

**ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ
Л.Н. ГУМИЛЕВ АТЫНДАҒЫ ЕУАЗИЯ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ**

**Химиктер күніне орай және кафедра профессорлары Тәшенов Әуезхан
Кәріпханұлы мен Рахмадиева Слукен Бигалиқызын еске алуға арналған
«Химиялық білім мен химия ғылымының өзекті мәселелері» атты
халықаралық ғылыми-практикалық конференция
МАТЕРИАЛДАРЫ
27 мамыр 2022 ж.**

МАТЕРИАЛЫ

**Международной научно-практической конференции «Актуальные
проблемы химического образования и химической науки», приуроченной
ко Дню Химика и посвященной памяти профессоров Ташенова Ауэзхана
Карипхановича и Рахмадиевой Слукен Бигалиевны
27 мая 2022 г.**



**ТАШЕНОВ АУЭЗХАН
КАРИПХАНОВИЧ
(04.04.1950-11.07.2021)**



**РАХМАДИЕВА СЛУКЕН
БИГАЛИЕВНА
(21.01.1952-11.07.2021)**

**27 мамыр 2022
Нұр-Сұлтан**

УДК 54

ББК 24

G99 Химиктер күніне орай және кафедра профессорлары Тәшенов Әуезхан Кәріпханұлы мен Рахмадиева Слукен Бигалиқызын еске алуға арналған «Химиялық білім мен химия ғылымының өзекті мәселелері» атты халықаралық ғылыми-практикалық конференция=Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы химического образования и химической науки», приуроченной ко Дню Химика и посвященной памяти профессоров Ташенова Ауэзхана Карипхановича и Рахмадиевой Слукен Бигалиевны. – Нұр-Сұлтан: –б. - қазақша, орысша.

ISBN 978-601-337-690-5

Жинақта 2022 жылғы 27 мамырда Л.Н.Гумилев атындағы ЕҰУ-де (Нұр-Сұлтан қ.) өткен Химиктер күніне орай және кафедра профессорлары Тәшенов Әуезхан Кәріпханұлы мен Рахмадиева Слукен Бигалиқызын еске алуға арналған «Химиялық білім мен химия ғылымының өзекті мәселелері» атты халықаралық ғылыми-практикалық конференция материалдары жинақталған. Конференция материалдары химия ғылымы мен білім берудің әртүрлі мәселелеріне арналған және секцияларға бөлінген. Жинаққа ақымдағы мамандарға арналған.

Сборник содержит материалы Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы химического образования и химической науки», приуроченной ко Дню Химика и посвященной памяти профессоров Ташенова Ауэзхана Карипхановича и Рахмадиевой Слукен Бигалиевны, проходившей 27 мая 2022 г. в ЕНУ им. Л.Н.Гумилева (г.Нур-Султан). Материалы конференции посвящены различным проблемам химической науки и образования и распределены по секциям. Сборник предназначен для широкого круга специалистов.

РЕДКОЛЛЕГИЯ:

***Еркасов Р.Ш., д.х.н., профессор;
Амерханова Ш.К., д.х.н., профессор;
Султанова Н.А., д.х.н., профессор;
Машан Т.Т., к.х.н., и.о.профессора;
Суюндикова Ф.О., к.х.н., доцент;
Копишев Э.Е., к.х.н., и.о.доцента***

УДК 54

ББК 24

ISBN 978-601-337-690-5

Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, 2022

книга

8. Айлер Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. (Пер. с англ. Гос. изд. лит. по строительству, архитектуре и строительным материалам). –1959. -

книга

МРНТИ 31.15.33

Ж.Д. Нурымов, К.А. Бейсембаева

Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, г. Нур-

Султан, Казахстан,

(E-mail: beisembaeva64@mail.ru; njd-jainar@mail.ru)

Методы покрытия 3D электродов полимерными электролитами для литий-ионных батарей

Аннотация: в статье рассмотрены различные методы комфортного покрытия трехмерной структуры пены никеля полимерами в качестве электролитов в литий ионных батареях. В качестве полимерных электролитов выбраны полиметилметакрилат (ПММА), полиакрилонитрил (ПАН), поливинилиденфторид (ПВДФ), полиэтиленоксид (ПЭО), так как они обладают хорошей ионной проводимостью и механической стабильностью. Комфортное покрытие осуществлялось с помощью двух методов: капельное покрытие, погружение. Покрытые полимерами трехмерные пены никеля были охарактеризованы полево-эмиссионной сканирующей электронной микроскопией (ФЭ-СЭМ) для определения более комфортного метода покрытия и проверки ионной проводимости полимеров. Из данного исследования можно сделать вывод, что метод погружение позволяет более комфортно покрыть трехмерную структуру пены никеля и полученные полимеры данным методом имеют хорошее значение ионопроводимости.

Ключевые слова: покрытие, электролит, полимерные пленки, ионная проводимость, полиметилметакрилат, полиакрилонитрил, поливинилиденфторид, полиэтиленоксид

1. Введение

Перезаряжаемые литий-ионные батареи на сегодняшний день являются оптимальным портативным источником электроэнергии. Каждый год исследуются все новые материалы используемые в качестве катода, анода. Электроды разделены полимерным сепаратором и жидким органическим электролитом с растворенной солью. Однако данные органические растворители могут воспламеняться при механическом ударе или замыкании, а также могут взаимодействовать с электродными материалами [1].

Для решения исследователи переходят на литий ионно-полимерную технологию, где полимер выступает как полимерный электролит и сепаратор. В качестве полимеров используют ионопроводящие полимеры, которые заменяют традиционные пористый сепаратор и жидкий электролит. Это позволяет улучшить безопасность батареи, так как полимерные электролиты не воспламеняются, а также позволяют получить более тонкие ячейки для батареи [2].

В современной мобильной технике, таких как смартфоны, ноутбуки, цифровые камеры и другие электронные устройства, применение полимерных электролитов имеет важные преимущества в отличие от жидких электролитов, например: высокая плотность энергии, гибкая форма, легкий вес, а также меньшая вероятность для утечки электролита [3].

В качестве полимерных были выбраны полиметилметакрилат (ПММА) [4,5], полиакрилонитрил (ПАН) [6,7], поливинилиденфторид (ПВДФ) [8,9], полиэтиленоксид (ПЭО) [10-12], так как они обладают хорошей ионной проводимостью и механической стабильностью, хорошо изученные другими исследователями. Методы получения полимерного электролита: капельное покрытие, погружение. Цель исследования было получение полимерного электролита для литий-ионных батарей с 3D структурой и проверка их ионной проводимости. Задача заключалась в получении конформного покрытия полимерного электролита на пене Ni с хорошим значение ионнопроводимости.

2. Экспериментальная часть

2.1 Материалы

Полимеры: ПММА (Mr 100 000; Sigma Aldrich); ПЭО (Mr 100 000; Sigma Aldrich); ПАН (Mr 150 000; Sigma Aldrich); ПВДФ (Mr ~534 000; Sigma Aldrich); пена Ni (99,5% чистоты, толщина 0,9 мм, Good Fellow); растворители: ацетонитрил (ACN, Sigma Aldrich) и N,N-диметилформамид (DMF, Sigma Aldrich).

2.2 Методы капельного покрытия, погружения

Для получения конформного покрытия полимерного электролита на пене Ni полимеры растворяли в следующих растворителях: ПММА и ПЭО в ацетонитриле (ACN), ПАН и ПВДФ в N,N-диметилформамиде (DMF). Были приготовлены растворы полимеров: 2% ПММА в ACN, 2% ПЭО в ACN; 2% ПАН в DMF, 2% ПВДФ в DMF. Растворы полимеров непрерывно перемешивались магнитной мешалкой в течение нескольких часов при комнатной температуре для обеспечения полного растворения.

После растворы полимеров наносили на поверхность пены Ni методами капельного покрытия, погружения. После покрытия пены Ni полимером образцы сушили в вакуумной печи в течение 1 часа при температуре 60°C. Для получения многослойных пленок пену Ni погружали в раствор полимера на 10 мин, затем сушили в вакууме. Затем снова погружали в раствор полимера и снова сушили. Эту процедуру повторяли четыре раза.

2.3 Приборы

Морфологическая характеристика электролитов, полученных обоими методами, наблюдалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM, Crossbeam 540). Распределение химических элементов в полученных пленках электролитов определяли с помощью энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) (SEM, Crossbeam 540). Ионную проводимость измеряли с помощью электрохимического анализатора импеданса (Metrohm Autolab).

3. Результаты и обсуждения

После нанесения полимерных электролитов ПММА, ПЭО, ПАН, ПВДФ на пену Ni были исследованы морфологические характеристики данных

пленок, а также элементный анализ. Снимки SEM показывают, что методы капельного покрытия и погружения позволяют получить пленки полимеров ПММА, ПЭО, ПАН, ПВДФ различной толщины с гладкой и однородной структурой.

На снимках SEM четко видно, что пены Ni с полимерными электролитами, полученные методом drop coating (Рис. 1,2,3,4 (a)), покрыты частично слоем полимера, что также подтверждается элементным анализом образцов (Рис. 1,2,3,4 (b)). Однако, пены Ni с полимерными электролитами, полученные методом погружения (Рис. 1,3,4 (c)), напротив, имеют конформное покрытие трехмерной структуры пены Ni. Микроструктуры пленки выглядят очень плотными. Морфология поверхности полимерных пленок ПММА, ПАН, ПВДФ выглядят однородными, плотными и гладкими. ЭДС анализ это также подтверждает (Рис. 1,3,4 (d)). Полимер ПЭО на рис.2 (c,d) имеет частичное покрытие, это происходит предположительно потому, что ПЭО имеет высокую степень растворимости в данных растворителях. Поэтому образцы с ПЭО имеют слабое частичное покрытие пленкой. Сравнив два метода, можно сказать, что полимерные пленки полученные методом погружения позволяют конформно покрыть 3D структуру как снаружи, так и изнутри, в отличие от метода капельного покрытия.

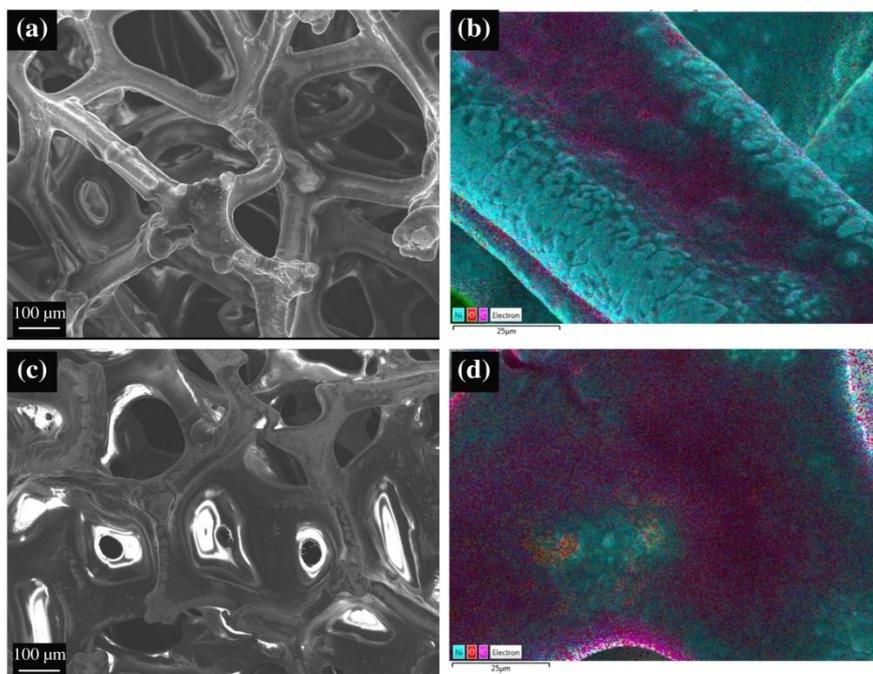


Рис. 1. Изображения СЭМ пены Ni, покрытой пленкой ПММА методами: (a) -
капельное покрытие;
(c) - погружения. Элементный анализ пленки ПММА на пене Ni, полученной
методами: (b) - капельное покрытие; (d) - погружения.

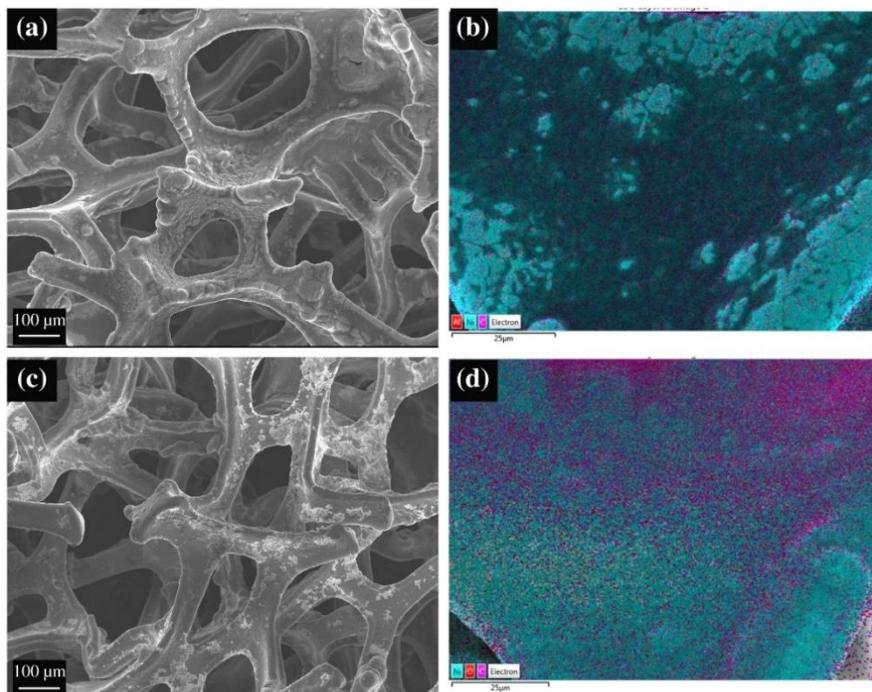


Рис. 2. Изображения СЭМ пены Ni, покрытой пленкой ПЭО методами: (a) -
капельное покрытие;
(c) - погружения. Элементный анализ пленки ПЭО на пене Ni, полученной
методами: (b) - капельное покрытие; (d) - погружения.

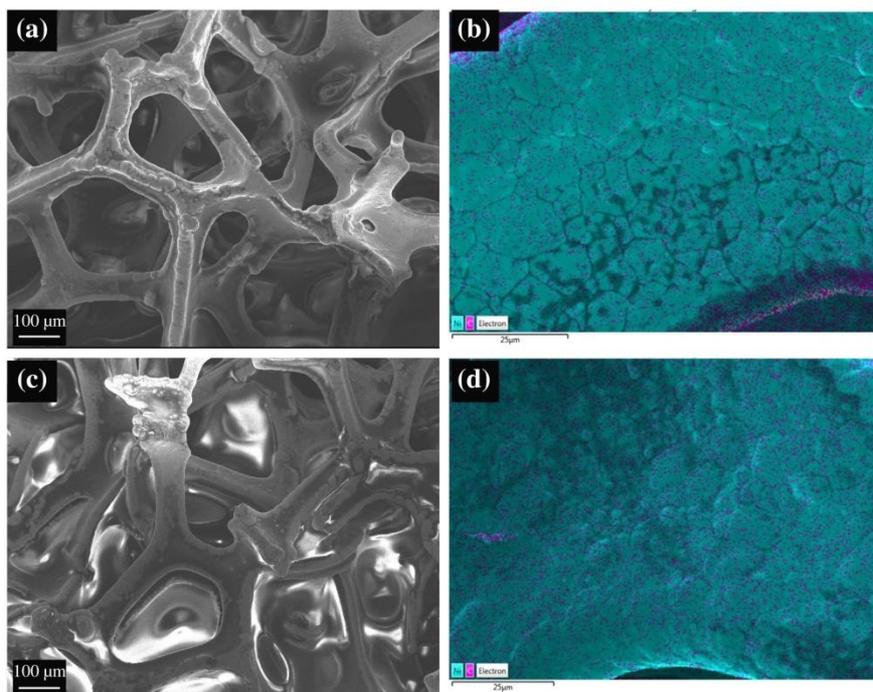


Рис. 3. Изображения СЭМ пены Ni, покрытой пленкой ПАН методами: (a) -
 капельное покрытие;
 (c) - погружения. Элементный анализ пленки ПАН на пене Ni, полученной
 методами: (b) - капельное покрытие; (d) - погружения.

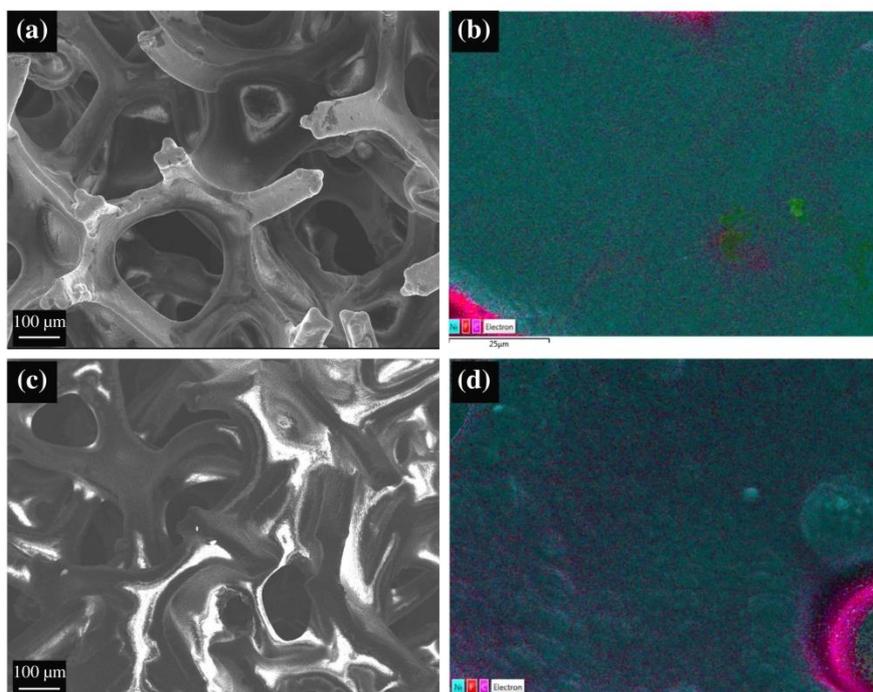


Рис. 4. Изображения СЭМ пены Ni, покрытой пленкой ПВДФ методами: (a) - капельное покрытие; (c) - погружения. Элементный анализ пленки ПВДФ на пене Ni, полученной методами: (b) - капельное покрытие; (d) - погружения.

Полимерные электролиты для литий ионных батарей должны обладать хорошей ионной проводимостью. Ионная проводимость сильно связана с плотностью заряда и подвижностью активных центров. Ионная проводимость зависит от кристалличности полимерных электролитов, чем выше значение кристалличности, тем хуже будет обладать полимер ионной проводимостью. Образцы, полученные методом погружения, были проверены на ионнопроводимость. Для уменьшения кристалличности полимера и возможности проводить ионы лития к полимерным электролитам добавлен раствор литиевой соли LiPF_6 в смеси этиленкарбоната (ЭК) и диметилкарбоната (ДМК) в соотношении 1:1. Ионную проводимость полученных полимерных электролитов измеряли между двумя стальными блокирующими электродами (SS). Для оценки литий-ионной проводимости полученных полимерных электролитов был измерен импеданс переменного тока на ячейке SS/polymer+Li salt/SS (рис. 5). На рис. 5 показаны диаграммы Найквиста ПММА, ПАН, ПЭО, ПВДФ полимерных пленок при комнатной температуре. Расчет ионопроводимости рассчитывали по формуле:

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

где, σ - ионная проводимость, l - толщина пленки, R_p - объемное сопротивление, S - площадь электрода. Результаты ионной проводимости, полученных полимерных электролитов приведены в таблице 1.

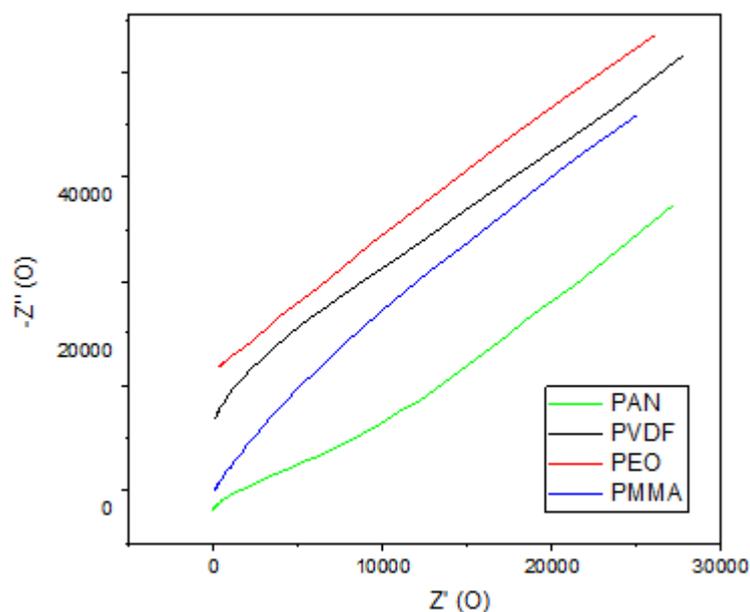


Рис. 5. Графики Найквиста полимерных электролитов между блокирующими электродами при комнатной температуре

Таблица 1 - Ионная проводимость полученных полимерных электролитов методом погружения

Значения	ПММА	ПАН	ПЭО	ПВДФ
R_p	194,69 Ω	5913,6 Ω	1077,1 Ω	7711,9 Ω
S	1,1586 cm^2	1,1586 cm^2	1,1586 cm^2	1,1586 cm^2
l	0,026 cm	0,011 cm	0,013 cm	0,012 cm
σ	$1,1526 \cdot 10^{-4}$	$1,6054 \cdot 10^{-6}$	$1,0417 \cdot 10^{-5}$	$1,3430 \cdot 10^{-6}$

Полимерная пленка ПММА обеспечивает наивысшую проводимость $1,152 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$. Толщина полимерных пленок приведена в таблице 1.

Транспортировка заряда требует как эффективного ионного растворения, так и низкого миграционного барьера. Следовательно, сольватная подвижность Li^+ ионов должна быть оптимизирована через полимерную матрицу для получения тонких пленок суперионического полимерного электролита, что требует аморфного характера матрицы полимерного электролита [13].

Заключение

В данном исследовании мы приготовили полимерные электролиты ПММА, ПЭО, ПАН, ПВДФ методами капельного покрытия и погружения. Полимерные электролиты были осаждены на трехмерную структуру пены никеля. Более полное комфортное покрытие было получено ПММА, ПАН, ПВДФ полимерами методом погружения, что подтверждается результатами СЭМ и ЭДС. Полимерный электролит ПЭО имеет высокую растворимость, необходимо провести эксперименты с другими растворителями, для получения более комфортного покрытия. Техника послойного нанесения позволяет получить комфортное покрытие трехмерной структуры. Проверены ионные проводимости полимерных электролитов. Полимеры имеют хорошую ионную проводимость при комнатной температуре, наибольшее значение показывает ПММА пленка. В будущем планируются эксперименты с добавлением других солей лития и пластификаторов в состав полимера для улучшения ионной проводимости полимерных электролитов и сборки ячеек батареи.

Список литературы

1. Wickham J.R., York S.S., Rocher N.M., Rice C.V. Lithium Environment in Dilute Poly(ethylene oxide)/Lithium Triflate Polymer Electrolyte from REDOR NMR Spectroscopy. *Phys Chem Lett B.* – 2006. - 110 (10), 4538-4541.
2. Ramesh S., Wong K.C., Conductivity, Dielectric Behaviour and Thermal Stability Studies of Lithium Ion Dissociation in Poly(Methyl Methacrylate)-Based Gel Polymer Electrolytes, *Ionics.* – 2009. - 15 (2), 249-254.
3. Scrosati B. Application of electroactive polymers. Chapman and Hall, London. – 1993.
4. Zhang H.P., Zhang P., Sun M., et al.: A gelled polymer electrolyte with the blend of ПММА and ПВДФ of novel stick-like morphology. *Z. Phys. Chem.* – 2007. - 221, 1039–1047.
5. Ali A.M.M., Yahya Z.A., Bahron H., Subban R.H.Y., Harun M.K., Atan I. Impedance studies on plasticized ПММА-LiX [X: CF_3SO_3^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$] polymer electrolytes. *Materials Letters.* – 2007. - 61 (10), 2026-2029.
6. ПАНhero, S., Satolli, D., D’Epifano, A., et al. High voltage lithium polymer cells using a ПАН-based composite electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* -2002. - 149, A414–A417.

7. Shin, W.K., Cho, J., Kannan, A.G., et al. Cross-linked composite gel polymer electrolyte using mesoporous methacrylate-functionalized SiO₂ nanoparticles for lithium-ion polymer batteries. *Sci. Rep.* – 2016. - 6, 26332.
8. Yun, Y.S., Kim, J.H., Lee, S.Y., et al. Cycling performance and thermal stability of lithium polymer cells assembled with ionic liquid-containing gel polymer electrolytes. *J. Power Sources.* – 2011. - 196, 6750–6755.
9. Hofmann, A., Schulz, M., Hanemann, T. Gel electrolytes based on ionic liquids for advanced lithium polymer batteries. *Electrochim. Acta.* – 2013. - 89, 823–831.
10. Zhang, D., Yan, H., Zhu, Z., et al. Electrochemical stability of lithium bis(oxalato) borate containing solid polymer electrolyte for lithium ion batteries. *J. Power Sources.* – 2011. - 196, 10120–10125.
11. Choudhury, S., Stalin, S., Deng, Y., et al.: Soft colloidal glasses as solid-state electrolytes. *Chem. Mater.* – 2018. - 30, 5996–6004.
12. Seki, S.: Solvent-free 4 V-class all-solid-state lithium-ion polymer secondary batteries. *ChemistrySelect.* – 2017. - 2, 3848–3853.
13. Temeche E., Zhang X., Laine R.M. Solid electrolytes for Li-S batteries. Solid solutions of polyethylene oxide with Li_xPON and Li_xSiPON based polymers. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2020. - 12 (27), 30353–30364.