады. Жоғарыда аталған арзан EG-ET АІВ жүйесінің тиімділігін тексеру үшін біз Coin ұяшығындағы жұмыс электродының ауданынан 30 есе үлкен eg катодты пленкасы бар қап ұяшығын жинадық.

Қайта зарядталатын батарея 1Ag кезінде 80 ма/сағ g1 қуатын берді және 31 жарық диодты топты жарықтандырды. Алайда, бұл әлі жеткіліксіз, өйткені жоғарыда аталған сипаттамалар 2 мг см² ауданына төмен жүктеме негізінде алынды. Егер жаппай жүктеме көп мөлшерде көтерілмесе, бұл практикалық мүмкіндікке ие болмайды. Тиісінше, тиісті жабу әдісімен біз eg powder/PVDF композициялық катодты пленкасын дайындадық (массалық қатынасы 9/1) және жүктеме аймағын 6,16 мг/см² дейін арттырдық. Жиналған монета ұяшығының сыйымдылығы 101 мАч g1 (207 мАч см³, тығыздығы 2,05 г см³ жабын қабықшасы негізінде) 1Ag кезінде 11 500 тұрақты циклден кейін 95,5% сақтай отырып көрсетті. Нәтижесінде платформаға осындай жоғары жүктеме, катод пен электролиттің төмен құны және тамаша электрохимиялық сипаттамалары EG-ET АІВ жүйесінің коммерцияландыру үшін өте перспективалы екенін көрсетеді.

АҚШ-тың Ок-Ридж ұлттық зертханасы 2010 жылы АІВ-дың жоғары энергиясы туралы жариялады. Механизм литий-ионды аккумуляторлар тұжырымдамасына ұқсас, бұл топ l-Mn₂O₄ шпинельді фазасы ретінде катод Al³⁺ в иондарын қабылдауға қабілетті. Электролит AlCl₃-MEICl қышқылы (2 : 1 моль арақатынасы). Мұқият пысықталған эксперименталды деректер жоқ, жұмыс AlMn₂O₄ l-Mn₂O₄ Al³⁺ кезінде AlMn₂O₄ айналады деген қорытынды жасалды. Al-Mn₂O₄ ұяшығының сыйымдылығы мен кернеуі 400 mAhG1 және 2,65В. Кейінірек, V₂O₅ АІВ өнімділігі туралы, нано катод және қышқыл AlCl₃-MEICl электролит al-V₂O₅ 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 Al³⁺ интеркаляциялайды. Бұдан бұрын al³⁺ - деинтеркаляция иондарын интеркаляциялау мүмкіндігі қарастырылды.

Al-Mn₂O₄ және Al-V₂O₅ жасушаларының таралуы бүкіл әлем бойынша іске қосу үшін керемет мән. Қоршаған ортаның температурасын іздеуге академиялық қызығушылық, Al³⁺ Ван иондарын интеркаляциялау мүмкіндігі туралы хабарланады. Сондай-ақ, V₂ нанотүтікшелерінде деинтеркаляция болмауы және Al-VO₂ жасушалары 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 сағ г 1 зарядталды. Есептеу, моделдеу Al³⁺ + екі иондарын мольге енгізуді көрсетеді және VO₂ Кристалл деформациялар жоқ, сондықтан теориялық қуаты 485 мА С.г 1.[33] Al кері тұндыру үшін, терең

қиындықтар бар. AlCl_3 - bmcl 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

mAhg1, тиісінше Al-V2O5(Ni), Al-V2O5 (PTFE) және Al үшін–Ток тығыздығы 44,2 ма г кезінде V2O5 (PVDF) ұяшықтары Ni-да V2O5 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-V2O5 жасушаларының белсенділігі компоненттердің қайтымды коррозиялық реакциялары AlCl_3 -MEICl тот баспайтын болат ток қабылдағыш V2o5 деинтеркаляция процестері анықталды.[24]

3 Тәжірибиелік бөлім

3.1 Электролитті дайындау

Барлық химиялық заттар құрғақ аргон атмосферасында бардақта жасалды. Екі қышқыл ионды сұйықтықтар AlCl_3 - $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ молярлық қатынасы (яғни 1,5: 1 және 1 : 1 AlCl_3 -тің $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ -ге AlCl_3 (сусыз ұнтақ, 99,99%, Aldrich) және $[\text{EMIM}]\text{Cl}$ (N 99%, Aldrich) мензурканы пайдалана отырып, магниттік араластыру өзектердін пайдалану арқылы баяу қосылған. AlCl_3 және $[\text{EMIM}]\text{Cl}$ арасында болатын жоғары экзотермиялық реакция дайындау кезінде, жеңіл ақ түтін байқалады. Реакция жылдамдығын бақылау және электролиттердің ыдырауын болдырмау үшін, мұқияттылық қажет. Біздің зерттеуге, ионды сұйықтықтар AlCl_3 – $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ өткізгіштіктерін өлшеу, екі 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.

Термиялық талдау. Дифференциалды сканерлеу калориметриясын (DSC) өлшеу барлық ILS және таза $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ -де DSC Q2000 (TA Instruments) көмегімен жүргізілді. Әр композиция үшін ~ 6-7 мг қолғап қорабының ішіне өлшеніп, термиялық өңдеу үшін алюминий қалыптарға салынған. ILS үшін өңдеу үш кезеңнен тұрды:

- бөлме температурасынан -70°C-қа дейін салқындату, салқындату жылдамдығы 5 °C/мин;
- -70°C-та 1 минут күту;
- +90°C-қа дейін қыздыру, қыздыру жылдамдығы 10°C/мин.

Бөлме температурасында қатты болатын таза $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ үшін өңдеу 10°C/мин қыздыру жылдамдығын қолдана отырып, қосылысты 180°C дейін қыздыру болды.

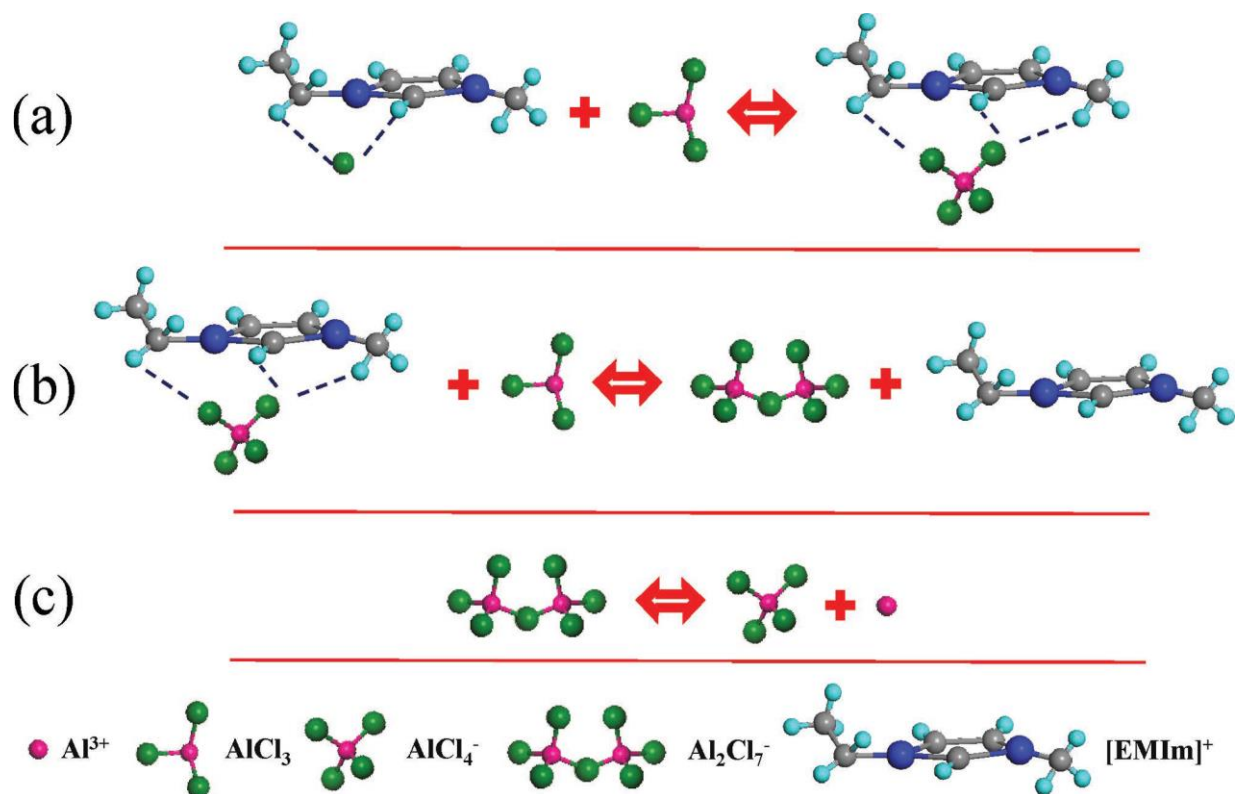
Электрохимиялық эксперименттер

Электрохимиялық эксперименттер, оның ішінде циклдық вольтамперометрлер және хроноамперометрия, аргонда толтырылған қолғапты жәшік ішінде, үш электродтық электрохимиялық элемент және Потенциостат / Гальваностат 273А моделі арқылы жүргізілді. Электролит 2 : 1 AlCl_3 – $[\text{EMIm}]\text{Cl}$ ионды сұйықтық және электролит 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 Аль спираль жоғары сапалы тазарту алюминий (99,999%,

Альфа Aesar) жасалған. Электрод, электролитпен әсерлесу үшін Al-сымнан 1-ден 2 мм-ге дейін шағын пластикалық түтіктің ішінде жабылған таза алюминий сым болып табылады. Омикалық құлдырауды төмендету үшін эталондық және қарсы электродтар тікелей электролиттерге 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 бардакқа көшіріледі. Алайда, Al жұмыс электродтары, сондай-ақ Al эталоны және электродтар есептеуіштері қосымша 25% (көлемі бойынша) H_2SO_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 273A 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]

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) $1,0 \times 1,0$ 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, ПЭК тогы бойынша әрбір тұндыру жағдайы үшін анықталады.[25]



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



3.2 Сурет - Аргон атмосферасына толған бардакта жасалған электролит

3.2 Күріш қабығы мен жаңғақ қабығынан көп қабатты графен алу

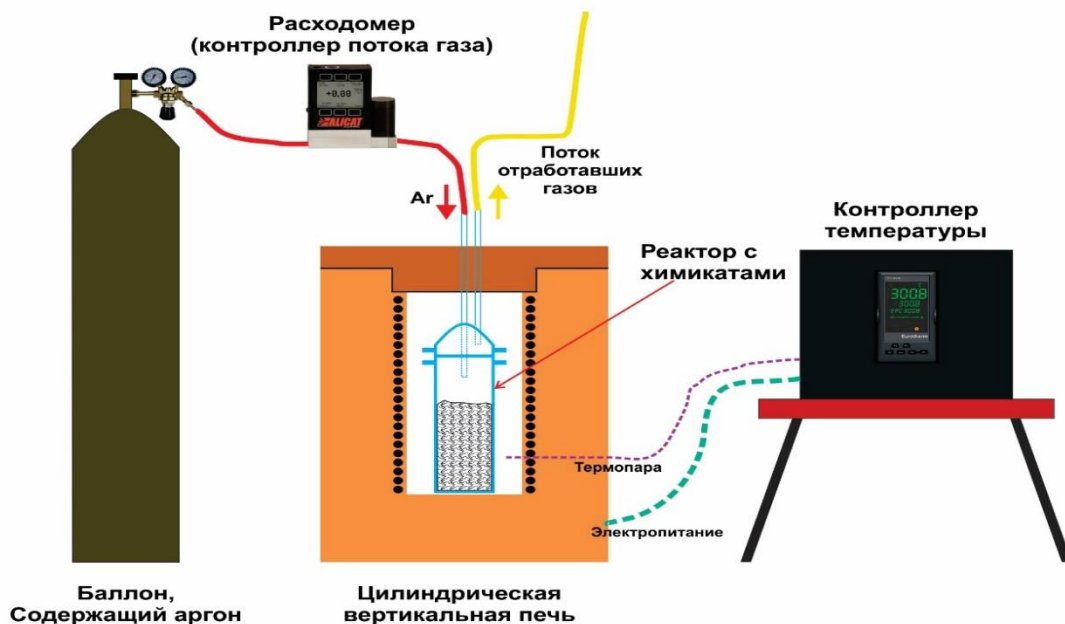
Материалдар мен әдістер

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.

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.



3.3 Сурет - Белселдірілген көміртек материал алу процесінің иллюстрациясы



3.4 Сурет - Карбонизациялау және активтендіру жүйесінің
принциптік схемасы

Осыдан кейін ерітінді калий гидроксидін жою үшін декантацияланды. Содан кейін, ерітіндіні $\text{pH} \sim 7$ 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]

Катод материалын дайындау

Дайын активтелген материалды- 80% ,құрғақ күлді -10 және PDF 10 қосып араластырдық. Дайын болған материал токтүсіргіш ретінде алынған мыстың үстіне біркелкі жағылды.

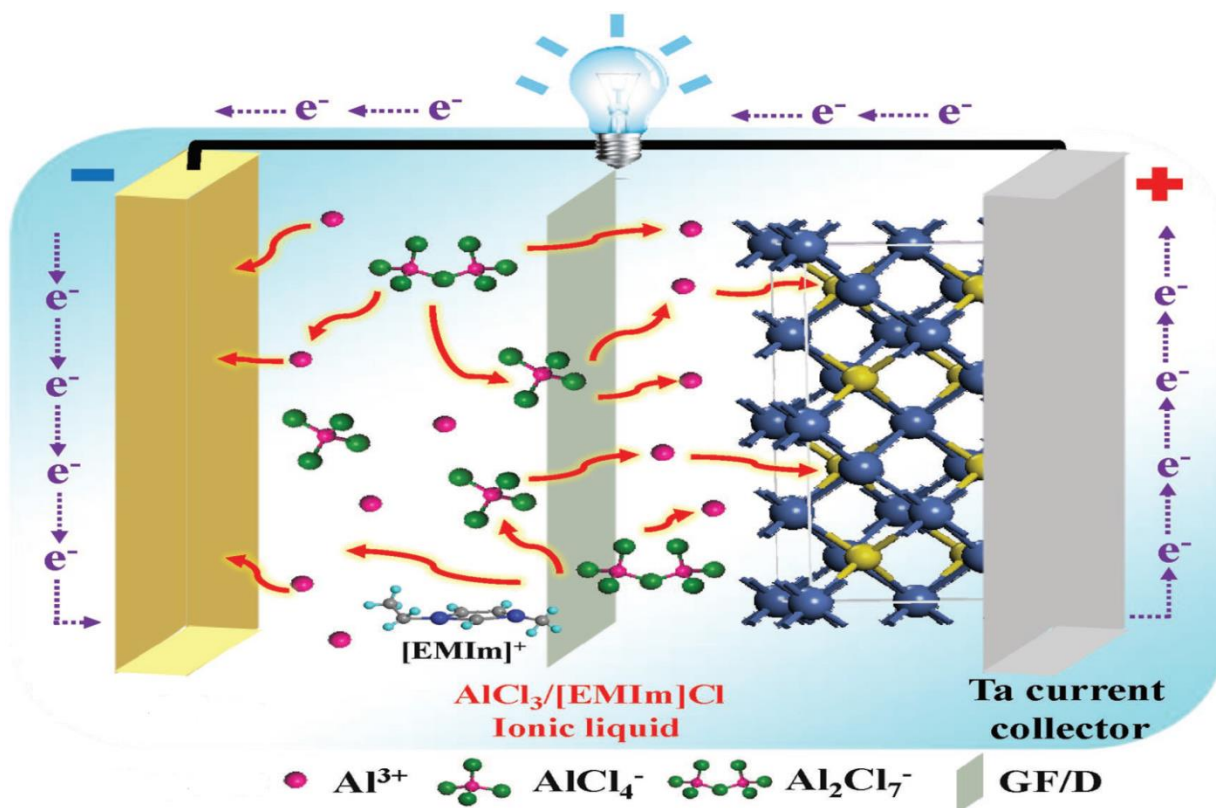


3.5 Сурет - белселдірілген көміртек материал мен күлді араластыру

3.3 Алынған үлгіні талдау

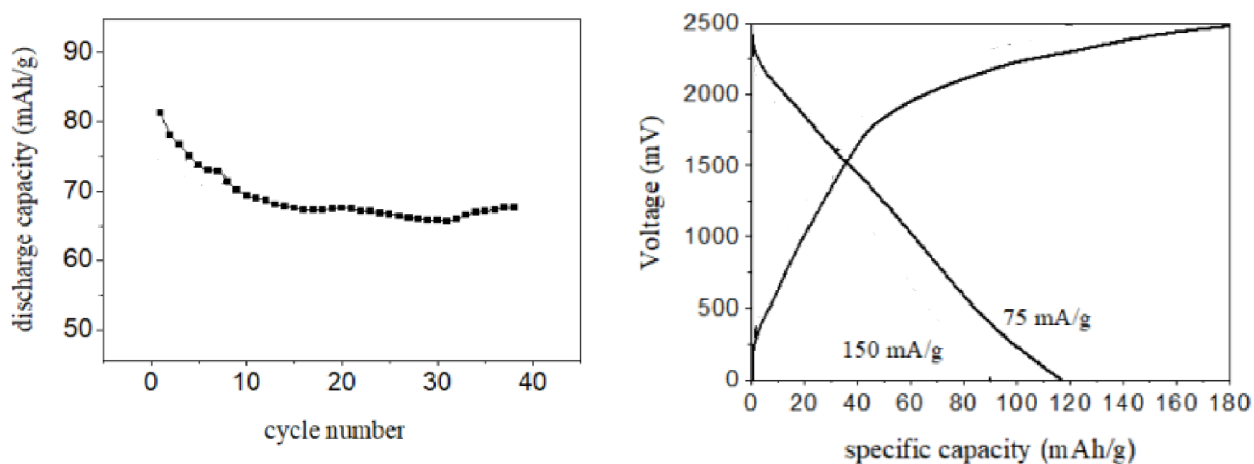
Қайта зарядталатын электрондық құрылғыларға үнемі өсіп келе жатқан сұранысқа байланысты, батареялар энергияны сақтау жүйелері үшін тартымды. Жаңа батарея Al_3 +интеркаляция және деинтеркаляция негізіндегі алюминий-ионды аккумулятор катод ретінде, графен композитін пайдалана отырып дайындалады.

Материалы жоғары таза алюминий - фольга анод ретінде. Бұл алюминий-ионды батарея түрі, құрамында 1-этил-3 ионды сұйықтығы бар электролит, $AlCl_3$ бар - метилимидазолий хлориді ([EMIM]CL). Гальваностатикалық заряд / разряд өлшеулер 0,1-2,5 В кернеу диапазонында жүргізілген. $Al / AlCl_4^-$. Ток кезінде 82mA сағ г-1 разрядының бастапқы үлестік сыйымдылығы тығыздығы 100 mA сағ г - 1 жетеді, ал разрядтық сыйымдылық жоғары қалады 60 mA сағ г - 1 және 40 циклден кейін, Кулондық тиімділігі 95%. Әдетте, 150 mA г-1 кезіндегі ток тығыздығы үшін бастапқы заряд және разряд сыйымдылықтар тиісінше, 90 және 85 mA сағ г-1 құрайды.



3.5 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.



3.6 Сурет - Алюминий ионды аккумулятордың электрохимиялық сипаттамалары

ҚОРЫТЫНДЫ

Бұл диссертациялық жұмыс барысында АИА алу әдістері, қолдану аясы, қасиеттері, құрылымы қарастырылды. Осылайша, біз жаңа қайта зарядталатын АИА әзірледік. Аккумулятор Al анод ретінде, белселдірілген көміртек материал катод ретінде және $AlCl_3$ -[EMIm]Cl электролит ретінде пайдаландық. Аккумуляторлық батарея 71 мА ч 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.

ҚЫСҚАРТЫЛҒАН СӨЗДЕР МЕН АНЫҚТАМАЛАР

Осы магистрлік диссертацияда келесідей анықтамалар мен қысқартулар пайдаланылады:

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	Белгілі бір мөлшердегі концентрацияда, электірлік 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.