

FTAMP 31.21.18

Е.Ж. Усипбекова¹ – негізгі автор, | ©
Г.А. Сүлейменова², Г.А. Сейлханова³



¹PhD, доцент м.а., ²Докторант, ³Хим. ғылым. д-ры, профессор

ORCID

¹<https://orcid.org/0000-0001-8367-1800> ²<https://orcid.org/0000-0002-2338-8453>

³<https://orcid.org/0000-0002-9939-8316>



^{1,2,3}Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті



Алматы қ., Қазақстан



¹enlik.ussipbekova@gmail.com

<https://doi.org/10.55956/QBVJ3910>

САЗДАР НЕГІЗІНДЕ ИОНДЫҚ ӨТКІЗГІШТІГІ ЖОҒАРЫ ПОЛИМЕРЛІ ЭЛЕКТРОЛИТТЕР ЖАСАУ

Аңдатпа. Қазіргі уақытта литий ионды батареялар үшін қатты электролиттердің дәстүрлі сұйық электролиттермен салыстырғанда кеңірек қолданысқа ие. Осыған байланысты иондық өткізгіштігі жоғары, қауіпсіз және механикалық төзімді мембраналар алу мақсатында ПВДФ, ДМФА, литий тұздары және әр түрлі толтырғыштар (каолин, бентонит) негізінде композициялық мембрана-сеператорлар алынды. Алынған мембрана-сеператорлардың келесі құрамы жақсы көрсеткішке ие болды: ПВДФ-LiF-каолин және ПВДФ-Li₃PO₄ – каолин, иондық өткізгіштері $\sigma = 9 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ және $\sigma = 11,3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Сканерлеуші электрондық микроскоп арқылы КПЭ-нің беттік морфологиясы зерттелді. Жоғары иондық көрсеткішке ие болған КПЭ-нің термофизикалық қасиеттері зерттеліп, термогравиметриялық қисықтар алынды. Зерттеу нәтижесінде алынған композиттік мембраналардың химиялық ток көзі үшін қолдануға болатындығы анықталды.

Тірек сөздер: мембрана-сеператор, толтырғыштар, иондық тасымалдау, иондық өткізгіштік, батарея, химиялық ток көзі.



Усипбекова, Е.Ж. Саздар негізінде иондық өткізгіштігі жоғары полимерлі электролиттер жасау [Мәтін] / Е.Ж. Усипбекова, Г.А. Сүлейменова, Г.А. Сейлханова // Механика және технологиялар / Ғылыми журнал. – 2024. – №2(84). – Б.256-265. <https://doi.org/10.55956/QBVJ3910>

Кіріспе. Энергия өңдеу үшін мұнайды қолдану қоршаған ортаға айтарлықтай зиян әкеледі, сонымен қатар ол арқылы алынатын энергия шектеулі болып табылады. Осыған байланысты жел, ядролы және күн секілді қайта қалпына келетін энергия көздерін дамыту басты назарда. Алайда, олар да уақыттың өзгерісіне байланысты үздіксіз немесе үнемі энергиямен қамтамасыз ете алмайды. Сондықтан ғалымдардың зерттеуі энергия көздерін үздіксіз болуын шешу үшін электр энергиясын жинақтау, сақтау қажеттігіне әкелді. Бүгінгі таңда техника мен технологияның қарқынды даму кезеңінде литий-ионды аккумуляторлардың қолдану аймағы кеңейде, өйткені бірқатар техника тұрақты ток көзін беретін аккумуляторлар арқылы жұмыс жасайды. Тұрмыстық техникада, электр машиналарында, ұялы телефондар, ноутбуктер, сандық камералар, бейнекамералар және электромобильдер сияқты

құрылғылардағы батареялардың энергия сақтау қондырғыларының энергия көзі ретінде қолданылатын аккумуляторының басым түрі осы – литий ионды аккумуляторлар. Литий-ионды аккумуляторлардың энергия тығыздығы жоғары, олардың қызмет ету мерзімі өте ұзақ, тез зарядталады және баяу өздігінен зарядсызданады. Литий-ионды аккумуляторларға сұраныстың артуына байланысты ғалымдар да осы тақырып төңірегінде көптеген зерттеулер жүргізуде.

Литий-ионды аккумуляторлардың құрылымына келер болсақ төрт бөліктен тұрады: катод, анод, электролит және сепаратор, соның ішінде сепаратор иондарды тасымалдау үшін резервуар қызметін атқара отырып, катод пен анод арасын электрлік изоляциялайтын маңызды бөлік болып табылады [1-3]. Сондықтан батареялар дайындауда сепараторлар жасаудың маңызы зор. Сепараторға қойылатын талаптар: біріншіден, химиялық тұрақтылық; сепаратор материалы батарея толық зарядталған кезде қоршаған ортаның жоғары химиялық белсенділігі жағдайында электролит пен электрод материалдарына химиялық төзімді болуы керек; екіншіден, кеуектілік және кеуек мөлшері: сепаратордың әдеттегі кеуектілігі 40 пайызды құрайды. Егер кеуектілік үлкен болса, батареяны өшіру кезінде оның тесігін жабу қиын болуы мүмкін. Кеуектерде электролит болып, сол арқылы иондардың электродтар арасында қозғалуын қамтамасыз етуі қажет. Кеуектер біркелкі таралып, токтың да біркелкі таралуын қамтамасыз ететін бұралмалы құрылымға ие болуы керек; үшіншіден, ылғалдылық: ол толық сулануды қамтамасыз ететін электролитпен үйлесімді болуы керек және электролит циклдің қызмет ету мерзімін сақтай отырып, сепараторды үнемі сулай алуы керек; төртіншіден, қалыңдығы мен беріктігі: сепаратор батареяның қуаты мен меншікті қуатын ұстап тұру үшін жеткілікті жұқа болуы керек және орау процесінде созылуды немесе зақымдануды болдырмау үшін жеткілікті созылу беріктігіне ие болуы керек. Сепаратордың қалыңдығы химиялық жүйеге байланысты 25,4 мкм-ден 12 мкм-ге дейін болса, ұяшық қасиеттеріне нұқсан келтірмейді; бесіншіден, термиялық тұрақтылық және өшіру: сепаратор қалыпты жұмыс температурасында термиялық тұрақты болуы керек және термиялық шығарындылар пайда болатын температурадан сәл төмен температурада өшіруге қабілетті болуы керек [4].

Сепараторлардың аталған қасиеттерін жақсарту мақсатында ерекше жетістікке қол жеткізген тәсілдердің бірі ол бейорганикалық толтырғыштар, керамика [5-8], қатпарлы глина [9], орғано-бейорганикалық гибридті материалдар [10] және мезакеуекті материалдар [11-13] қосу арқылы композиттік полимерлі электролиттер (КПЭ) дайындау болып табылады. Зерттеуден кейінгі мәліметтер толтырғыштарды қосқаннан кейін полимерлі электролиттердің бірқатар қасиеттерін артқанын байқатты. Сондықтан қатты полимерлі электролиттер қарапайым сұйық электролиттермен салыстырғанда тығыздығы төмен болып, қауіптілігі аз және тиімді болғандықтан жақсы балама болып табылады [14]. Соңғы кездері литий-ионды аккумуляторлар жүйелерінде мембрана-сепараторлар ретінде ең жиі қолданылатын олар полиэтилен (PE), полипропилен (PP) және олардың қоспалары (PE-PP) сияқты кеуекті полиолефинді мембраналар, олардың арзан, жақсы икемділігі, салыстырмалы түрде жоғары механикалық талаптарға ие беріктігі және термиялық тұрақтылығы, кеуекті құрылымы сепаратор дайындау үшін қажет қасиеттер болып табылады [15]. Алайда, полиолефин мембраналарының балқу температурасының төмен болуы оларды пайдалану кезінде қауіпсіздікке қауіп төндіреді, себебі батареялар жоғары температурада қолданылады [16,17].

Статистикалық талдауға сәйкес батареяның істен шығу себептері батареяның қауіпсіздігіне қатысты мәселелердің көпшілігі осы сепараторға байланысты болып келеді [18]. Сондықтан көптеген ғылыми зерттеулер барлық талаптарға сай келетін жақсы мембраналық сепараторларды таңдауды зерттеуге бағытталған.

Болашақта қайта зарядталатын батарея сепараторларына қойылатын талаптар жоғары болғандықтан, осындай қасиеттерге ие жетілдірілген сепараторларды дайындау, жаңа сепараторлық конструкцияларды әзірлеу, озық құрамды сепараторлар дайындау үшін қосымша зерттеулер қажет болғандықтан, осы жұмыста химиялық тоқ көздері үшін қолданылатын композициялық полимерлі электролиттердің алынуы және олардың физика-химиялық қасиеттері сипатталынды. Алынған қатты полимерлі электролиттердің иондық өткізгіштік қасиетіне толтырғыш құрамының тиімділік әсері қарастырылды.

Зерттеу шарттары мен әдістері. Зерттеу жұмысын жүргізу мақсатында органикалық еріткіш ретінде «хт» маркалы N,N диметилформамид (ДМФА); молекулалық массасы 534000 болатын «хт» маркалы поливинилиденфторид (ПВДФ), «хт» маркалы LiF тұзы; «хт» маркалы Li₃PO₄ тұзы; химиялық талдау үшін арналған «түт» маркалы бентонит, каолин сияқты материалдар мен реактивтер қолданылды.

Зерттеу нәтижесі алынған мембраналарды термиялық өңдеп, құрамындағы артық еріткіштер және ылғалды жою үшін ШС-80-01 МК СПУ кептіргіш шкафы қолданылды. Толықтырғыш бөлшектерінің полимердің ерітіндісінде бірдей таралуы үшін жылытуы бар Heidolph MR Hei-Standard магнитті араластырғышы пайдаланылды. Электрохимиялық қасиеттерін сипаттау үшін Metrohm AUTOLAB компьютерлік басқару станциялы потенциостат-гальваностат құрылғысы қолданылды. Алынған полимерлі мембраналардың беттік морфологиясы, материалдардағы фазалардың саны және олардың таралуы «JEOL JSM-IT200» сканерлеуші электронды микроскоп көмегімен зерттелінді және электронды – микроскопиялық фотографиялар «JEOL JSM-IT200» сканерлеуші электронды микроскоп әдісімен алынды. Үлгілерді электронды микроскопияға дайындау, атап айтқанда үлгілерді асыл металдармен және көміртегімен шашырату үшін Q150T айналмалы эвакуациялық бүріккіш Quorum Technologies Ltd құрылғысы пайдаланылды. Магнетронды шашырату әдісі әртүрлі қолданбалы салаларда кеңінен пайдаланылатын әдіс: плазманы жасауға және металдарды жоғары кернеуде, төмен вакуумда және автоматтандырылған буландыруға болады. Q150T қымбат металдарды шашуға арналған оңай ауыстырылатын 57 мм диск нысаналарын пайдаланады. Композициялық полимерлі электролит мембраналардың иондық өткізгіштік қасиетін анықтау үшін алдымен оның қалыңдығы бөлік саны 0,01 мм тең болатын микрометр қолданылды. Алынған мембрана-сепараторлардың жылулық қасиеттері және термиялық тұрақтылығын сипаттау NETZSCH STA 449F3 Jupiter синхронды термиялық талдау құрылғысы арқылы жасалған термогравиметрлік қисықтар арқылы жүргізілді.

Алынған полимерлі мембраналардың иондық өткізгіштігіне қабықшаның қалыңдығын мен жұмысшы көлемін ескере отырып алынған мембрананың кедергі шамасы арқылы есептеу жүргізілді. Мембраналардың көлемдік кедергісі гальваностатикалық импульстік әдіс арқылы қатты электролитте анықталынды. Зерттеу 30°C температурада жүзеге асырылды.

Полимерлі мембраналардың иондық өткізгіштігінің мәндері Ом заңына негізделе отыры есептелінді:

Иондық өткізгіштік төмендегідей теңдеумен есептелінді:

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S} \quad (1)$$

мұндағы: σ – иондық өткізгіштік, $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; l – мембрана қалыңдығы, см; S – жұмыс көлемі, барлық мембрана үшін $2,835 \text{ см}^2$ тең.

Алынған үлгілердің созылғыштық қасиетін анықтауда WDW-3 құрылғысы арқылы анықталды. WDW-3 әмбебап созуды сынау машинасы айтарлықтай жүктемелер кезінде, кернеу, қысу және иілу режимдерінде жоғары берік үлгілердің механикалық сынақтарын жүргізу кезінде стандартталған күш пульсациясының мәнін жасауға арналған.

Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау. Жұмыс барысында алынған полимерлі мембраналардың иондық өткізгіштігін жоғарылату мақсатында құрамы әр түрлі толықтырғыштарды пайдаланып, алты түрлі композициялық полимерлі электролиттің (КПЭ) жұқа қабықшалары немесе мембрана-сеператорлар синтезделіп алынды. 1-кестеде алынған КПЭ-нің құрамы мен белгіленуі келтірілген.

Кесте 1

Синтезделінген мембраналардың құрамы

№	Полимер	Еріткіш	Литий тұзы	Толтырғыш
1	ПВДФ	ДМФА	LiF	-
2			Li_3PO_4	-
3			LiF	бентонит
4			LiF	каолин
5			Li_3PO_4	бентонит
6			Li_3PO_4	каолин

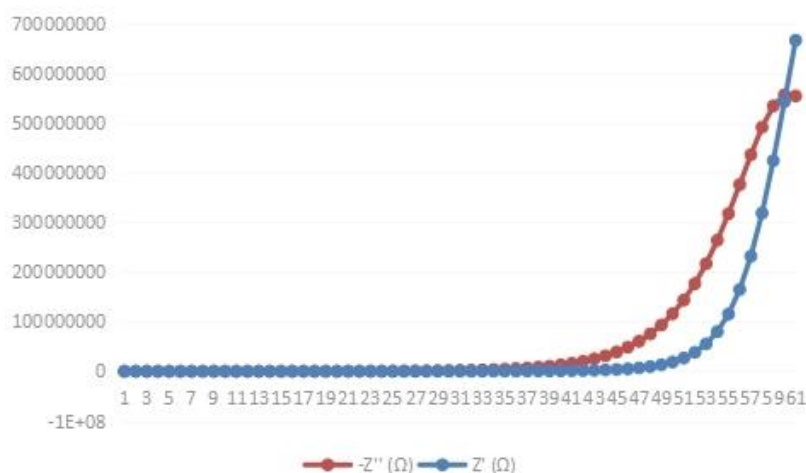
1-кестеде көрінгендей мембраналарды алу литийдің тұздарымен толтырғыштар қоспай және әр түрлі толтырғыштар қосылу арқылы жүзеге асырылды. 1-суретте алынған мембрана қабықшалары келтірілген. Ақ түсті қабықшалардың жұмсақ әрі серпімді болу себебі литий тұзы мембраналарға жұмсақтық қасиет беріп, полимер мен тұз арасында байланыстың қалыптасу кезінде, біріншісінің органикалық еріткішті сіңіруге немесе ауадан ылғал сіңіруге қабілеттілігімен байланысты болуы мүмкін.



Сурет 1. Композициялық полимерлі электролит қабықшалары

Алынған мембраналардың иондық өткізгіштік қасиетін анықтау үшін Metrohm AUTOLAB қондырғысы қолданылды, ол импульстік гальваностатикалық қисық арқылы жүзеге асырылып, ары Excel бағдарламасында график тұрғызылды.

Импульстік гальваностатикалық қисықтарды түсіріп алғаннан кейін импульстің басталуы мен аяқталуы кезіндегі потенциалдардың тік секірісі бойынша омдық кернеудің артуы байқалды. Алынған қисықтан R кедергі мәнін табу арқылы иондық өткізгіштік есептелінді (2-сурет).



Сурет 2. Композитті полимерлік мембрананың импульстік қисығы

Metrohm Autolab потенциостатында NOVA бағдарламасы арқылы график тұрғызылып, сол бойынша полимерлі мембрананың кедергісін пайдаланып иондық өткізгіштікті есептеу мәліметтері 2-кестеде көрсетілген.

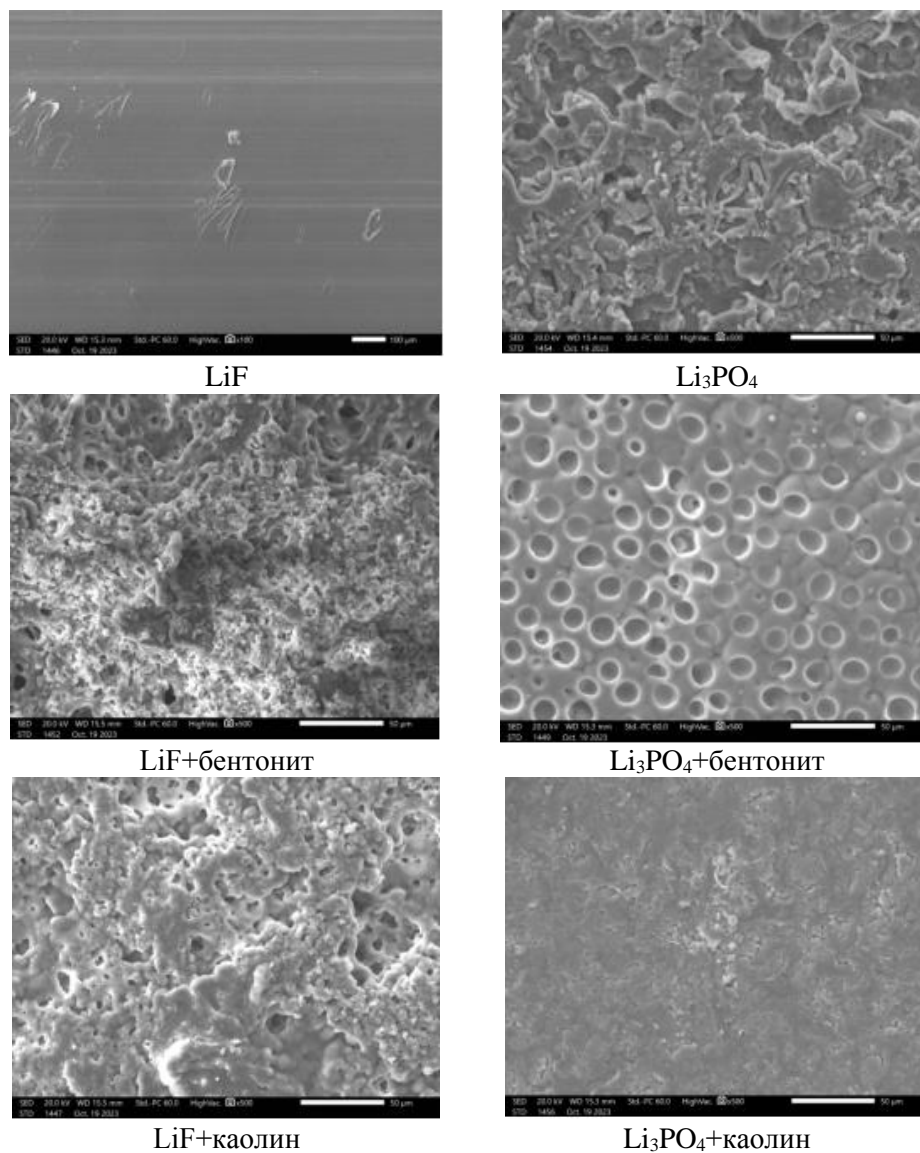
Кесте 2

КПЭ иондық өткізгіштікті есептеу мәліметтері

№	Толтырғыш	l, см	R, Ом	$\sigma, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ (10^{-3})
1	LiF	0,012	0,541	2,8
2	Li ₃ PO ₄	0,012	0,775	3,1
3	Li ₃ PO ₄ + бентонит	0,011	0,748	5,1
4	LiF + бентонит	0,011	0,775	3,6
5	LiF + каолин	0,011	0,548	9,0
6	Li ₃ PO ₄ + каолин	0,011	0,844	11,3

Содан кейін алынған полимерлі қатты электролиттер (қабықшалар) бетінің морфологиясы анықталынды. Аталған зерттеу әдісі қабықшалардың микроқұрылымдарының өзгерісіне толтырғыштар әсерін қарастыруға және электрохимиялық жүйелердегі электролиттердің қасиеттерін сипаттауға мүмкіндік береді. Толтырғыштың майда болып келетін кристалды құрылымы полимер көлеміне гетерогенді бөлшектерді енгізгенде литий катионы бойынша өткізгіштікті қамтамасыз ету және бөлшек беті арқылы заряд өткізу болып табылады, сол себепті қарқас матрицаны беретін полимердің бетіне толтырғыштың бірдей келіп таралуы маңызды болып табылады. Әртүрлі

толтырғыштар арқылы синтезделіп алынған композитті полимерлі мембрана-кабықшалардың беттік морфологиясының 500 есе ұлғайтылған кескіндері 3-суретте келтірілген.

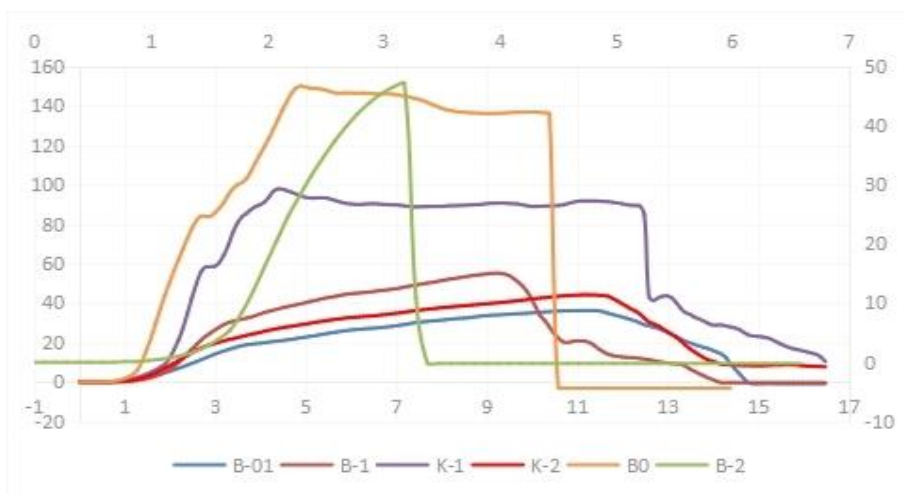


Сурет 3. Синтезделген композициялық полимерлі электролиттің беттік морфологиясы (500 есе ұлғайтылған)

Мембраналардағы полимерлер тығыз және глобулярлық тәрізді болып келеді. Сонымен бірге, зерттеу кезінде толтырғыш бөлшектері полимер қоспасына сәйкес болады деген болжам жасауға болады. Осындан литий фториді (LiF) қосылған үлгінің микросуреті гетерогенді фазаның кристалдарымен толтырылып, қуыс каналдары тығыз құрылымды болып келетінін көрсетеді. Сонымен қатар, бөлшектердің біраз бөлігі нанометрлі күйде полимер массасы ішінде таралған, ал ол өз кезегінде осыған ұқсас тығыз құрылымды қабықша алуға мүмкіндік береді.

Келесі зерттеу нәтижелері композициялық полимерлі электролиттің морфологиялық құрылымын қарастырғанда толтырғыштар, атап айтқанда бентонит пен каолиннің қасиеттеріне сүйене отырып зерттеген кезде, глобулдардың өлшемі үлкейген сайын мембранадағы бос орындардың да көлемі үлкейетіні байқалған, бұл қабықша көлемінде сұйық заттың тұрып қалуына әсер етіп, «гель» тәрізді эффект пайда болуына әкеледі. «Гельдер» иондарды жақсы өткізу қабілетіне ие болып келеді, алайда глобулдың тиімді өлшемін анықтау маңызды болып табылады. Глобулдардың өлшемі артқан сайын, қуыс каналдардың кеңістігі де ұлғайып, бірақ белгілі бір шамаға келгенде, осы каналдардағы сұйық агентті ұстап қалу мүмкіндігі төмендейді. Глобулдардың өлшемі толтырғыш бөлшектерінің өлшеміне байланысты болатындығы бұрыннан белгілі. Алайда бұл процесс полимердің бөлшектермен белгілі бір қанығуы алдында орын алуы мүмкін. Полимердегі таралатын бөлшектердің концентрациясының жоғарылауы барысында глобул бетіне артық бөлшектер орналасуы мүмкін, одан кеуектердің каналдары жабылып, өткізгіштіктің төмендеуіне әкеп соғады.

Зерттеу барысында алынған қабықшалардың механикалық қасиетін сипаттау үшін WDW-3 қондырғысында оның созылғыштық қасиеті зерттелінді. Ол үшін қондырғыға 1×2 см көлемде үлгі өлшеніп алынып, одан кейін қондырғыға бекітілді. Компьютер бағдарламасы арқылы күш F пен үлгінің жұмыс бөлігінің абсолютті ұзаруы Δl арасында созылғыштық графигі тұрғызылды (4-сурет).



Сурет 4. Созылғыштық графигі (B-01 – Li₃PO₄, B-1 – LiF-бентонит, K-1 – LiF-каолин, K-2 – Li₃PO₄- каолин, B-0 – LiF, B-02 – Li₃PO₄- бентонит)

График бойынша 1 және 2 толтырғыштар қосылмаған үлгілер басқалармен салыстырғанда созылғыш екенін көруге болады, себебі бұл жерде полимердің қасиеті айқын байқалады. Ал толтырғыш қосылған басқа үлгілердің созылғыш қасиеті бөлшектердің біркелкі таралмауына байланысты төмен болады. Толтырғыш мөлшері көбейген сайын созылғыштық қасиет төмендейтіні байқалады. Бентонит пен каолин қосылған үлгілерді салыстыратын болсақ, бентониттің бөлшектері каолинге қарағанда ірі болғандықтан каолиннің қосылған үлгінің созылғыштығы жоғарырақ болады. Алынған мембраналардың механикалық қасиеті толтырғыштардың табиғаты

мен құрылымына тәуелді екені байқалады. Механикалық төзімділік сепараторлардың аккумулятор жұмысындағы қысқа тұйықталуға, тасымалдау мен қолданыс кезіндегі соққыға төзімділігіне жауап беретін қасиеттердің бірі. Бірақ зерттеу барысындағы толтырғыш қосылған үлгілердің толтырғыш қосылмаған үлгілермен салыстырғандағы созылғыштығының төмендігі оның жарамсыздығын білдірмейді, себебі, бентонит пен каолин керамикалық жабынды ролін атқарып, температураны бірқалыпты сақтап, қысқа тұйықталудың алдын алады.

Жұмыс барысында алынған композитті полимерлі мембрана алу және қасиеттерін зерттеу нәтижелерін баламалы тоқ көздері өндірісінде қолдануға мүмкіндік береді. Атап айтқанда, алынған композициялық түрлі қабықшалар қатты полимерлі электролиттерге жатады және оларды жанатын сұйықтықтар қолданылатын дәстүрлі батареяның орынын алмастырудың перспективті технологиясына жатқызуға болады. Өйткені қатты денелі электролиттерде металдық натрий немесе литийді қолдануға мүмкіндік беретін жұқа полимер қолданылады, ал ол жоғары энергияны тығыздығын қамтамасыз етеді. Осылайша жұмыстағы зерттеу нәтижелері тоқ көздері үшін тиімділігі жоғары қатты полимерлі электролиттер (мембран-сепараторлар) жасау перспективасы мен мүмкіндіктерін көрсетеді.

Қорытынды. Литий ионды аккумуляторлардың сепараторларын дайындау үшін электр өткізгіштігі жоғары, термиялық тұрақты, механикалық төзімді қасиеттерге ие әртүрлі толтырғыштарды пайдалана отырып алты түрлі құрамды композиттік полимерлі электролиттер алынды. Алынған КПЭ-нің иондық өткізгіштігін анықтау үшін Metrohm Autolab потенциостатында импульстік гальваникалық қисықтар алынып, ORIGIN 8 бағдарламасында график салынып, мәліметтер есептелді. Ең жақсы көрсеткішке ие болған ПВДФ-LiF-каолин және ПВДФ-Li₃PO₄ – каолин, иондық өткізгіштері $\sigma = 9 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ және $\sigma = 11,3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Сканерлеуші электрондық микроскоп арқылы КПЭ-нің беттік морфологиясы зерттелді. Жоғары иондық көрсеткішке ие болған КПЭ-нің термофизикалық қасиеттері зерттеліп, термогравиметриялық қисықтар алынды. Бентонит пен каолиннің керамикалық жабынды ролін атқарып, температураны бірқалыпты сақтайтыны көрінді. Бұл қысқа тұйықталудың алдын алады деп болжанды. Композиттердің механикалық қасиеттері зерттелді. Алынған зерттеу нәтижелері бойынша КПЭ-ні литийлі химиялық ток көздері үшін өндірісте қолдануға болады, яғни алынған композициялық қабықшаларды қатты полимерлі электролит ретінде пайдалануға болады.

Әдебиеттер тізімі

1. Lee H, Yanilmaz M., Toprakci O.K., Zhang Fu.X. A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries // Energy Environ. Sci, 2014. Vol. 7. P. 3857.
2. Huang X. Separator technologies for lithium-ion batteries // J. Solid State Electrochem, 2011. Vol. 15. P. 649.
3. Tarascon J.M., Armand M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries // Nature, 2001. Vol. 414. P. 359.
4. Li-ion batteries, Part 4: separators [Electronic resource]. – Access mode: <https://www.batterypowertips.com/li-ion-batteries-part-4-separators-faq/>.
5. Chen-Yang Y.W., Chen H.C., Lin F.J., Chen C.C. Polyacrylonitrile electrolytes: 1. A novel high-conductivity composite polymer electrolyte based on PAN, LiClO₄ and α -Al₂O₃ // Solid State Ionics, 2002. Vol. 150. P.327-335.

6. Köster K.J., WüllenL.V. Cation–anion coordination, ion mobility and the effect of Al₂O₃ addition in PEO based polymer electrolytes // *Solid State Ionics*, 2010. Vol. 181. P. 489-495.
7. Rahman M.Y., Ahmad A., Ismail L.H.C., Salleh M.M. Fabrication and Characterization of a Solid Polymeric Electrolyte of PAN-TiO₂-LiClO₄ // *J. Appl. Polym. Sci*, 2010. Vol. 115. P. 2144-2148.
8. Dang Z.M., Fan L.Z., Zhao S.J., Nan C.W. Preparation, characterization and surface morphology of novel optically active polyester-amide/functionalized ZnO bionanocomposites via ultrasonication assisted process // *Mater. Res. Bull*, 2003. Vol. 38. P. 499-507.
9. Chen-Yang Y.W., Chen Y.T., Chen H.C., Lin W.T., Tsai C.H. Effect of the addition of hydrophobic clay on the electrochemical property of polyacrylonitrile/LiClO₄ polymer electrolytes for lithium battery // *Polymer*, 2009. Vol. 50, No. 13. P. 2856-2862.
10. Kao N., Chao S.W., Chang P.C. Multinuclear solid-state NMR, self-diffusion coefficients, differential scanning calorimetry, and ionic conductivity of solid organic-inorganic hybrid electrolytes based on PPG-PEG-PPG diamine, siloxane, and lithium perchlorate // *Macromolecules*, 2006. Vol. 39. P.1029-1040.
11. Kim S., Park S.J. Preparation and electrochemical behaviors of polymeric composite electrolytes containing mesoporous silicate fillers // *Electrochim. Acta*, 2007. Vol. 52. P. 3477-3484.
12. Subba Reddy C.V., Wu G.P., Zhao C.X., Zhu Q.Y., Chen W., Kalluru R.R. Characterization of SBA-15 doped (PEO+LiClO₄) polymer electrolytes for electrochemical applications // *J. NonCryst. Solids*, 2007, Vol. 353. P. 440-445.
13. Chen-Yang Y.W., Wang Y.L., Chen Y.T., Li Y.K., Chen H.C., Chiu H.Y. Influence of silica aerogel on the properties of polyethylene oxide-based nanocomposite polymer electrolytes for lithium battery // *J. Power Sources*, 2008. Vol. 182. P. 340-348.
14. Song X, Ding W, Cheng B, Xing J. Electrospun poly(vinylidene-fluoride)/POSS nanofiber membrane-based polymer electrolytes for lithium ion batteries // *Polym Compos.*, 2015. Vol. 38, No. 4. P. 629-636.
15. Zhang S.S. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries // *J. Power Sources.*, 2007. Vol. 164. P. 351-364.
16. Plaimer M., Breitfuß C., Sinz W., Heindl S.F., Ellersdorfer C., Steffan H., Wilkening M., Hennige V., Tatschl R., Geier A., Schramm C., Freunberger S.A. Evaluating the trade-off between mechanical and electrochemical performance of separators for lithium-ion batteries: Methodology and application // *J. Power Sources*, 2016. Vol. 306. P. 702–710.
17. Sheng L., Song L., Gong H., Pan J., Bai Y., Song S., Liu G., Wang T., Huang X., He J. Polyethylene separator grafting with polar monomer for enhancing the lithium-ion transport property // *J. Power Sources*, 2020. Vol. 479. P. 228812.
18. Wang Q., Mao B., Stolarov S.I. A review of lithium ion battery failure mechanisms and fire prevention strategies // *J. Sun, Prog. Energy Combust. Sci.*, 2019. Vol. 73. P. 95–131.

Материал редакцияға 03.05.24 түсті.

Е.Ж. Усипбекова¹, Г.А. Сүлейменова¹, Г.А. Сейлханова¹

¹Казахский национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ВЫСОКОЙ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ НА ОСНОВЕ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аннотация. В настоящее время для литий-ионных аккумуляторов твердые электролиты имеют более широкое применение по сравнению с традиционными жидкими электролитами. В связи с этим были получены композитные мембраны-сепараторы на основе ПВДФ, ДМФА, солей лития и различных наполнителей (каолин, бентонит) с целью получения мембран с высокой ионной проницаемостью, безопасных и механически стойких. Следующий состав полученных мембрано-сепараторов показали хорошие результаты: ПВДФ-LiF-каолин и ПВДФ-Li₃PO₄ – каолин, ионная проводимость $\sigma = 9 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и $\sigma = 11,3 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Морфология поверхности КПЭ изучалась методом сканирующей электронной микроскопии. Были изучены теплофизические свойства КПЭ, обладающие высоким ионным показателем и получены термогравиметрические кривые. Исследование показало, что полученные композитные мембраны можно использовать для источника химического тока.

Ключевые слова: мембрана-сепаратор, наполнители, ионный транспорт, ионная проводимость, аккумулятор, источник химического тока.

Ye.Zh. Ussipbekova¹, G.A. Suleimenova¹, G.A. Seilkhanova¹

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

DEVELOPMENT OF POLYMER ELECTROLYTES WITH HIGH IONIC CONDUCTIVITY BASED ON CLAY MATERIALS

Abstract. Currently, solid electrolytes are more widely used for lithium-ion batteries than traditional liquid electrolytes. In this regard, composite membrane separators based on PVDF, DMFA, lithium salts and various fillers (kaolin, bentonite) were obtained in order to obtain membranes with high ionic permeability, safe and mechanically resistant. The following composition of the obtained membrane separators showed good results: PVDF-LiF-kaolin and PVDF-Li₃PO₄ – kaolin, ionic conductivity $\sigma = 9 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ and $\sigma = 11.3 \cdot 10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The morphology of the KPE surface was studied by scanning electron microscopy. The thermophysical properties of KPE with a high ionic index were studied and thermogravimetric curves were obtained. The study showed that the resulting composite membranes can be used for a chemical current source.

Keywords: separator membrane, fillers, ion transport, ion conductivity, battery, chemical current source.