

Қазақстан Республикасы Тәуелсіздігінің 30 жылдығына арналған «Сейфуллин оқулары – 17: «Қазіргі аграрлық ғылым: цифрлық трансформация» атты халықаралық ғылыми – тәжірибелік конференцияға материалдар = Материалы международной научно – теоретической конференции «Сейфуллинские чтения – 17: «Современная аграрная наука: цифровая трансформация», посвященной 30 – летию Независимости Республики Казахстан.- 2021.- Т.1, Ч.2 - Б.415-418

РЕНТГЕНДІК ЗЕРТТЕУ АККУМУЛЯТОР БАТАРЕЯЛАРЫНЫҢ КАТОДТЫ ЭЛЕМЕНТІН ЖАСАУ ҮШІН НАТРИЙ ФТОРФОСФАТТАРЫНЫҢ ҚҰРЫЛЫМЫН ҚАЛЫПТАСТЫРУ

Ускенбаев А.Д., магистрант

Ускенбаев Д.Е., PhD докторы, асс., профессор

Хамзина Б.Е., п.ғ.д., «РЭТ» кафедрасының доценті

С.Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық университет

Жұмыста ток көздерінде қолдану үшін натрий фосфаттары негізінде катод элементтерінің құрылымын қалыптастыру бойынша зерттеу нәтижелері келтірілген. Құрылымның қалыптасуы қатты фазалық әдіспен аралық ұнтақтаумен және температураны кезең-кезеңмен көтеру арқылы термиялық өңдеумен жүзеге асырылды. Зерттеу нәтижесінде NaFePO_4F құрылымын қалыптастырудың оңтайлы температуралық режимі $600-640\text{ }^\circ\text{C}$ температураға сәйкес келетіні анықталды. Катод элементі материалдарының фазалық құрамын рентгендік құрылымдық зерттеу анықтады. Сонымен қатар, үлгілердің дифрактограммаларында қарқынды рентген сәулелері NaFePO_4F номиналды құрамына сәйкес келеді. Сонымен бірге, белгісіз фазалардың іздері байқалады, өйткені дифрактограммада мақсатты құрылымға жатпайтын кішкентай шыңдар бар. Электрофизикалық сипаттамаларды зерттеуі үлгілердің заряд тасымалдаушыларының (Na^+) қозғалғыштығының жоғарылағанын көрсетті.

Түйінді сөздер: дифрактограмма, ток көзі, катод элементі, құрылым, фаза, температура, құрам.

Қазіргі уақытта энергетика саласында әртүрлі бағыттағы автономды тұтынушылар үшін әртүрлі ток көздері (аккумуляторлар) ерекше орын алады. Атап айтқанда, металл-иондық аккумуляторлар. Металл-иондық аккумуляторлар (МИА) әртүрлі салаларда кеңінен қолданылады: портативті электрониканың электр тізбектерін (Вт·сағ бірліктері) қуатпен қамтамасыз етуден бастап, электр көлігін (ондаған кВт·сағ) және ғарыш аппараттарын энергиямен жабдықтау жүйелерінде пайдалануға дейін, бұл олардың жоғары меншікті энергия сыйымдылығымен, бірнеше циклге төзімділігімен (сыйымдылығы 80% - дан асатын мыңдаған цикл), тез зарядтау/разрядтау процесімен және қызмет ету мерзімінің ұзақтығымен байланысты. МИА арасында ең танымал-литий негізіндегі композициялар. Бірақ, бір жағынан, литийдің жетіспеушілігіне байланысты, екінші жағынан, электрофизикалық

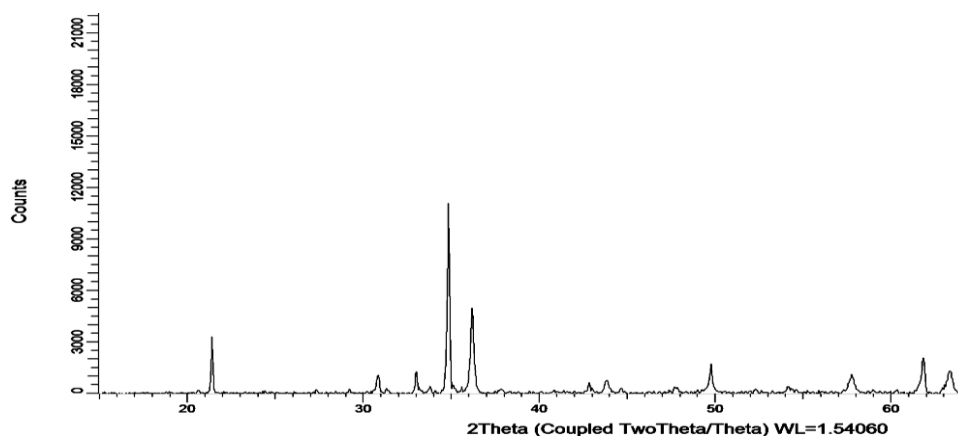
сипаттамаларды жоғарылату мүмкіндігіне байланысты, жаңа құрылымдарды әзірлеу арқылы металл-иондық аккумуляторлардың жұмысын жақсарту үшін ғылыми-зерттеу жұмыстары мен жаңа әзірлемелер үнемі жүргізілуде [1-4]. Алайда, жаңа технологиялар металл-иондық батареяларға қойылатын талаптарды күшейтеді, бұл металл-иондық батареяларды құрайтын жаңа перспективті материалдарды іздеуде де, құрамын, құрылымын, морфологиясын және т. б. өзгерту арқылы қол жетімді материалдардың сипаттамаларын жақсарту жолдарын жасауда да зерттеу қызметін ынталандырады. Негізгі күштер аккумулятордың меншікті энергия сыйымдылығын арттыруға бағытталған, оған екі жолмен қол жеткізіледі: бірлік ұяшықтың жұмыс кернеуін арттыру (катод элементінің потенциалы) және/немесе сақталған электр зарядының мөлшерін көбейту (нақты сыйымдылық, ол негізінен катод материалымен шектеледі). Өтпелі металдардың фторидофосфаттарына негізделген катодты материалдар жоғары әлеуетке ие, бұл фосфат тобының индуктивті әсерінің синергизмімен және фтордың жоғары электрөткізгіштігімен түсіндіріледі, бұл теориялық нақты сыйымдылықтың тартымды мәндерімен (200 мА·сағ/г-нан жоғары) бірге осы материалдар класының жоғары энергия сыйымдылығын қамтамасыз етеді. Фторидофосфаттардағы сілтілік және өтпелі металл катиондарының сипатына байланысты әртүрлі құрылымдық типтер жүзеге асырылады, олардың өзгеруі және модификациясы катод материалдарының электрофизикалық сипаттамаларын дәл баптауға мүмкіндік береді.

Металл-иондық аккумуляторлардың жұмыс параметрлеріне әсер ететін негізгі элемент катодты элемент болып табылады. Қазіргі уақытта әртүрлі құрамдағы жаңа катод элементтері әзірленуде [5-7]. Металл-иондық аккумуляторларда заряд тасымалдаушылардың түріне байланысты литий, натрий және т.б. бөлуге болады. Олардың ішінде ең көп тарағаны - литий металл-иондық аккумуляторлар. Литий жетіспеушілігіне байланысты және батареялардың өнімділігін одан әрі арттыру үшін калий мен натрий негізіндегі катод элементтерінің жаңа түрлерін дамыту бойынша зерттеулер жүргізілуде. Калий негізіндегі катод элементтерін өндірудің күрделілігіне байланысты негізгі зерттеулер натрий негізіндегі батареяларды жасауға бағытталған.

Материалдарды синтездеу әр түрлі жолдармен жүзеге асырылады: химиялық, әртүрлі термо-механикалық қайта өңдеумен стандартты керамикалық технология, золь-гель әдісі, гидротермалдық әдіс және т.б. NaFePO_4F номиналды композицияларының металл-иондық аккумуляторлары үшін катод элементтерін жасауға арналған материалдарды синтездеу аралық сынықтармен мерзімді термиялық өңдеумен керамикалық технологиямен жүзеге асырылды.

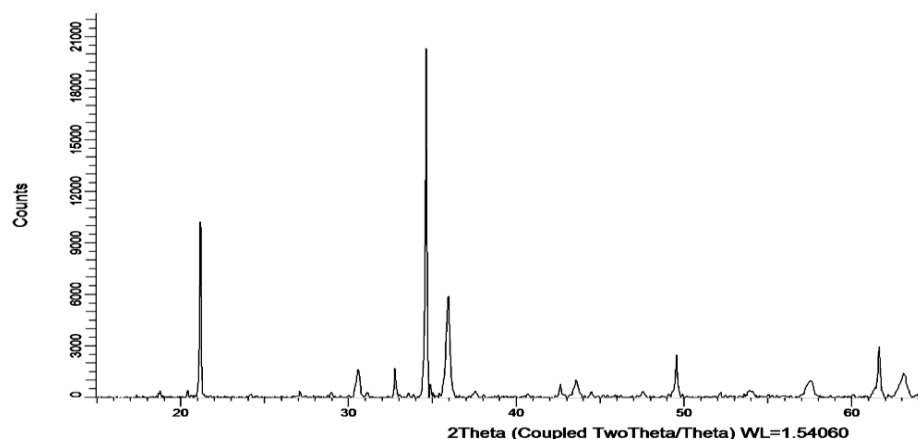
Бастапқы зарядты дайындау үшін келесі реактивтер қолданылды: «талдау үшін таза» бір алмастырылған калий фосфорқышқылды маркасы, «қосымша таза» маркалы темір тотығы және "таза" маркалы фторлы аммонийі және «қосымша таза» маркалы фторлы натрийі. Термиялық өңдеу СНОЛ – 8,5 / 1100 типті муфель пешінде жүргізілді. Үлгілердің фазалық

құрамы Bruker D8ADVANCE ECO, CuK α , WL = 1,54060 маркалы дифрактометрде рентген-дифракциялық әдіспен зерттелді, элементтік талдау атомдық күш микроскопында және растрлық электронды микроскопта микроқұрылым жүргізілді. Бастапқы компоненттерді дайындау үшін алдын ала бастапқы реактивтер 120 - 150 °C температурада қыздырылды. Кейін қажетті стехиометрия ұнтақтарының қоспасын мұқият араластырды, шар диірменінде ұнтақталып және корундиз тиглінде 630 °C температурада 6 сағат бойы термиялық өңдеуден өтті. Термиялық өңделген қоспаны қайтадан шар диірменінде мұқият ұнтақтап, диаметрі 15 мм және қалыңдығы 1,5 мм 120 МПа қысыммен таблеткаларға басылды. Соңғы термиялық өңдеу 630-640 °C температурада 12 сағат ішінде жүргізілді. Содан кейін тазартылған үлгі қайтадан 2 мкм-ден аз фракцияға дейін жуылды. Бөлшектердің негізгі құрамы (75-80 %) 1 мкм-ден аз фракциялар болды (500 нм-ден 1 мкм-ге дейін). Зерттеу барысында катод элементін алу үшін үлгі 120 МПа қысыммен және 1,5 мм қалыңдығы мен диаметрі 10 мм болатын таблеткаларға басылды және 6 сағат ішінде 640 °C температурада тазартылды. Үлгілердің дифрактограммалары 1,2 суретте көрсетілген.



Сурет 1. Алдын-ала синтезделген NaFePO₄F композициясының 630-640 ° C температурасындағы дифракциялық сызбасы

Термиялық өңдеудің нәтижелері көрсеткендей, екі құрамда да фазааралық әсерлесу 530–540 ° C-тан басталады. Алайда, бұл температураларда процесс өте баяу жүреді, ал сынамалардың дифракциялық заңдылықтарында сынамалардың қалыптасқан кристалды құрылымдарынан шағылыстары өте әлсіз және бұлыңғыр болды. 600-630 ° C жасыту температурасында NaFePO₄F номиналды құрамы үлгілерінде дифрактограммаға рентгендік шағылыстың күштілігі байқалды.



Сурет 2 . 640 ° C температурада синтезделген NaFePO₄F құрамындағы катодты элементтің үлгісінің дифракциялық үлгісі

Алайда, бұл температурада шағылыстар әлсіз болып қалды, сондықтан бұл композицияға арналған мақсатты құрылымның қалыптасуының басталу режимі жоғары температурада болады. Синтездеу температурасы үлгінің 640 ° C-қа дейін одан әрі жоғарылағаннан кейін дифрактограммада айқын рентгендік шағылыстырулар пайда болды, бұл сынамалық құрылымдардың кристалдылығының жоғарылауы деп айтуға болады. Алынған нәтижелердің фазалық құрамы мен құрылымына келетін болсақ, алдын ала термиялық өңдеу мен соңғы термиялық өңдеудің дифракциялық заңдылықтарын салыстырмалы түрде талдау нәтижесі көрсетті: екі режимде де негізгі селективті рентген шағылыстары NaFePO₄F композициясының мақсатты құрылымына сәйкес келеді деп айтуға болады. Алайда, алдын-ала термиялық күйдірудің үлгілерінде мақсатты фазаға қатысы жоқ шағын рентген шағылыстары бар. Болжам бойынша, оларды құрамы белгісіз қоспалардың фазаларына жатқызуға болады. Бірақ, соңғы термиялық өңдеуден кейін қоспаның рентгендік шағылыстары пайда болмады, бұл компоненттер толық өзара әрекеттескенше алдын ала термиялық өңдеу уақытын ұлғайту қажет болуы мүмкін. 500-1000 нм фракциясынан тұратын нанодисперс бөлшектеріне негізделген катод элементінің үлгілері термиялық өңдеуден кейін үлгіден 3 есе жоғары нақты бетке ие болды, бұл катод элементіндегі заряд тасымалдаушылардың интеркаляция процесіне оң әсер етуі мүмкін.

Моновалентті катиондар тобының элементтеріне негізделген металл-иондық аккумулятордың катодты элементінің материалдық құрылымын қалыптастыру бойынша зерттеу нәтижелері литий катионын алмастырудың ең оңтайлы катионы натрий катионы екенін көрсетті NaFePO₄F катодты элементі құрамының қажетті құрылымын алу термиялық-механикалық қайта өңдеудің құрамы мен режиміне байланысты екенін анықтады. Бір фазалы құрылымдар аралық ұнтақтаумен кезең-кезеңмен термиялық өңдеу арқылы қалыптасады. Термиялық өңдеудің оңтайлы температурасы 600-640 ° C аралығында, ұзақтығы 6-12 сағат. Катод элементінің нақты бетін арттыру

үшін өлшемі 1 мкм-ден аз нанодисперсті бөлшектерді қолдану қажет екендігі анықталды.

Қолданылған әдебиеттер тізімі:

1 Kosova N.V., Podugolnikov V.R., Devyatkina E.T., Slobodyuk A.B. Structure and electrochemistry of NaFePO₄ and Na₂FePO₄F cathode materials prepared via mechanochemical route // Materials Research Bulletin. – 2014. – V. 60. – P. 849-857.

2 Xiong H., Liu Y., Yang Y., Shao H. Carbon-polytetrahydrofuran double-coated Na₃V₂(PO₄)₂F₃ submicron-composite as high-energy/power cathode material for sodium metal battery // Journal of the Electrochemical Society. – 2018. – V. 165. – №5. – P.A746-A756 қол жеткізу режимі:<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.0181805jes>. Өтінім берілген күн:20.08.2020

3 Barker J., Saidi M.Y., Swoyer J.L. Electrochemical insertion properties of the novel lithium vanadium fluorophosphate, LiVPO₄F // Journal of the Electrochemical Society. – 2003. – V. 150. – №10. – P. A1394-A1398.

4 Mao W., Tang H., Tang Z., Yan J., Xu Q. Configuration of Li-ion vanadium batteries: Li₃V₂(PO₄)₃(cathode) || Li₃V₂(PO₄)₃ (anode) // Ecs Electrochemistry Letters. – 2013. – V. 2. – №7. – P. A69-A71.

5 Park Y.U., Bai J.M., Wang L.P., Yoon G., Zhang W., Kim H., Lee S., Kim S.-W., Looney J.P., Kang K., Wang F. In situ tracking kinetic pathways of Li⁺/Na⁺ substitution during ion-exchange synthesis of Li_xNa_{1.5-x}VOPO₄F_{0.5} // Journal of the American Chemical Society. – 2017. – V. 139. – №36. – P. 12504-12516.

6 Bianchini M., Fauth F., Brisset N., Weill F., Suard E., Masquelier C., Croguennec L. Comprehensive investigation of the Na₃V₂(PO₄)₂F₃-NaV₂(PO₄)₂F₃ system by operando high resolution synchrotron x-ray diffraction // Chemistry of Materials. – 2015. – V. 27. – №8. – P. 3009-3020.

7 Shakoor R.A., Seo D.H., Kim H., Park Y.U., Kim J., Kim S.W., Gwon H., Lee S., Kang K. A combined first principles and experimental study on Na₃V₂(PO₄)₂F₃ for rechargeable Na batteries // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – V. 22. – №38. – P. 20535-20541