

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ
МИНИСТРЛІГІ

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ


Ө.А. Байқоңыров атындағы тау-кен металлургия институты
Материалтану, нанотехнологиялар және инженерлік физика кафедрасы

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

«МНЖИФ»

кафедра

меңгерушісі т.ғ.к.

 У.К. Какимов

«06» 06 2022 ж.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС (ЖОБА)

«CCSO әдісімен литий-иондық батареяларға арналған электрод
материалдарын алу»

5B072300 – «Техникалық физика» мамандығы

Орындаған

Кудайберген Н.Т

Сікір беруші:

Ғылыми жетекшісі:

Ph.D. Докторы

Сениор-лектор Бейсенова Е.Е.

 Кудайберген К.К

» мамыр 2022 ж.

 Бейсенова Е.Е.

«31» мамыр 2022 ж.

Алматы 2022



ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ
МИНИСТРЛІГІ

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

О.А. Байқоңыров атындағы тау-кен металлургия институты
Материалтану, нанотехнологиялар және инженерлік физика кафедрасы

5B072300 – «Техникалық физика» мамандығы

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

«МНЖИФ»

кафедра

меңгерушісі т.ғ.к.

 У.К. Какимов

« 06 » 06 2022 ж.

Дипломдық жұмыс орындауға

ТАПСЫРМА

Білім алушы: Кудайберген Н.Т

Тақырыбы: «CCSO әдісімен литий-иондық батареяларға арналған электрод материалдарын алу»

Университет ректорының «24» желтоқсан 2022 ж. №489-П/Ө бұйырығымен бекітілген Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі « 23 » мамыр 2022 ж.

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері:

1) ЛИБ қолданылатын катод материалдарын алудың тиімді әрі арзан әдістерін зерттеу;

2) CCSO әдісі көмегімен алынған электрод материалдарының (LiCoO₂) фазалық құрылымын және морфологиясын зерттеу;

Дипломдық жұмыста қарастырылған мәселелер:

1) LiCoO₂ қолдана отырып ЛИБ лабораториялық прототиптарын жасау және олардың электрохимиялық қасиеттерін зерттеу.


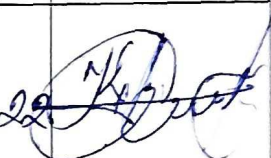

Ұсынылған негізгі әдебиет атаулары: Y. Mamyrbaeva, M.A. Hobosyan, S.E. Kumekov, K.S. Martirosyan, Carbon Combustion Synthesis of Lithium Cobaltate, NSTI-NanoTech, 2 (2013) 657-659.

Дипломдық жұмысты дайындау

КЕСТЕСІ

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдер	Ескертулер
Әдеби шолу	23.01.2022 - 28.01.2022	
Тәжірибелік бөлім	02.03.2022 – 07.03.2022	
Дипломдық жұмысты алдын – ала қорғау	23.05.2022	

Дипломдық жұмыс (жоба) бөлімдерінің кеңесшілері мен норма бақылаушының аяқталған жұмысқа (жобаға) қойған **қолтанбалары** (жұмысқа қарасты тараулардың нұсқаумен)

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселер тізімі	Кеңесшілер, (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Әдеби шолу	Ph.D. Докторы Сениор-лектор Бейсенова Е.Е.	3.06.2022	
Тәжірибелік жұмыстар	Тех. ғыл.Магистірі Асқарұлы Қыдыр	3.06.2022	
Нормоконтролер	А.Б. Телешева , PhD докторы	3.06.2022	

Ғылыми жетекші

 Бейсенова Е.Е.

Тапсырманы орындауға алған білім алушы

 Кудайберген Н.Т

Күні «3 06 2022 ж

ШҚІР

Студент Кудайберген Н.Т.

Мамандығы: 5В072300- Техникалық физика

Дипломдық жұмыстың тақырыбы: «CCSO әдісімен литий-иондық батареяларға арналған электрод материалдарын алу»

CCSO әдісімен литий-иондық батареяларға арналған катод материалдарын синтездеу материалдарды алудың ең арзан тиімді жолы. Синтездің ерекшеліктері-Қоршаған ортаға зиянсыз, көп жағдайда жоғары номиналды кернеу, циклділік, жоғары зарядты разрядтау тиімділігі және қолайлы өздігінен разряд сияқты жақсы қуат сипаттамалары бұл материалды коммерциялық дамыған ЛИБ -да кеңінен қолдану мүмкіндігін түсіндіреді. Ал төмен температура мен көміртегі концентрациясын бақылаудың арқасында оларға жақын наноөлшемді немесе субмикронды LiCoO_2 ұнтағын алуға болатынын көрсетеді.

CCSO процесі қарапайым жабдықта өзінің жану жылуымен басқарылады және үнемді. CCSO технологиясы негізгі отын ретінде наноқұрылымды көміртекті пайдалануға негізделген және көміртегінің оттегімен әрекеттесу реакциясының жылу бөлінуінің арқасында катодты материалдарды синтездеу процесі жүреді .

Дипломдық жұмысты бағалау

Менің ойымша, Кудайберген Н.Т. «CCSO әдісімен литий-иондық батареяларға арналған электрод материалдарын алу» тақырыбындағы дипломдық жұмысы 95 % -ға(А) бағалануы мүмкін. Ал Кудайберген Н.Т. 5В072300 – техникалық физика мамандығы бойынша "бакалавр" академиялық дәрежесін беру керек деп ойлаймын.

КазҰҒЗУ-нің,
сениор-лекторы, PhD докторы

 Бейсенова Е.Е.

Дипломдық жұмыс

(жұмыс түрін атау)

Кудайберген Нурлыбек Талғатұлы

(білім алушының Т.А.Ә.)

5B072300 – «Техникалық физика» мамандығы

(мамандық шифры, атауы)

Тақырыбы: « **CCSO әдісімен литий-иондық батареяларға арналған
электрод материалдарын алу** »

Аяқталды:

- A) графикалық бөлімі _ кестелеп;
- B) түсініктеме қағаз _ беттен тұрады.

Дипломдық жұмыс тапсырма бойынша толық орындалған. Тәжірибелік жұмыста CCSO әдісімен литий-иондық батареяларға арналған электрод материалдарын алу және қасиеттерін зерттеу қарастырылған. Бұл мақсатқа жету үшін студент ШЖҚ РМК «Жану Проблемалары Институты» ғылыми мекемесінде CCSO әдісімен LiCoO_2 катод материалын алып физикалық-химиялық қасиеттерін зерттеді. Литий кобальтатының жалпы шолу жұмысына; 1) алынған материалды сканерлеуші Сканерлі электрондық микроскоп (СЭМ);

Термиялық анализ (TGA/TG); Рентгенқұрылымын зерттеу әдісі; Раман спектроскопиясы; Гальваностатикалық циклдеу. Зерттеулер негізінде; тәжірибелік жұмысына талдау жақсы жасалған.

Сонымен қатар, Кудайберген Нурлыбектің жұмысында синтезделген катод материалдарын қолдана отырып литий иондық аккумуляторларының лабораториялық прототиптарын жасап алғанына куәландым.

Жұмысты бағалау

Дипломдық жұмысты қорғауға ұсынылған Кудайберген Нурлыбектің CCSO әдісімен литий-иондық батареяларға арналған электрод материалдарын алу» тақырыбына орындалған дипломдық жұмысын 95% бағалап, бакалавр дәрежесін алуға лайық деп есептеймін.

Рецензент:

PhD доктор, аға оқытушы

(кәсіптік, ғыл. дәрежесі, атағы)

Кудайберген К.К.

(Т. А. Ә.)

мамыр 2022 ж.



Протокол

о проверке на наличие неавторизованных заимствований (плагиата)

Автор: Кудайберген Н.Т

Соавтор (если имеется):

Тип работы: Дипломная работа

Название работы: CCSO эдисімен литий-иондық батареяларға арналған электрод материалдарын алу

Научный руководитель: Еркежан Бейсенова

Коэффициент Подобия 1: 3.4

Коэффициент Подобия 2: 2.3

Микропробелы: 8

Знаки из других алфавитов: 7

Интервалы: 1

Белые Знаки: 0

После проверки Отчета Подобия было сделано следующее заключение:

- Заимствования, выявленные в работе, является законным и не является плагиатом. Уровень подобия не превышает допустимого предела. Таким образом работа независима и принимается.
- Заимствование не является плагиатом, но превышено пороговое значение уровня подобия. Таким образом работа возвращается на доработку.
- Выявлены заимствования и плагиат или преднамеренные текстовые искажения (манипуляции), как предполагаемые попытки укрытия плагиата, которые делают работу противоречащей требованиям приложения 5 приказа 595 МОН РК, закону об авторских и смежных правах РК, а также кодексу этики и процедурам. Таким образом работа не принимается.
- Обоснование:

Дата 06.06.2022

Заведующий кафедрой 

**Университеттің жүйе администраторы мен Академиялық мәселелер департаменті
директорының ұқсастық есебіне талдау хаттамасы**

Жүйе администраторы мен Академиялық мәселелер департаментінің директоры көрсетілген еңбекке қатысты дайындалған Плагиаттың алдын алу және анықтау жүйесінің толық ұқсастық есебімен танысқанын мәлімдейді:

Автор: Құдайбергелі Н.Т

Тақырыбы: CCSO әдісімен литий-иондық батареяларға арналған электрод материалдарын алу

Жетекшісі: Еркежан Бейсенова

1-ұқсастық коэффициенті (30): 3.4

2-ұқсастық коэффициенті (5): 2.3

Дәйексөз (35): 0.4

Әріптерді ауыстыру: 7

Аралықтар: 1

Шағын кеңістіктер: 8

Ақ белгілер: 0

Ұқсастық есебін талдай отырып, Жүйе администраторы мен Академиялық мәселелер департаментінің директоры келесі шешімдерді мәлімдейді :

Ғылыми еңбекте табылған ұқсастықтар плагиат болып есептелмейді. Осыған байланысты жұмыс өз бетінше жазылған болып санала отырып, қорғауға жіберіледі.

Осы жұмыстағы ұқсастықтар плагиат болып есептелмейді, бірақ олардың шамадан тыс көптігі еңбектің құндылығына және автордың ғылыми жұмысты өзі жазғанына қатысты күмән тудырады. Осыған байланысты ұқсастықтарды шектеу мақсатында жұмыс қайта өңдеуге жіберілсін.

Еңбекте анықталған ұқсастықтар жосықсыз және плагиаттың белгілері болып саналады немесе мәтіндері қасақана бұрмаланып плагиат белгілері жасырылған. Осыған байланысты жұмыс қорғауға жіберілмейді.

Негіздеме:

Күні 06.06.2022

Кафедра меңгерушісі



Протокол

о проверке на наличие неавторизованных заимствований (плагиата)

Автор: Кудайберген Н.Т

Совтор (если имеется):

Тип работы: Дипломная работа

Название работы: CCSO әдісімен литий-иондық батареяларға арналған электрод материалдарын алу

Научный руководитель: Еркежан Бейсенова

Коэффициент Подобия 1: 3.4

Коэффициент Подобия 2: 2.3

Микропробель: 8

Знаки из других алфавитов: 7

Интервалы: 1

Белые Знаки: 0

После проверки Отчета Подобия было сделано следующее заключение:

- Заимствования, выявленные в работе, является законным и не является плагиатом. Уровень подобия не превышает допустимого предела. Таким образом работа независима и принимается.
- Заимствование не является плагиатом, но превышено пороговое значение уровня подобия. Таким образом работа возвращается на доработку.
- Выявлены заимствования и плагиат или преднамеренные текстовые искажения (манипуляции), как предполагаемые попытки укрытия плагиата, которые делают работу противоречащей требованиям приложения 5 приказа 595 МОН РК, закону об авторских и смежных правах РК, а также кодексу этики и процедурам. Таким образом работа не принимается.
- Обоснование:

Дата 06.06.2022

Заведующий кафедрой



АҢДАТПА

Қазіргі уақытта әлем байынша отын элементтері, күн батареялары және жел электр станциялары, су электр станциялары сияқты жаңартылатын энергия технологияларын дамытуда айтарлықтай жетістіктерге қол жеткізіліп келе жатыр. Ал литий-иондық аккумуляторлар сол энергияны сақтау құрылғылары болып табылады және қазіргі әлемде энергиямен қамтамасыз етудің ыңғайлы жүйесін білдіреді. Литий-ионды батареялардың сыйымдылығы жоғары болғандықтан, олар ұялы телефондар, ноутбуктер және басқа электрондық құрылғыларда өз орынын тапты. Бұл жұмыс көміртекті күйдіру арқылы алынған катод материалының критикалық параметрлерін анықтайтын негізгі факторлар қажетті фазалық құрамы мен құрылымын, морфологиясын, тығыздығын және т.б. зерттеу болып табылады. Қазіргі уақытта катод материалынын синтездуде CCSO әдісі қолданылды: бұл жұмыстың мақсаты литий-иондық аккумуляторларда қолданылатын катод материалдарын алудың тиімді әрі арзан әдістерін зерттеу және синтезделген электрод материалдарын литий-иондық аккумуляторларда қолданып, оларды құрастыру.

АННОТАЦИЯ

В настоящее время во всем мире достигнут значительный прогресс в развитии технологий возобновляемой энергетики, таких как топливные элементы, солнечные и ветряные электростанции, гидроэлектростанции. А литий-ионные аккумуляторы являются накопителями этой энергии и представляют собой удобную систему энергоснабжения в современном мире. Благодаря большой емкости литий-ионные аккумуляторы нашли свое место в мобильных телефонах, ноутбуках и других электронных устройствах. Основными факторами, определяющими критические параметры катодного материала, полученного обжигом углерода, в данной работе являются изучение необходимого фазового состава и структуры, морфологии, плотности и др. В настоящее время метод CCSO применяется при синтезе катодного материала: целью данной работы является исследование эффективных и недорогих методов получения катодных материалов, используемых в литий-ионных аккумуляторах, и их сборки с использованием синтезированных электродных материалов в литий-ионных аккумуляторах.

ANNOTATION

Currently, significant progress has been made worldwide in the development of renewable energy technologies, such as fuel cells, solar and wind power plants, hydroelectric power plants. Lithium-ion batteries are the storage of this energy and represent a convenient energy supply system in the modern world. Due to their high capacity, lithium-ion batteries have found their place in mobile phones, laptops and other electronic devices. The main factors that determine the critical parameters of the cathode material obtained by roasting carbon in this work are the study of the required phase composition and structure, morphology, density, etc. obtaining cathode materials used in lithium-ion batteries and assembling them using synthesized electrode materials in lithium-ion batteries.

МАЗМҰНЫ

	КІРІСПЕ	9
1	ӘДЕБИ ШОЛУ	11
1.1	Электр энергиясын сақтау	11
1.2	Литий-ионды батареялар	12
1.3	Литий-ионды химиялық ток көздерінің оң және теріс электродтарына арналған материалдардың негізгі кластары	16
1.4	Анод материалдары	16
1.5	Катод материалдары	17
1.6	Оксидтерді көміртегі жануы арқылы синтездеу (CCSO)	19
2	ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ	22
2.1	Үлгіні дайындау	22
2.2	Үлгіні ұнтақтау	23
2.3	Электродтарды жасау технологиясы	24
2.4	Зерттеу әдістері	27
2.5	Рентгендік дифракция әдісі	27
2.5.2	Раман спектроскопиясы	28
2.5.3	Электрондық микроскопты сканерлеу	28
2.5.4	Термиялық зерттеу	29
3	НӘТИЖЕЛЕР	32
3.1	LiCoO ₂ үлгілерінің құрылымдық талдауы	32
3.2	LiCoO ₂ Раман спектрлері	33
3.3	Морфология	34
3.4	Электрохимиялық қасиеттері	36
	ҚОРЫТЫНДЫ	38
	ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР	39

КІРІСПЕ

Зерттеу тақырыбының өзектілігі Мұнайға сұраныстың артуы, соған байланысты бағаның өсуі және экологиялық проблемалар әлемнің энергетикалық инфрақұрылымына қысым жасауды жалғастыруда. Жақында отын элементтері, күн батареялары және литий-иондық батареялар сияқты жаңартылатын энергия технологияларын дамытуда айтарлықтай жетістіктерге қол жеткізілді. Дүние жүзінде де, Қазақстан Республикасында да химиялық ток көздерінің жаңа буынын құру бойынша зерттеулер практикалық тұрғыдан маңызды, өйткені жыл сайын мұндай жүйелерді пайдалану қажеттілігі артып келеді. ТМД елдерінде және Қазақстанда литий-ионды ток көздері даму сатысында қалуда, өйткені идеядан жаппай өндіріске дейінгі әлемдік прогресс көптеген мәселелерді зерттеуге мүмкіндік бермеді. Литий-иондық аккумуляторлар энергия сақтау құрылғылары болып табылады және қазіргі әлемде энергиямен қамтамасыз етудің оңтайлы жүйесін білдіреді. Литий-ионды батареялардың тығыздығы жоғары болғандықтан, олар ұялы телефондар, ноутбуктер және басқа да электрондық құрылғыларда негізгі қуат көзі болып табылады. Қазіргі уақытта литий-ионды ток көздерін автомобиль өнеркәсібінде электрлік және гибриді көліктер ретінде энергия тасымалдаушы ретінде пайдалануға үлкен қызығушылық бар, бұл олардың басқа электрохимиялық жүйелерге қарағанда бірқатар сөзсіз артықшылықтарына байланысты. ЛИБ оң электроды үшін белсенді материалдар ретінде LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 және олардың негізіндегі комплекстер қарқынды қолданылады. ЛИБ -те оң электрод ретінде негізгі материал ретінде LiCoO_2 қолданылады. Жоғары номиналды кернеу, циклділік, жоғары зарядты разрядтау тиімділігі және қолайлы өздігінен разряд сияқты жақсы қуат сипаттамалары бұл материалды коммерциялық дамыған ЛИБ -да кеңінен қолдану мүмкіндігін түсіндіреді. Литий-ионды аккумуляторларды 2,5-тен 4,3 В-қа дейінгі кернеу диапазонында айналдыру кезінде литий кобальтаты 130-150 мАс / г диапазонында қайтымды өнімділікті қамтамасыз етеді, сондықтан кобальт қосылыстарының жоғары бағасы мен уыттылығына қарамастан, аккумулятордың 95% нарық LiCoO_2 негізіндегі электродпен жабдықталған. Жақында Mitsubishi I-MiEV катод ретінде LiMn_2O_4

қолданатын NEC литий-ионды аккумуляторымен жұмыс істейтін электр көлігін шығарды. Жыл сайын литийлік қайталама аккумуляторларға қажеттілік артып келеді, сәйкесінше жоғары сапалы катодты материалдарға сұраныс артып келеді. Осыған байланысты оң электродты синтездеу әдісінің шығындарын азайту және катодты белсенді материалдың қуатын арттыру өзекті болып көрінеді. Литий кобальтатын алудың дәстүрлі технологиялары жоғары энергия тұтынумен, синтез ұзақтығымен байланысты, және материалдың қажетті сипаттамаларын алу әрдайым мүмкін емес. Мартиросян мен Луи (D.Luss) күрделі оксидті материалдарды, соның ішінде катодты материалдарды алу үшін ашқан көміртегі оксидтерін жану синтезі (CCSO- Carbon combustion synthesis of oxides) әдісі артықшылықтарын сақтай отырып, дәстүрлі технологиялардың негізгі кемшіліктерін жоюға мүмкіндік береді. CCSO процесі қарапайым жабдықта өзінің жану жылуымен басқарылады және үнемді. CCSO технологиясы негізгі отын ретінде наноқұрылымды көміртекті пайдалануға негізделген және көміртегінің (күйенің) оттегімен әрекеттесу реакциясының жылу бөлінуінің арқасында катодты материалдарды синтездеу процесі жүреді . Ал төмен температура мен көміртегі концентрациясын бақылаудың арқасында оларға жақын наноөлшемді немесе субмикронды LiCoO_2 және LiMn_2O_4 ұнтақтарын алуға болады.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

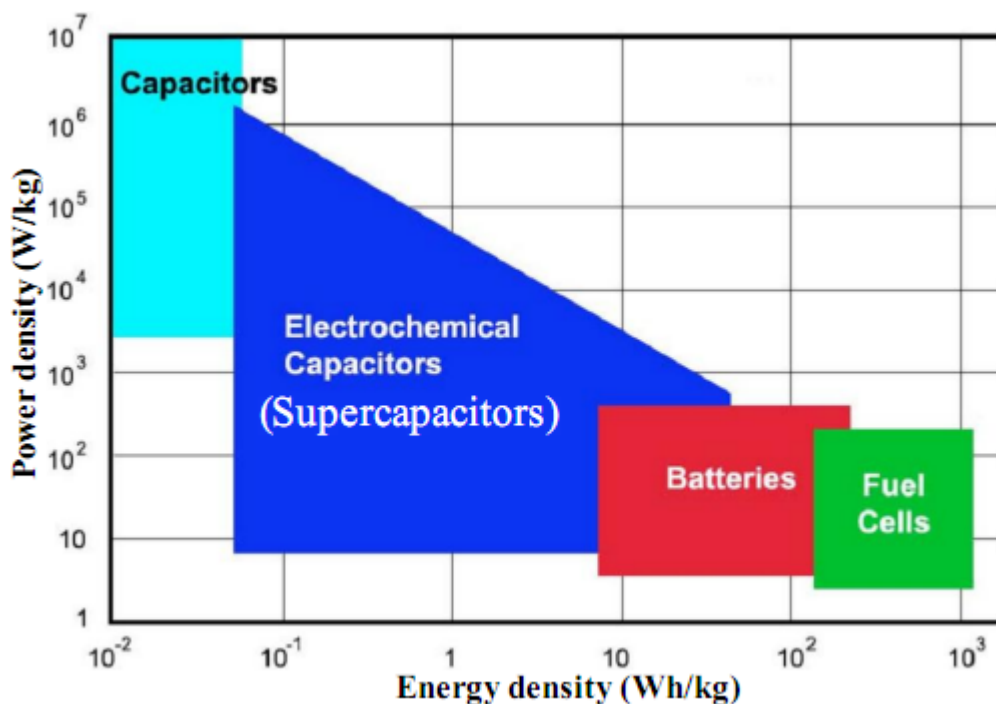
1.1 Электр энергиясын сақтау

Электр және магниттік құбылыстар теориясының дамуындағы ең маңызды қадам бірінші тұрақты ток көзі гальваникалық элементтің ойлап табылуы болды. Бұл өнертабыстың тарихы итальяндық дәрігер Луиджи Гальванидің (1737 - 1798) 18 ғасырдың аяғына жататын еңбегінен басталады [1].

Қазіргі заманда, жаһандық өмірде де, күнделікті өмірде де мобильді энергия көздерін дамыту мәселесі барған сайын өткір болуда. Жаһандық жағы – энергияға кез келген нысанда мұқтаж адамзат қазіргі уақытта электр энергиясының еркін түрін таңдауда. Бүгінгі таңда электр энергиясының негізгі көзі жылу электр станцияларында жаңартылмайтын отынды жағу болып табылады, бұл жыл сайын азайып, бағасы көтерілуде. Сондай-ақ, жаһандық жағын автомобильдердің іштен жанатын қозғалтқыштары келтіретін негізгі зиянға жатқызуға болады. Шамамен 15 жыл бұрын күнделікті өмірдің басты мәселесі электронды құрылғыларды қалай жылдам зарядтау емес еді. Бірақ жұмыс үстелінен ноутбукке, ұялы телефоннан смартфонға дейін мобильділіктің жоғарылауымен мобильді қуат көздеріне сұраныс күрт өсті. Сонымен қатар, жаңартылатын энергияны түрлендіру қондырғыларының бөлігі ретінде химиялық қуат көздеріне (ХҚК) қойылатын техникалық талаптар олардың ауданы бойынша анықталады. Ал портативті электроникада ықшам батареялар қажет. Сонымен қатар, мұндай жүйелер дәстүрлі өндірістермен бәсекеге қабілетті болуы үшін олар экономикалық тұрғыдан тиімді және жоғары сенімділік дәрежесіне ие болуы керек. Гибридті және электрлі көліктер энергияны сақтауды айтарлықтай жеңілдетуді қажет етеді: олардың сыйымдылығын арттыру [$A \cdot \text{сағ/г}$], қуатын [Вт/г], аккумулятордың бір граммына энергиясын [Дж/г] және ұзақ мерзімділікті айтарлықтай арттыру, ал құнын төмендету.

Іштен жану қозғалтқышының балама нұсқасы - қазба отындарын қажет етпейтін және парниктік газдарды шығармайтын суперконденсаторлар, аккумуляторлар және отын элементтері болып табылады. Райгон диаграммасы (1.1-Сурет) электрохимиялық жүйелердің өнімділігін шолуды суреттейді. Химиялық ток көздерінің ең көп таралған нұсқасы - реакция өнімі су болып табылатын отын ұяшығы. Батареялар мен отын элементтерінде электр энергиясы теріс және оң электродтардағы тотығу-тотықсыздану реакциялары арқылы химиялық энергияны түрлендіру арқылы жасалады. Олардың арасындағы айырмашылық мынада: отын элементтері отынның бөлек қоймасы бар ашық жүйелер, ал аккумулятор бір мезгілде сақтау және түрлендіруі бар жабық жүйе. Сыртқы отын көзінің салмағын

қоспағанда, онда отын элементтері әдетте электрохимиялық энергия сақтау құрылғыларына қарағанда жоғары энергия тығыздығына ие. Қазіргі уақытта конденсаторлар мен суперконденсаторлар жинақталған энергия бойынша қазіргі заманғы аккумуляторлардан әлі де төмен, бірақ олардан ерекше қуаттан асып түседі. Меншікті энергиясы бар жақсы меншікті қуатқа ие аккумуляторлар суперконденсаторлар мен отын элементтері арасында орналасқан.



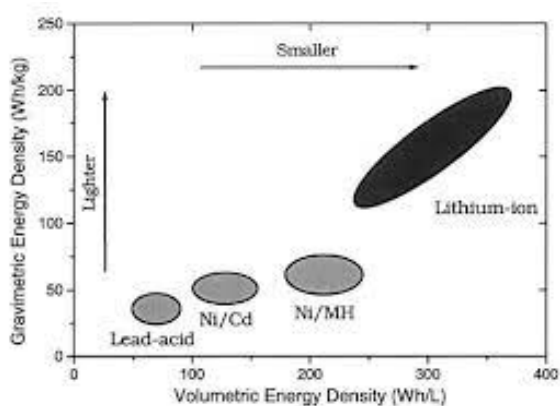
1.1 Сурет - Ішкі жану қозғалтқышымен және газ турбинымен салыстырғанда әртүрлі энергия сақтау жүйелеріне арналған онайлатылған диаграмма

Сондықтан әлемнің көптеген университеттері инвестициялық шығындар мен қолданыстағы параметрлерді ескере отырып, олардың қуатын арттыру және зарядтау процесін жылдамдату үшін жаңа батареяларды оңтайландырумен айналысады. Ал қазіргі таңдағы зерттеу бағыттарының бірі – электр тогын қысқа мерзімде өткізуге арналған жоғары өткізгіш материалды жасау. Электродтарда наноқұрылымды материалдарды пайдалану осы проблеманың шешімі болуы мүмкін.

1.2 Литий-ионды батареялар

Литий-ионды аккумуляторларды әзірлеу және өндіру саласында 1979 жылы Джон Гуденоф (АҚШ) жоғары кернеумен жасаған аккумуляторды көрсеткен кезден бастай аламыз. Ол және бір топ зерттеушілер литий-ионды батареялардың барлық дерлік бар

катодтарын қамтитын LiMO_2 сияқты қабатты құрылымы бар литий иондық батареялар (ЛИБ) үшін патенттелген катодтарға ие болды. Ал Sony Energytec Inc. және «Moli Energy Ltd» сияқты компаниялар жариялағалы жиырма жыл өтті, литий-иондық аккумуляторларды шығару бойынша, графиттік анод (Li_xC_6) және катод ретінде Li_xCoO_2 қолданылады. Жасалған аккумуляторлар 3,8В кернеуде 180Вт/кг-ға дейінгі меншікті энергияны көрсетті. Бұл энергия қорғасын-қышқылды және Ni-MH аккумуляторларынан 3 есе көп болды (1.2-Сурет). Қазіргі уақытта литий-иондық аккумуляторлардың) жаһандық нарығы ең жылдам дамып келе жатқандардың бірі болып табылады. Олардың басқа электрохимиялық жүйелерге қарағанда бірқатар сөзсіз артықшылықтары бар. Батарея нарығының көлемі жылына шамамен жүз миллион бірлікті құрайды. Кейбір бағалаулар бойынша, 2020 жылға қарай нарық (\$100 млрд) дейін өсуі мүмкін [1].



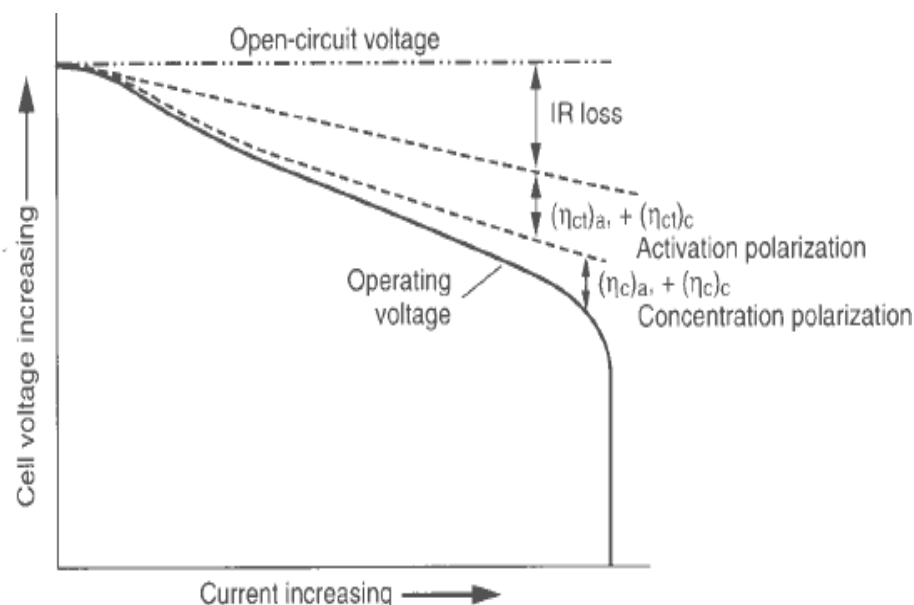
1.2 Сурет-Әр түрлі батареяларды салыстыру

Өзара әрекеттесу процессінде қалпына келетін тотықтырғыш электрон алады, ал тотықсызданған тотықсыздандырғыш электрондарды береді. Бұл реакцияның энергиясы жылу түрінде бөлінбей, электр энергиясына айналуы үшін тотығу және тотықсыздану процестерін кеңістікте бөлу керек. Электрохимиялық әдіс электр энергиясын қайтадан химиялық энергияға айналдыра алады және осылайша химиялық түрде электр энергиясын жинақтайды, жинақтай алады. Ең қарапайым электрохимиялық ұяшық екінші текті өткізгішпен бөлінген екі электродтан тұрады, яғни иондық өткізгіш немесе электролит. Электролит тотықсыздандырғыштан тотықтырғышқа электрондардың тікелей ауысуын болдырмау үшін қажет.

Анодпен әлсіз байланысқан электрон катодқа сыртқы өткізгіш бойымен шығады. Катодта электрон металдың орбитасына түседі, одан іс жүзінде оттегімен алынған 4-ші электронның орнын толтырады. Ал металл электроны ақырында оттегімен қосылып, нәтижесінде пайда болған электр өрісі литий ионын оттегі қабаттары

арасындағы саңылауға тартады. Осылайша, литий-ионды батареялардың орасан зор энергиясы сыртқы 1,2 электрондарды қалпына келтірумен емес, тереңіректерді қалпына келтірумен айналысады, мысалы, кобальт үшін 4-ші электрон. Литий иондары катодта оттегі атомдарының қоршаған электрон бұлттарымен 10кДж/моль дәрежелі әлсіз әрекеттесу күштерінен (ван дер-Ваальс) ұсталады. Li негізіндегі литий-иондық аккумуляторларды пайдалану мотивациясы литийдің төмен атомдық салмағымен байланысты сонымен қатар жоғары электр өткізгіштігімен өзгешеленеді.

Дегенмен, электродтар арқылы өтетін токтың аз мөлшері болған кезде поляризацияға байланысты жоғалтулар болады. Бұл шығындарға мыналар жатады: активтену және концентрацияның поляризациясы. Мұндай поляризациялар жылу түрінде бөлінетін энергияның бір бөлігін тұтынады, сондықтан электродтарда сақталған толық теориялық энергия пайдалы электр энергиясына айналуы мүмкін емес. Негізінде поляризацияны теориялық теңдеулер арқылы есептеуге болады. Бірақ тәжірибеде электродтардың күрделі физикалық құрылымына байланысты олардың мәндерін анықтау қиын. Батареялар мен отын элементтерінің электродтарының композициялық құрамы белсенді материалдан, байланыстырғыштан және материалдың өткізгіштігін арттыратын қосымша қоспалардан тұрады. Сонымен, ЭҚК тиімділігіне үлкен әсер ететін тағы бір маңызды фактор бар. Жұмыс кезінде кернеудің төмендеуін тудыратын ішкі кедергі де жылу түрінде пайдалануға болатын энергияның бір бөлігін тұтынады. Ішкі кедергіге байланысты кернеудің төмендеуі әдетте «омдық поляризация» немесе ИК төмендеуі деп аталады және жүйеден алынған токқа пропорционал. Электрохимиялық жүйелердің жалпы ішкі кедергісі электролиттің иондық кедергісінің (сепараторлар мен кеукті электродтар), белсенді массаның электрондық кедергілерінің, екі электрод үшін ток өткізетін бөліктердің және элементарлық секіргіштердің қосындысымен анықталады. белсенді масса және ток коллекторы. Батарея заряды таусылғанда, оның ЭҚК ішкі кедергіні жеңетін контурдың ішкі бөлігінде және контурдың сыртқы бөлігінде бөлінген, мұнда қосылған тұтынушы (жүктеме) арқылы электр энергиясы энергияның басқа түріне түрленеді. ЭҚК-нің зарядсызданған кезде тізбектің сыртқы бөліміне жататын бөлігі аккумулятордың разрядтық кернеуі деп аталады. Ішкі бөлімдегі жоғалтулар ішкі жоғалту кернеуінің IR жоғалуы деп аталады. Разряд кернеуі ЭҚК төмен аккумулятордың омдық кедергісіне байланысты ЭҚК, ол өз кезегінде разряд поляризациялары және жоғалтуларының қосындысымен ішкі төмендеу кернеуінің мәні бойынша анықталады (1.3-Сурет) [2].



1.3 Сурет – Тордын поляризациясының әсері

Электрохимиялық жүйелердің термодинамикасын және электродтық процестердің кинетикасын түсіну батареяларды зерттеудің маңызды негізгі жолы болып табылады. Үлкен әсер ететін зерттеудің тағы бір өте маңызды бағыты - массаны тасымалдау кезеңін бағалау. Электрохимиялық реакция жағдайында әрекеттесуші заттардың тасымалдануы үш процесте жүреді: (1) концентрация градиентінің әсерінен диффузиялық кинетика (2) электрлік потенциал градиентінің әсерінен миграция (3) ерітіндінің әсерінен конвекция. тығыздық градиенті. Концентрация градиентінің әсерінен зат бөлшектерінің қозғалысының бірінші процесі ең маңыздысы болып табылады және әдетте аккумуляторлардағы масса алмасуда басым болады. Электр тогы электрод/ерітінді интерфейсі арқылы өткенде беттегі әрекеттесуші заттардың концентрациясы төмендейді және бір мезгілде реакция өнімдерінің концентрациясы артады. Концентрация градиенттері пайда болады, бұл разрядтаушы заттың ерітінді көлемінен электродқа таралуына, ал реакция өнімдерінің электрод бетінен ерітінді көлеміне немесе металл фазасының көлеміне диффузиясына әкеледі. Диффузия кинетикасын талдау концентрацияның кеңістіктік және уақыттық өзгерістерін байланыстыратын Фик теңдеуіне негізделген:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} \quad (1.1)$$

Мұндағы ,

D -коэффициент

диффузия ;
С-концентрация.

Бұл теңдеу
Фиктің 2-заңын сипаттайды.

Масса алмасудың екінші механизмі - электр өрісінің әсерінен зарядталған бөлшектердің қозғалысымен байланысты миграция, ол арқылы электр тогы өткен кезде диффузиялық қабатта пайда болады. Дегенмен, электроактивті бөлшектердің миграциясын нөлге дейін дерлік жоюға болады, бұл әлеуетті градиентті тиімді төмендететін немқұрайлы электролит жасайды және осылайша миграцияны тудыратын электр өрісін жояды. Ал осы процестердің үшіншісі, қозғалатын сұйықтықтың ағынымен бірге заттардың тасымалдануы, конвекция пайда болады, бұл өз кезегінде беттік қабаттағы концентрацияның өзгеруінің немесе электр тоғының өтуі кезінде электрод кеңістігінің қызуының салдары болып табылады.

1.3 Литий-ионды химиялық ток көздерінің оң және теріс электродтарына арналған материалдардың негізгі кластары

Қуат рейтингіне қарамастан, литий-ионды батарея жүйесін оңтайландыру кезінде ең қымбат компоненттер электролит, сепаратор және катодты материалдар болып қалады. Бүгінгі таңда ЛИБ оң электродына арналған материалға қарамастан, энергия тығыздығын анықтайт фактор негізгі болып табылады, өйткені оның графиттік анодқа қарағанда меншікті сыйымдылығы төмен. Сонымен қатар, катод литий-ионды аккумуляторлардың көптеген басқа сипаттамаларын, соның ішінде қауіпсіздікті (қайта зарядталатын және термиялық тұрақты), циклдің қызмет ету мерзімін, қоршаған ортаға уыттылық дәрежесін және жоғарыда айтылғандай, материалдық шығындарды қосымша белгілейді. Дәл осы себептерге байланысты оң электродтық материалдарды зерттеу литий иондық батареяларда алғашқы күндерінен бастап экспоненциалды түрде өсті. Екі электрод үшін материалдарды таңдау көбінесе қайтымдылыққа, сондай-ақ олардың термодинамикалық тұрақтылығына және кинетикасына негізделген [3].

1.4 Анод материалдары

Аккумуляторды іске қосудың басында анодтық материалдар ретінде литий металы, графит, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ және басқа материалдар пайдаланылды. Ең қарапайым анод материалы литий металы болып табылады, бірақ оны пайдалану ыңғайлы емес. Зарядтау мен разрядтың қайталанатын циклдарынан кейін катодтық процесс кезінде литий бөлшектерінің металл бетінде біркелкі емес тұнбасы литий дендриттерінің түзілуін тудырды, бұл қарама-қарсы полюсті электродтардың қысқа тұйықталуына әкелді. Осыған байланысты батареялар тез істен шықты. Бүгінгі күні көміртегі негізіндегі материалдар литий-иондық батареяларда қолданылатын теріс электродтардың ең көп таралған түрлері болып табылады. Оны Sony компаниясының қызметкерлері тапты, олар LiC_6 стехиометриясымен литий иондарын тұрақты фазада қабылдауға мүмкіндік беретін қабатты көміртекті қосылыстарды қолдануды ұсынды. Литийленген графиттің артықшылықтары олардың салыстырмалы түрде жоғары қайтымды меншікті сыйымдылығын (теориялық - 372 мАч / г және 841 мАч / см³, іс жүзінде - 360 мАч / г дейін), салыстырмалы түрде жоғары токтармен разрядты қамтиды. Цикл ресурсы жоғары. Соңғы кезде литийдің көміртегіне диффузия коэффициентін арттыру үшін графен наносфералары және бетінің көлемге қатынасы жоғарырақ графен нанопарақтары пайда бола бастады. Көміртегі негізіндегі материалдардың энергиясы мен қуат тығыздығы шегін арттыру үшін металдарды, қорытпаларды және оксидтерді қоса алғанда, басқа теріс электрод кандидаттары да зерттелуде. Мысалы, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ шпинель құрылымымен, жұмыс әлеуеті 1,55В және одан жоғары, литийдің шөгу қаупі жоқ және жоғары токпен жылдам айналу үшін қауіпсіз. Оның максималды сыйымдылығы 175 мАсағ/г құрайды, 100-ден астам зарядтау/разряд циклінен кейін қалдық сыйымдылығы C/25 жылдамдықта 150 мАсағ/г құрайды. Зарядтау кезінде титан тотығу күйінен +3,6-дан +3-ке дейін өтеді. Литийді енгізу кезінде шпинель құрылымы натрий хлоридінің құрылымына айналады. Бұдан басқа, күрделірек химиялық реакцияларды қамтитын материалдарға белсенді зерттеулер жүргізілуде, соның ішінде кремний-көміртекті композиттер, кремний және германий нанокристалдары, көміртекті нанопарақтарда SnO_2 және графен субстраттарында TiO_2 негізіндегі электродтарды қолдану болып табылады. Осы үміткерлердің барлығы оң электрод ретінде жақсы өнімділікті көрсетеді, мүмкін нанокөміртекті пайдалану кезінде диффузия жолының қысқаруына байланысты [4].

1.5 Катод материалдары

Катодты материалдардың екі негізгі тобы бар. Бірінші топ аниондық атомдар тотықсыздандырғыш-белсенді өтпелі металы бар тығыз оралған немесе дерлік тығыз оралған тор түзетін және ауыспалы қабаттарды алып жатқан қабатты қосылыстардан тұрады. Литий иондары бос қабаттарда болады [5]. Li_xTiS_2 және Li_xMO_2 ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) қабаттасқан қосылыстар. Шпинельдерді (LiMn_2O_4) өтпелі металл катиондары барлық қабаттарда реттелген қабаттық құрылымның ерекше жағдайы ретінде қарастыруға болады [6]. Катодтық материалдардың басқа класы ашық құрылымға ие, оның ішінде ванадий оксиді, марганец диоксиді және оливин LiFePO_4 бар [7]. Бұл материалдарға көбірек көңіл бөлінуде, өйткені олардың құны төмен. Дегенмен, негізгі кемшіліктердің бірі - төмен электронды өткізгіштік. Катод материалдары химиялық тұрақты болу үшін келесі маңызды сипаттамаларға ие болу керек [8]:

1. Реакция разрядталғанда бос теріс Гиббс энергиясының жеткілікті үлкен мөлшері бөлінуі (жоғары вольтты разряд).

2. Негізгі құрылымның төмен молекулалық салмағы және литийдің үлкен көлемін интеркаляциялау мүмкіндігі (жоғары энергия деңгейі) болуы керек.

3. Негізгі құрылымда жоғары химиялық диффузия коэффициенті (қуат тығыздығы жоғары) болуы керек.

4. Интеркаляция және деинтеркаляция процесі кезіндегі құрылымдық өзгерістер мүмкіндігінше аз болуы керек (ұзақ мерзімді).

Электролит екі электрод арасында иондар тасымалданатын медиатор болып табылады. Егер анодтың (μ_a) немесе катодтың (μ_k) электрохимиялық потенциалы E_g деңгейінен асып кетсе, электрод пен электролит арасында кедергі жасау үшін пассивтенетін қатты электрод қабаты пайда болған кезде электролит ыдырайды. Ашық контурдың кернеуі жоғары ұяшықты алу үшін сулы емес электролит қажет, өйткені сулы электролитте шектеулі E_g бар. Өнеркәсіптік электролитте диэтилкарбонат (DEC) және диметилкарбонат (DMC) сияқты карбонаттар тотығу потенциалы $\sim 4,7\text{В}$ және тотықсыздану потенциалы шамамен $1,0\text{В}$ болатын литий тұздары үшін еріткіштер ретінде пайдаланылады. LiPF_6 әдетте литий тұзы ретінде пайдаланылады. Электролитті одан әрі ыдыраудан қорғайтын көміртегі анодының бетінде пассивтейтін электролит-интерфациалды қабаттың (ПЭМС) үздіксіз қабатын қамтамасыз ету үшін электролитке этилен карбонаты (EC) қосылады. Дегенмен, карбонаттар өте жанғыш және LiPF_6 LiF және PF_5 -ке ыдырайды, осылайша кез келген сумен қайтымсыз әрекеттеседі, бұл келесі реакцияда көрсетілген ($\text{PF}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{PF}_3\text{O} + 2\text{HF}$). Бұл реакциялар қауіпті, сондықтан электролиттегі « E_g » басқа бірнеше талаптар қойылады, мысалы [9]:

1. Батареяның жұмыс температурасында жоғары Li^+ ионды өткізгіштік және төмен электронды өткізгіштік.

2. Электрод бөлшектері өз көлемін өзгерткен кезде, циркуляция кезінде пассивтенетін қатты электролит-интерфациалды қабатын тез түзу және осы қабатты ұстап тұру мүмкіндігі.

3. Жоғары қуаттағы қоршаған орта және батарея температураларының диапазонындағы химиялық тұрақтылық.

4. Экологиялық таза және төмен құны бар материал болуы қажет.

Литий батареялары үшін балама электролиттердің бірнеше түрі қарастырылды. Олардың бірі бөлме температурасындағы иондық сұйықтықтар (RTILs) болып табылады, олардың бірнеше артықшылығы бар: жоғары тотығу потенциалы (Li/Li^+ қарсы $\sim 5,3\text{В}$), жанбайтындығы, жақсы термиялық тұрақтылығы, төмен уыттылығы, жоғары қайнау температурасы және литий тұздарының жоғары ерігіштігі, сондай-ақ және кемшіліктері - тұтқырлықтың жоғары деңгейіне байланысты литийдің төмен иондық өткізгіштігі немесе $1,1\text{ В}$ төмен кернеулерде төмен тұрақтылық. Көп жағдайда сұйық карбонаттар одан әрі реакцияны болдырмау үшін электролиттің өткізгіштігін жақсарту үшін қосымша ретінде қажет болуы мүмкін. Электролитті жақсартудың тағы бір тәсілі - сепараторлар және электролиттер ретінде әрекет ететін және литий-иондық аккумулятор үшін қауіпсіз болатын қатты электролиттерді пайдалану. Алайда полимерлі қатты электролиттер литийдің иондық өткізгіштігі бойынша карбонатты электролиттермен салыстыруға келмейді, ал бейорганикалық электролиттер электрод бөлшектері өз көлемін өзгертетін циклде электролит пен электрод арасындағы саңылауды сақтай алмайды [10].

LiCoO_2 қосылысы электрохимиялық белсенді зат ретінде 1980 жылдардың басында Джонг Гудену тобымен танылды [11]. 1990 жылдардың басында ол SONY жариялаған бірінші өнеркәсіптік литий-иондық ұяшықта катодты электрод ретінде пайдаланылды. Ол әлі күнге дейін портативті құрылғыларға арналған литий-иондық аккумуляторлардың өнеркәсіптік өндірісінде негізгі катодты материал ретінде қолданылады. LiCoO_2 теориялық сыйымдылығы 248 мАс/г , дегенмен құрылымның өзгеруіне байланысты батарея сыйымдылығын жоғалтпай тек $0,5\text{ Li/Co}$ қатынасын пайдалануға болады, нәтижесінде ол $120\text{-}180\text{ мАс/г}$ [12]. Бұл екі факторға байланысты болуы мүмкін: реакция жылдамдығының төмендігін тудыратын фазалық өзгерістер және төмен литий құрамында электрод тұрақтылығының төмендігі. LiCoO_2 R3m кеңістіктік тобында оттегімен жақын текше қаптамада кристалданады [13].

Литий иондары ван-дер-Ваальс кеңістігінен CoO_2 қабаттары арасындағы интеркаляцияға немесе деинтеркаляцияға қабілетті.

Литийдің толық жойылуымен оттегі қабаттары CoO_2 қабатында алтыбұрышты пішінге қайта орналасады. LiCoO_2 және CoO_2 арасында әртүрлі дәрежедегі оттегі торының бұрмалануымен түзілетін бірнеше фазалық қосылыстар бар. $\text{Li}_{0,5}\text{CoO}_2$ құрамы метатұрақты және әдетте Li_xCoO_2 электродтық циклінде байқалмайды, бірақ ол шпинель фазасын да құра алады. Шпинель фазасы жоғары циклді LiCoO_2 катодтарының бетінде байқалады [14]. Электрохимиялық белсенді LiCoO_2 синтезін дайындау үшін әртүрлі тәсілдер қолданылды. Тәжірибе нәтижелері көрсеткендей, пісіру температурасы электрохимиялық қасиеттерге айтарлықтай әсер етеді және әртүрлі құрылымдардың болуына байланысты. Жоғары температура (HT)- LiCoO_2 (LiCoO_2 жоғары температуралық синтез арқылы алынған) $\alpha\text{-NaFeO}_2$ қабаттық изоморфты құрылымында кристалданады, ол ауыспалы (111) бойынша орналасқан Li^+ және CO_3^{2-} иондары бар оттегі атомдарының тығыз желісіне негізделген.). Төмен температура (LT)- LiCoO_2 (төмен температуралық синтез арқылы алынған LiCoO_2) жоғары бастапқы өнімділікті көрсетеді, бірақ бастапқы тиімділігі төмен және айналуы нашар [15,16]. Бұл кобальт пен литий жазықтықтарының ішінара бұзылуын тудыратын VT- LiCoO_2 құрылымының әртүрлі болуына байланысты болуы мүмкін.

1.6 Оксидтерді көміртегі жануы арқылы синтездеу (CCSO)

Көміртекті жағу арқылы оксидтердің синтезі (Carbon combustion synthesis of oxides - CCSO) толқындық процесс, өздігінен таралатын жоғары температуралық синтездің (ЖҚЖ) ұқсас түрі. CCSO күрделі оксидтердің үнемді синтезін қамтамасыз етеді, әсіресе таза металдың үлесі әрекеттесуші заттардың жалпы қоспасының үлкен үлесін құрайтын жағдайларда; және бұл SHS арқылы алынбайтын оксидтерді алуға мүмкіндік береді, осылайша бұл әдісті SHS-ге қарағанда әмбебап қолдануға мүмкіндік береді. SHS, мысалы, таза металл өздігінен тұтанатын (Li немесе La) немесе бөлме температурасында балқыған кезде (Ga, Hg, Cs) немесе металдың жылулық құндылығы салыстырмалы түрде төмен болған кезде қолдануға болмайды, CCSO мұндай жағдайларда үлкен артықшылықтар береді. Титан немесе цирконий карбидтерінің SHS-тен айырмашылығы, CCSO-да қолданылатын көміртегі соңғы өнімге қосылмайды, бірақ көмірқышқыл газы ретінде шығарылады. Өз кезегінде бұл бөлінген көмірқышқыл газы бөлшектердің кеуектілігін (70%-ға) және өнімдердің иілгіштігін арттырады. Көміртегі ұнтағының бағасы кез келген металл ұнтақтарынан 10 есе арзан. Осылайша, CCSO өндіретін күрделі оксидтердің құны SHS-ке қарағанда әлдеқайда төмен. CCSO тек технологияда ғана емес, сонымен қатар қазіргі материалтану

ғылымының әртүрлі мәселелерін шешуде сәтті қолданылады. Оларға барий және стронций титанаты (BaTiO_3 , SrTiO_3) сияқты ферроэлектрлік материалдар жатады; кобальт ферриті (CoFe_2O_4), барий және стронций гексаферриті ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) сияқты қатты магнитті материалдар; иттрий ферриті ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), марганец мырыш ферриті ($\text{Mn}_{0,73}\text{Zn}_{0,27}\text{Fe}_2\text{O}_4$), никель мырыш ферриті $\text{Ni}_{0,35}\text{Zn}_{0,65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ сияқты жұмсақ магнитті материалдар; отын электродтарының компоненттері, мысалы, лантан галий оксиді (LaGaO_3), лантан стронций марганец лантан оксиді $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{MnO}_3$ және лантан стронций темір галий оксиді ($\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_3$); LiGa_5O_8 және LaAlO_3 сияқты оптоэлектрондық материалдар; күн фотоэлектрлі материалы (ZnGa_2O_4); литий марганец оксиді (LiMn_2O_4) және (CaSnO_3) сияқты электродты батарея материалдары; катализатор материалы LaMnO_3 ; және керамикалық пигменттер ($\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$) және (CoAl_2O_4). Бұл синтезді оайлап тапқан Карен Мартиросян және басқаларымен мына жұмыста сипатталған [17]. SHS-тен айырмашылығы, қарапайым және күрделі оксидтердің CCSO синтезі процесінде отын ретінде таза металдың орнына наноқұрылымды көміртегі ұнтағы қолданылады. CCSO-дағы реактивтер мен өнімдердің бөлшектерінің өлшемдері ұнтақ металлургиясындағы сияқты үлкен рөл атқарады, сондықтан CCSO нанотехнологиямен тығыз байланысты. Бөлшектердің мөлшерін азайту өзекті мәселе болып табылады, өйткені өлшем әсерлері CCSO процесінің өзіне де, алынған материалдардың қасиеттеріне де айтарлықтай әсер етеді.

CCSO негізіндегі синтез келесі қадамдарды қамтиды: (a) қоспаны алу үшін ұнтақ реагенттерді көміртегі ұнтағымен араластыру; (b) әрекеттесуші қоспаны оттегі бар реакторлық ортаға орналастыру; және (c) реакция қоспасы арқылы таралатын және соңғы өнімді түрлендіретін жоғары температура фронтын жасау үшін әрекеттесуші қоспаны жағу, онда мұндай оксид өнімі қарапайым немесе күрделі болуы мүмкін. Кейбір жағдайларда ұнтақ реагентті қосылыстар құрамында металлы бар немесе металсыз қосылыстар болады. Ал кейбір мұндай қосылыстарда құрамында металлы бар қосылыстар металл оксидтерінен, металл нитридтерінен, металл карбонаттарынан, металл оксалаттарынан, металл галогенидтерінен, металл фосфаттарынан, металл сульфаттарынан және олардың комбинацияларынан тұратын топтан таңдалады.

CCSO процесінде бастапқы реагенттерді соңғы өнімге айналдыру арқылы наноөлшемді құрылымдарды тікелей алу мүмкіндігі күрделі көп параметрлі процесс болып табылады. Алынған бөлшектің мөлшері бастапқы реагенттердің бөлшектерінің өлшемдерінен онша ерекшеленбейді, өйткені оның үстінде реагент қабатының түзілуіне байланысты бастапқы өнім дәндерінің меншікті көлемінің өзгеруі

шамалы. Ал оны бақылаудың бар жолдарының бірі қажетті шарттарды таңдау болып табылады және синтез процесінде наноөлшемді ұнтақтарды алу үшін бастапқы наноөлшемді реагенттерді пайдалану қажет. Бұл синтез әдісінде оксидті ұнтақ материалы бөлшектердің орташа диаметрі 2 нм-ден 500 мкм-ге дейін болатын бөлшектерден тұрды. Ұнтақ көміртек қара көміртекті, графит, белсендірілген көмір, мұнай коксы және олардың комбинацияларынан тұратын топтан таңдалады. Реагенттер қоспасында көмір ұнтағы салмағының 5-60% мөлшерінде болады. Көміртекті ұнтақ бетінің ауданы шамамен 0,2-ден 200 м²/г-ға дейін болуымен сипатталады.

Реактор ортасы әдетте ағынды типте болады, сондықтан реакция барысында газ тәрізді жанама өнімдер жойылады. Реактивті ортадағы оттегі әдетте тазартылған күйде беріледі, бірақ оны сұйылтуға немесе ауа түрінде беруге болады. Қосымша немесе баламалы түрде басқа тотықтырғыштар (мысалы, N₂O) қолданылуы мүмкін. Реакция қоспасының жану сатысы қыздыру техникасын қамтиды. Бұл жану қоспаның белгілі бір аймағында жергілікті түрде жүзеге асырылуы мүмкін немесе ол біркелкі, мысалы, микротолқынды немесе радиожіілік (RF) жылытуды қолдану арқылы жүзеге асырылуы мүмкін.

CCSO арқылы литий кобальтатын түзу механизмі өте күрделі, өйткені ол көміртектің қызуы, кейбір реагенттердің оттегінің енуі және ыдырауы, CO, CO₂ түзілуі және оттегінің кері ағыны, қатты заттардың реакциялары сияқты металл иондары арасында бір мезгілде бірнеше физикалық және химиялық процестерге байланысты [18].

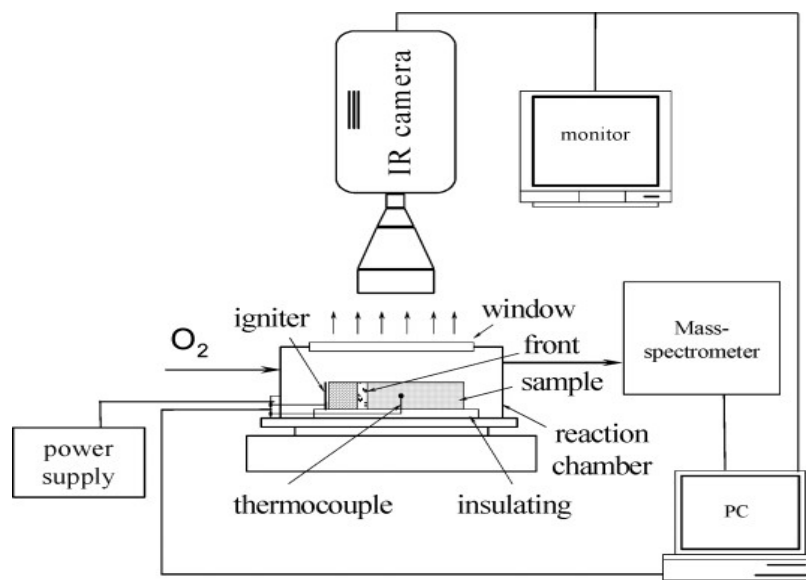
2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

2.1 Үлгіні дайындау

LiCoO₂ оксидінің көміртекті жағу арқылы оксидтердің синтездеу әдісі литий нитратының (LiNO₃), кобальт оксидінің (Co₂O₃) және наноқұрылымды көміртегі ұнтақтарының қоспасынан жүзеге асырылды. Шихтаның құрамы компоненттердің әртүрлі стехиометриялық құрамымен таңдалды. Біз Sigma компаниясының LiNO₃Co₂O₄ ұнтақтарын 99,9% тазалығымен қолдандық. Алынған ұнтақтар аналитикалық таразыда 10⁻⁴ г дәлдікпен өлшенді. Таңдалған стехиометриялық құраммен ұнтақтар агат ерітіндісінде біртекті масса алынғанша 15 минут бойы ұнтақталды. Әрі қарай көміртегі қосылды, содан кейін шихта қайтадан ұнтақталды. Алынған литий нитраты, кобальт оксиді және көміртегі ұнтақтарының қоспасына заттар қосылды. Содан кейін алынған қоспаны 20 грамм бөліктермен цилиндрлік қалыпқа құйып, гидравликалық преста 10 000 Па дейін престелді. LiCoO₂ LiNO₃ (99%, Sigma Aldrich), Co₃O₄ (99,5%, Sigma Aldrich) және көміртегі (бөлшек өлшемі < 50 нм, 99%, Sigma Aldrich) арқылы синтезделді. Әрекеттесуші заттар арасындағы молярлық қатынас өнімнің стехиометриялық мөлшеріне сәйкес таңдалады. Реагенттер 60 минут бойы шарикті диірмен арқылы көміртегімен мұқият араластырылды. Бұл әдісте қоспаларды (салыстырмалы тығыздық шамамен 0,3) цилиндрлік тот баспайтын болаттан жасалған ыдысқа (ішкі диаметрі 30 мм және ұзындығы 50 мм) орналастырылған керамикалық қайыққа тиеу арқылы жүзеге асырылды, онда оттегі 20 мл/мин ағынмен жеткізілді. Эксперименттік жүйенің схемасы 2.1-суретте көрсетілген. Инициация реагенттер қоспасын электрлік қыздырылған катушкамен тұтандыру арқылы жүзеге асырылады. Орнату үлгі бетіндегі сәулеленуді көру және жоғары жылдамдықпен жазу үшін мөлдір сапфир терезесі арқылы ыдыстың жоғарғы жағындағы инфрақызыл камерамен жабдықталған. Камераның кеңістіктік рұқсаты шамамен 10 мкм, көрінетін ауданы 2-ден 2600 мм²-ге дейін. Сандық IR кескіндері уақытша температураны, таралатын жану толқынының пішінін және орташа жылдамдықты анықтау үшін

пайдаланылды. Жергілікті жану температурасы (T_c) үлгінің ортасына енгізілген диаметрі 0,1 мм S-типті микро термопар (Pt-Rh) арқылы өлшенді.

Термогравиметриялық талдау (DSC) (Q-600, TAInstrument) $\text{LiNO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-C}$ реакциясын сынау үшін $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ тұрақты қыздыру жылдамдығымен, 0,1 микрограмм массалық өзгерту рұқсатымен, температураның сызықты көтерілуімен, бұл қоспаның аз мөлшерімен (~20 мг) жұмыс істеуге мүмкіндік береді.



1.4 Сурет - Көміртектің жағу арқылы оксидтерді синтездеу әдісі орындалатын қондырғы схемасы

2.2 Үлгіні ұнтақтау

Синтезделген LiCoO₂ үлгілері біртекті масса алу үшін «SPEX 8000» шарикті диірменінде ұнтақтаудан өтті (2.2-сурет). Үлгіні өңдеудің әртүрлі уақыттарында әртүрлі бөлшектердің өлшемдері бар материалдар алынды. Үлгілерді ұнтақтау биіктігі 5x5 см вольфрамдық карбид цилиндрінде жүргізілді. Әр тегістеу процессі аяқталғаннан кейін цилиндрдің сыртқы жағының температурасы өлшенеді. Бөлшектердің дисперсиясы сканерлеуші электронды микроскоптың көмегімен өлшеніп, ұнтақтағы бөлшектердің өлшемдерінің өңдеу уақытына тәуелділігі графигі тұрғызылды.



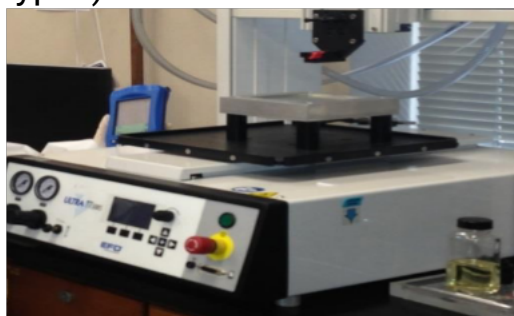
2.2 Сурет - Шарлы диірмен SPEX 8000

Термиялық әсер ету үшін ұнтақтардың құрылымдық өзгерістеріне зерттеулер жүргізілді, ол үшін шар диірменінде ұнтақтаудан кейін алынған LiCoO_2 үлгілері жоғары температуралы пеште күйдірілді. 3 г мөлшерінде синтезделген LiCoO_2 ұнтағы 1500°C күйдірілген пештің ұстағышындағы ойыққа құйылып, Thermotyne жоғары температуралы пешінің ортасына қойылды. Ұнтақтар әлсіз аргон ағынында 4 сағат бойы күйдірілді. Жасытудан кейін құрылымдық зерттеулер жүргізіліп, үлгілердің морфологиясы зерттелді.

2.4 Электродтарды жасау технологиясы

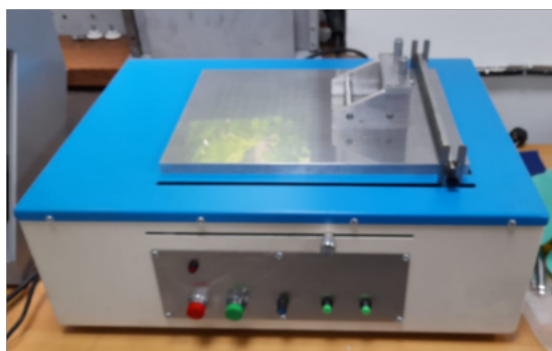
Нанокөмірдік электрод материалы белсенді ұнтақты (мас. 93,5%), жоғары таза көміртекті (көміртек қарасы 4 масса%) және PVDF байланыстырғышын (полилиден фториді $<1\text{ мкм}$, Sigma Aldrich) ағат ерітіндісінде араластыру арқылы дайындалды. Илеуден кейін алынған қоспаны NMP (MTI Company) (2,5 масса %) ерітілді, суспензия жабысқақ консистенцияға ие болғанша NMP қосылды, ал алынған қоспаны магниттік араластырғышта 5 сағат бойы илейді.

Содан кейін вакуумдық үстелмен жабдықталған тұндыру қондырғысын (2.4а-сурет) пайдаланып, алюминий фольгаға (EQ-bcaf-15u) қалыңдығы 150-200 мкм суспензия қабаты жағылды. 45 мкм. Және олар тегіс бетті және дәл жабын қалыңдығын алу үшін қысыммен 50 МПа күшпен илемдеу арқылы өтті (2.4б-сурет). Содан кейін кесу жабдығы арқылы тікбұрышты парақтар фольгадан қағылды (2.5а-сурет). Ал алынған барлық парақтар компоненттерді полимерлеу үшін түнде 120°C температурада вакуумдық шкафқа орналастырылды (2.5б-сурет).





2.4а Сурет - жабын құрылғысы ; б. 50МПа жабынды илемдеу машинасы



2.5 Сурет - а. Тікбұрышты парақтарды кесуге арналған қондырғы; б. Вакуумды кептіргіш пеш (МТІ компаниясы)

Барлық полимерленген парақтар аргон атмосферасында жұмыс істеу үшін қолғап қорапшасына вакуум астында ауыстырылды (2.6-сурет), онда аккумуляторды құрастыру процесі өтті.



2.6 Сурет – Аргон атмосферасында жұмыс істеуге арналған «Glove box».

Аккумуляторды құрастыру процесі:

1. Теріс электродтың бір парағын алыңыз (CMS Graphite (241x200x0,2 мм), оның үстіне сепаратор (қалыңдығы 16~25 мкм, бетінің тығыздығы 10~14г/м², кеуектілігі 36-44%, МТІ компаниясы) орналастырылған.
2. Содан кейін біз дайындалған оң электродтың парағын саламыз, сондықтан біз 1 және 2 тармақтарды 5 рет қайталаймыз, барлығы әр электродтан бес парақ шығады.
3. Біз парақтардың арасына 1-2 тамшы электролит тамызамыз (өткізгіштік 10,5 ± 0,5 мс/см 25 оС, МТІ компаниясы).
4. Әдетте, әрбір пластинаның инктуры, шығыңқы жерлері бар, біз оларды сәйкес терминалдарға дәнекерлейміз.
5. Дайын өнімді арнайы алюминий қорапқа (200x15-EQ-alf-200-15M-) саламыз.
6. Призмалық типті аккумулятор автоматты преста басылады, аккумулятор оралады.

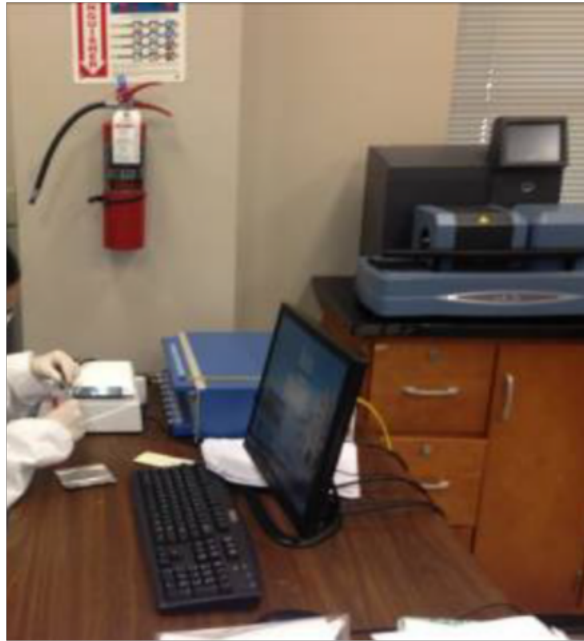


2.8 Сурет - Призмалық батареялардың зертханалық прототиптері

Жиналған аккумулятор 50-ге дейінгі зарядтау-разряд

циклдерімен сыналған.

рет батарея анализаторында «МТІ corp. 8 арналы батарея анализаторы (0,1-10 мА 5В дейін)» (2.9-сурет).



2.9-сурет- MTI corp. 8 арналы батарея анализаторы
2.5 Зерттеу әдістері

2.5.1 Рентгендік дифракция әдісі

Синтезделген ұнтақтардың құрылымдары Siemens D5000 дифрактометрінде рентгендік дифракциялық талдау арқылы зерттелді. Бұл әдіс кристалдық құрылымды және оның SiC қабықшаларындағы бағдарын анықтау үшін тиімді. Толқын ұзындығы $\lambda = 1,54\text{\AA}$ (2.10-сурет) Си мыс мыс түтігінің анодынан алынған рентген сәулесі монохроматор кристалына бағытталған.

Үлгі екі жақты өткізгіш таспаның көмегімен ұстағышпен бірдей деңгейде көлденеңінен бекітілді. Содан кейін ұстағышы бар үлгі анализаторға орнатылды. Өлшемдер қалыпты жағдайда дифрактометрдің 40 кВ және 30 мА параметрлерінде жүргізілді. 2 θ мәндерінің диапазоны 0,05 қадаммен және 5 с қадамдық кезеңмен 20-дан 80-ге дейін талданды. Үлгілерден алынған бастапқы деректер компьютерде жазылды және өңделді.

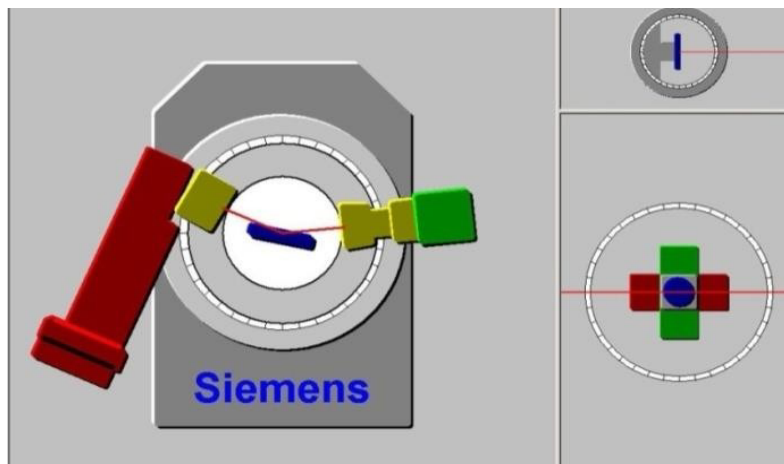
d жүйелерінің мәнін анықтау үшін Дебай-Шеррер әдісі [19] қолданылады, бұл әдіс зерттелетін кристалдың қай жазықтықтарынан шағылысу пайда болғанын анықтайды.

Кристалл өлшемдері Шеррер формуласымен анықталады:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1.2)$$

мұндағы λ – рентгендік толқын ұзындығы, θ – дифракция бұрышы, β – ең жоғары қарқындылықтың жарты биіктігінде дифракцияның шағылуының толық ені. Әрбір кристалдық заттың өз

dhkl жазықаралық қашықтықтары бар, мұндағы hkl Миллер индекстері. Салыстыру кестелік деректермен алынған dhkl жиынтығы, зерттеушінің қандай материалмен айналысатынын анықтауға, сонымен қатар зерттелетін материалдың құрылымы туралы қорытынды жасауға болады.



2.10 Сурет – зерттелетін үлгімен рентгендік камера

2.5.2 Раман спектроскопиясы

Үлгілер Раман спектрлері MRS спектрометрінің көмегімен зерттелді.

Жарық көзі ретінде толқын ұзындығы 632,8 нм гелий-неонды лазер қолданылды. Зерттеулер бөлме температурасында $200-1800\text{ см}^{-1}$ оптикалық тербеліс диапазонында жүргізілді. Раман спектрлерінің LiCoO₂ және LiMn₂O₄ үлгілерінің құрылымдық құрамы туралы ақпарат. Бұл әдіс жанаспайтын, бұзылмайтын талдау үлгісі ретінде пайдаланылады. Раманның шашырау әдісі діріл молекулалық спектроскопияға жатады. Молекулаларда ядролардың тепе-теңдік күйден ығысуынан тербеліс пайда болады. Атомдардың немесе молекулалардың тербеліс спектрлері инфрақызыл және Раман спектрлері түрінде жазылады. Классикалық молекулалық спектроскопия тұрғысынан Раман шашырауының жалпы принциптерін сипаттай отырып, кристалдық қатты денелердегі Раман шашырауын сипаттағанда фотон-фонондық әрекеттесулерді қарастыру қажет.

Раман спектроскопиясы қарастырылып отырған молекулаға немесе бүкіл молекулалық құрылымға қатысты бірегей жеке спектрлік сигнал алуға мүмкіндік береді. Раман спектрлері сонымен қатар зерттелетін үлгілердің кристалдық торы, бағдарлануы және политипті қосылыстар сияқты физикалық параметрлері туралы ақпаратты береді. Әрбір қосылыстың жеке Раман спектрі бар. Қолданылатын Раман спектрометрлеріне байланысты бұл әдіс қатты

денелерді, ерітінділерді талдау үшін қолданылуы мүмкін.

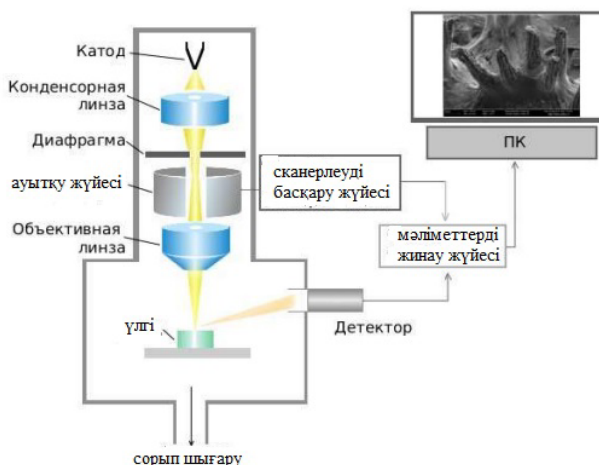
2.5.3 Электрондық микроскопты сканерлеу

LiCoO₂ үлгілерінің морфологиясына электрондық микроскопиялық зерттеулер JEOL JSM- сканерлеуші электронды микроскопында жүргізілді.

5410 (JEOL, Жапония) электронды тапаншаның жеделдету кернеуінде $U = 20$ кеВ. Морфологиялық зерттеулер үшін үлгілердің құрылымы жіберілген электронды сәуледе байқалған кезде, негізінен, жарқын өріс әдісі (SB) қолданылады.

Микроскопқа X300000 дейінгі үлкейту режимінде зерттелетін объектілердің әртүрлі бөліктерінің суреттерінің салыстырмалы қарқындылығына негізделген визуалды анықтау электронды сәуленің минималды тогы кезінде өлшемді көрсетеді. Кейбір LiCoO₂ және LiMn₂O₄ бөлшектерінің ұзындығы 100 нм-ден аз болды. Сканерлеуші электронды микроскоп (SEM) үш негізгі компоненттен тұрады: үлгі камерасы, оптикалық баған және байланысты электродтар.

Фокусталған электрондар шоғы және сәйкес энергия үлгінің бетін сканерледі. Электрондық сәуле үлгімен әрекеттесу кезінде сәулеленудің әртүрлі формаларын, соның ішінде қайталама электрондар мен рентген сәулелерінің кері шағылысуын қозғады. Бұл анықталған радиация үлгінің құрамы мен топографиясы туралы ақпарат беру үшін талданды. SEM арқылы зерттелетін бет сцинтилляторда үдетілетін екінші реттік электрондардың төмен энергияларын (50 эВ-тен аз) анықтайды. Екінші реттік электрондар фотоэлектрондар анықтайтын және күшейтілген ток сигналына түрленетін көрінетін жарық шығару үшін сцинтиллятор материалымен әрекеттеседі. Жиналған сигналдар одан әрі күшейтіліп, катодтық сәулелік түтікке кіріс ретінде пайдаланылады.



2.11 Сурет – Сканерлеуші электронды микроскоптың сұлбасы

Катодтық сәулелік түтік үлгісі синхронды түрде сканерленеді және ұлғайту катодтық сәулелік түтіктегі нүкте өлшемі мен сәуленің сканерлеу аймағы арасындағы қатынасты өзгерту арқылы жүзеге асырылады. Осылайша, катодтық сәуле түтігінің кез келген нүктесінің жарықтығы үлгі бетіндегі сәйкес нүктеге электронды сәуле шығаратын екінші реттік электрондар санына пропорционал. Әдетте, SEM жүйесі ағымдағы басқару сигналын цифрлайды және кескіндерді көрсету және талдау үшін компьютерді пайдаланады [20].

2.5.4 Термиялық зерттеу

Термиялық талдау әдістері жоғары температурада заттар мен материалдардың физика-химиялық қасиеттерін және фазалық құрамын зерттеудің дәстүрлі әдістері болып табылады.

Термиялық талдауда зерттелетін үлгінің қыздыру (немесе салқындату) деп аталатын қисықтарын жазуға болады, яғни. температураның уақыт бойынша өзгеруі. Заттың (немесе заттар қоспасының) кез келген фазалық түрленуі кезінде қисық сызықта платформа немесе үзілістер пайда болады. Термиялық талдау әдістері «бұзушы табиғатына» байланысты материалдарды көп параметрлі диагностикалау үшін жарамайды, өйткені Әртүрлі үлгілерде және әртүрлі қондырғыларда алынған материалдың механикалық, кинетикалық, термофизикалық және басқа параметрлерінің корреляциясы әдістемелік және аспаптық себептерге байланысты бір мәнді болуы мүмкін емес (әртүрлі үлгілердің дисперсиясы бірдей болуы мүмкін емес, қыздыру/салқындату жылдамдығы және температураларды жазудың дәлдігі және электр сигналдарының қателіктері, механикалық кернеулері және олардың өзгерістері әртүрлі,

Әлбетте, сондықтан 1954 жылы Ф.Паулик, И.Паулик және Л.Эрдей термиялық өңдеудің үш әдісін біріктіретін бір үлгіде синхронды термиялық талдауды (СТТ) жүргізуге мүмкіндік беретін бірінші дериватографты құрастырды. талдау: термогравиметрия (ТГ), дифференциалды термогравиметрия (DTG) және дифференциалды термиялық талдау (DTA). Бұл дизайн бірден 4 тәуелділікті жазуға мүмкіндік береді: сынақ үлгісі мен түрлендіруге ұшырамайтын эталон арасындағы температура айырмашылығы, t уақыт бойынша (DTA қисығы), массаның Δm температураға өзгеруі (термогравиметриялық қисық), жылдамдық массаның өзгеруі, яғни. dm/dt туындысы, температура (дифференциалдық термогравиметриялық қисық) және температураға қарсы уақыт. Бұл жағдайда заттың өзгеру реттілігін орнатуға және аралық өнімдердің мөлшері мен құрамын анықтауға

болады.

Дериватограф (латынның *darivatus* – ауытқыған, грек тілінен *grapho* – жазамын) – температураның бағдарламаланған өзгерісі жағдайында үлгіде болатын химиялық және физика-химиялық процестерді зерттеуге арналған кешенді әдіс. Дифференциалды термиялық талдаудың (ДТТ) термогравиметриямен үйлесуі негізінде зерттеледі.

Барлық жағдайларда термиялық әсермен болатын заттағы түрлендірулермен қатар үлгі массасының (сұйық немесе қатты) өзгеруі тіркеледі. Бұл заттағы процестердің табиғатын бірден бір мағыналы анықтауға мүмкіндік береді, оны тек DTA немесе басқа термиялық әдістерді қолдану арқылы жасауға болмайды. Атап айтқанда, үлгі массасының өзгеруімен бірге жүрмейтін жылу эффектісі фазалық түрленудің көрсеткіші ретінде қызмет етеді. Термиялық және термогравиметриялық өзгерістерді бір уақытта тіркейтін құрылғы дериватограф деп аталады.

Зерттеу объектілері қорытпалар, минералдар, керамика, ағаш, полимерлік және басқа материалдар болуы мүмкін. Дериватография фазалық түрлендірулерді, термиялық ыдырауды, тотығуды, жануды, молекулаішілік қайта құруларды және басқа процестерді зерттеу үшін кеңінен қолданылады. Дериватографиялық мәліметтерді пайдалана отырып, дегидратация мен диссоциацияның кинетикалық параметрлерін анықтауға және реакция механизмдерін зерттеуге болады. Дериватография әртүрлі атмосферадағы материалдардың әрекетін зерттеуге, қоспалардың құрамын анықтауға, заттағы қоспаларды талдауға және т.б. Әдіс неғұрлым сезімтал дифференциал термиялық талдау (DTA), онда сынақ үлгісі мен эталондық үлгі арасындағы ΔT температура айырмашылығының өзгеруі (көбінесе Al_2O_3) уақыт бойынша тіркеледі, бұл температура диапазонында ешқандай өзгеріске ұшырамайды. DTA қисығының минимумдары эндотермиялық процестерге, ал максимумдар экзотермиялық процестерге сәйкес келеді. DTA-да жазылған әсерлер мыналарға байланысты болуы мүмкін: балқу, кристалдық құрылымның өзгеруі, кристалдық тордың бұзылуы, булану, қайнау, сублимация, сондай-ақ химиялық процестер (диссоциация, ыдырау, сусыздандыру, тотығу-тотықсыздану және басқалар). Көптеген түрлендірулер эндотермиялық әсерлермен бірге жүреді; тек кейбір процестер экзотермиялық тотығу-қалпына келтіру және құрылымдық түрлендіру. DTA қисықтарының пайда болуы, сонымен қатар ішіндегі қисықтардың пайда болуы термогравиметрия, көптеген факторлар әсер етеді, сондықтан әдістің қайталану мүмкіндігі әдетте нашар [21].

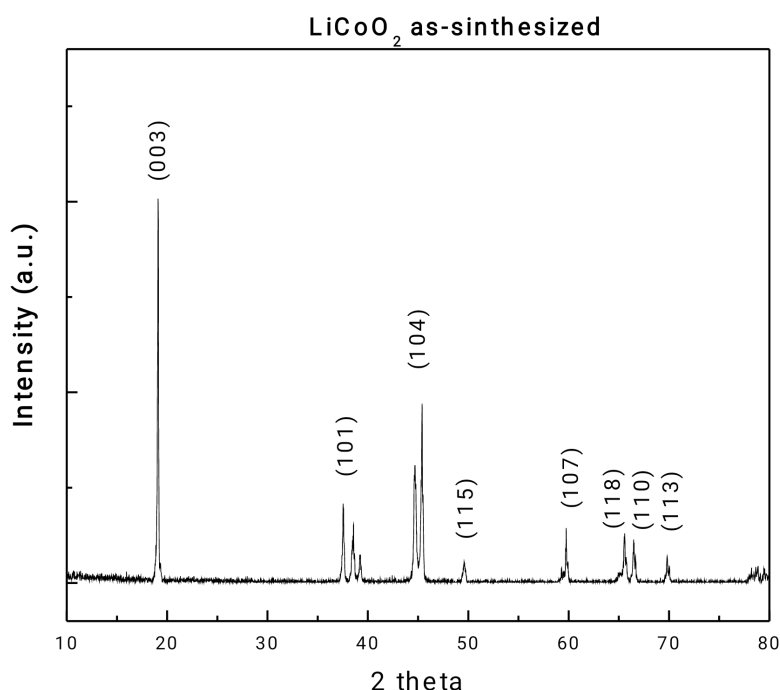


1.12 Сурет - SDT Q600 бір мезгілде TGA/DSC дериватографы

3 НӘТИЖЕЛЕР

3.1 LiCoO₂ үлгілерінің құрылымдық талдауы

CCSO әдісімен синтезделген LiCoO₂ ұнтағының рентгендік дифракциялық талдауы 500°C температурада күйдірілмеген және күйдірілмеген үлгілер үшін жүргізілді. Тазаланбаған үлгі сызығының рентгендік дифракциялық әртүрлі бағдарлардың интенсивті шыңдарын көрсетеді, олардың ең қарқындысы (003) бағдарына тән максимум 2θ=19,1 шыңы болып табылады. LiCoO₂ кристалдық құрылымының осі. LiCoO₂-ге тән шыңдарды әлемдік деректер қорымен салыстырған кезде барлық бағыттардың шыңдары арасында белгілі бір сәйкестік бар. 500 °C күйдірілген LiCoO₂ ұнтағының дифракциялық үлгісінен кейбір бағдарлардың шыңдарының қарқындылығы бастапқы ұнтақпен салыстырғанда айтарлықтай төмендегені көрсетілген. 500°C күйдірілген LiCoO₂ үлгісіне арналған шағылысу сызығы бастапқы үлгімен салыстырғанда қарқындылығы төмен шыңдарға ие. Мұны үлкен субмикронды LiCoO₂ дәндерінің термиялық деструкциясымен түсіндіруге болады. Субмикронды LiCoO₂ ұнтағын ауада 600°C температурада жасыту кезінде құрылымдық өзгерістер байқалмады.

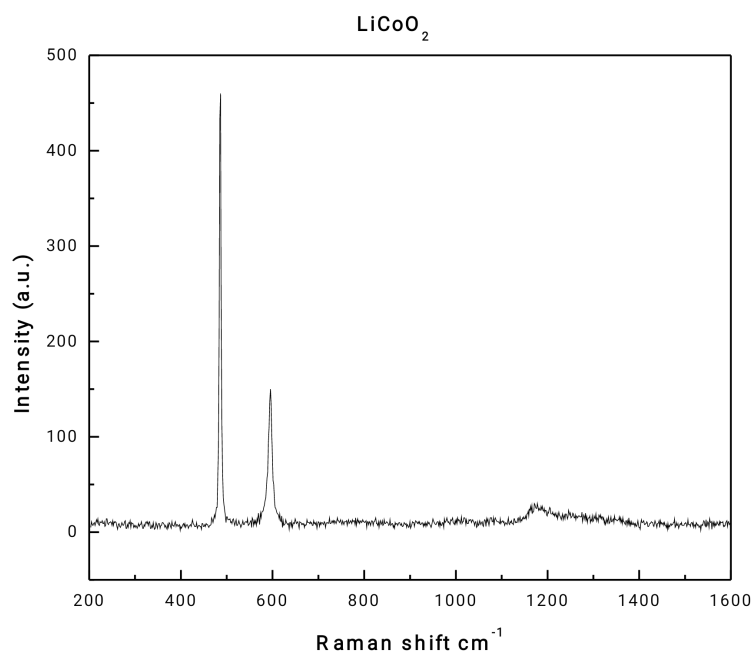


1.12 Сурет – CCSO әдісі арқылы синтезделген LiCoO₂ Рентген

дифрактограммасы

3.2 LiCoO₂ Раман спектрлері

CCSO әдісімен алынған LiCoO₂ үлгісінің Раман спектрлері 1.13-суретте көрсетілген. Алынған Раман спектрінде 443-472 және 586-600 см⁻¹ аймақтарында екі интенсивті шың байқалады. Негіздегі ені 586 және 600 см⁻¹ шыңы CoO₆ октаэдрлеріне тән созылған Co-O байланысына жатады, ал 443 және 472 см⁻¹ жиіліктерінің төменгі жолақтары майысқан O-Co-тербелістеріне сәйкес келеді. О байланысы [22] және [23]. Литий изотоптарын алмастыру зерттеулері осы жолақтардағы Li-O қозғалысының аз мөлшерін көрсетеді [72]. Алынған үлгінің Раман спектрлерінде интенсивті шыңдардың болуы LiCoO₂ жоғары бағытталған кристалдық домендерге ие екендігін нақты дәлелдейді, дегенмен, кең базасы 586 және 600 см⁻¹ аймағындағы шыңдар наноқұрылымды LiCoO₂ қосылыстарының болуын көрсетеді.



1.13 Сурет – CCSO әдісімен синтезделген LiCoO₂ Раман спектрі

Айта кету керек, Раман спектрінің негізгі ерекшеліктерінің бірі - 1170 см⁻¹ шегінде қарқындылығы төмен кең шың. Жалаңаш күйенің Раман спектрлерімен салыстырғанда бұл ерекшеліктер күйеге оңай жатқызылады; олар жолақ ақауы (D-диапазоны) деп аталатын және графитке (G тобы) сәйкес келетін C-C байланысының созылу режиміне тән. Алынған спектрде кобальттың оксидтік күйінің модификациясы

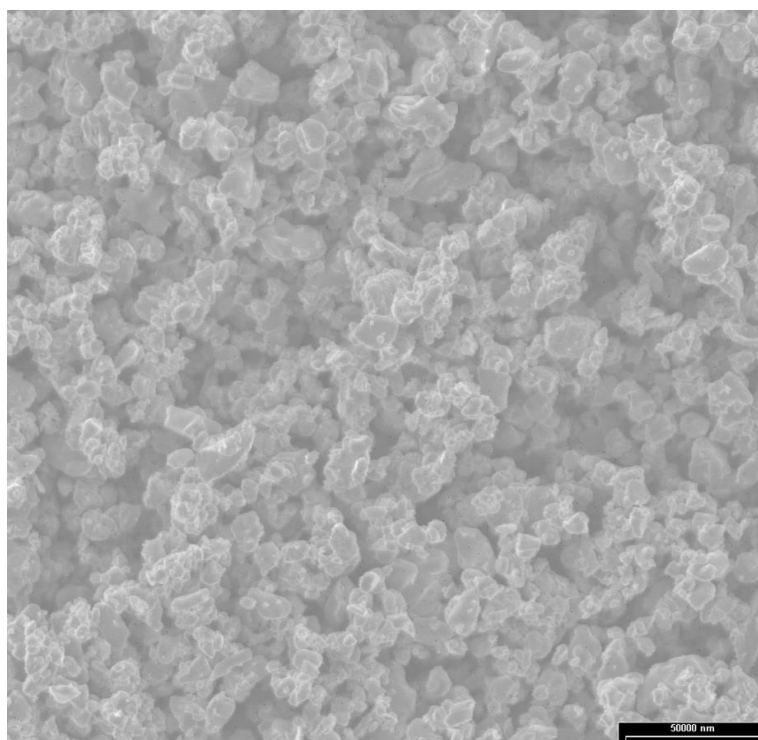
түріндегі аралық өнімдердің оптикалық тербелістері байқалмайтынын атап өткен жөн.

3.3 Морфология

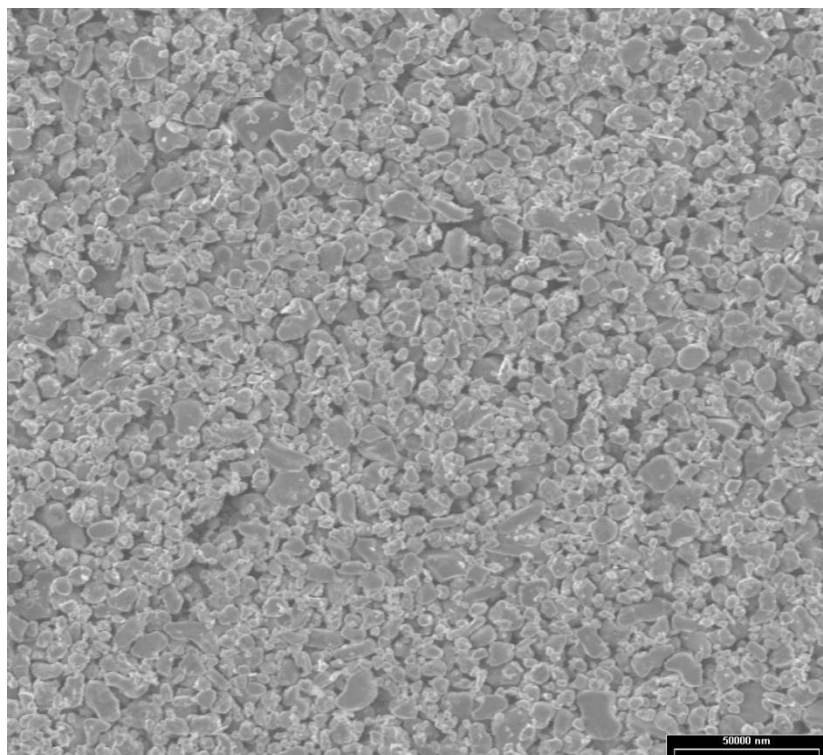
Ұнтақтың морфологиясы сканерлеуші электронды микроскоптың әртүрлі үлкейтулерінде зерттелді. 3.8-суретте көміртегі пайызы 10% болатын CCSO әдісімен синтезделген LiCoO_2 ұнтағының құрылымы көрсетілген. Суреттер вольфрам карбидті шар диірменінде ұнтақты 15 минут бойы ұнтақтағаннан кейін алынады. Ұнтақтың құрылымында дисперстілігі әртүрлі бөлшектер бар. Бөлшектердің орташа өлшемдері 1-ден 10 микронға дейін ауытқиды. Ұнтақтың құрылымы біршама біртекті (3.9-сурет).

Ауадағы 500 және 600°C температурада жасытылған LiCoO_2 үлгілерінің SEM кескіндері бірдей бөлшектердің өлшемдеріне ие.

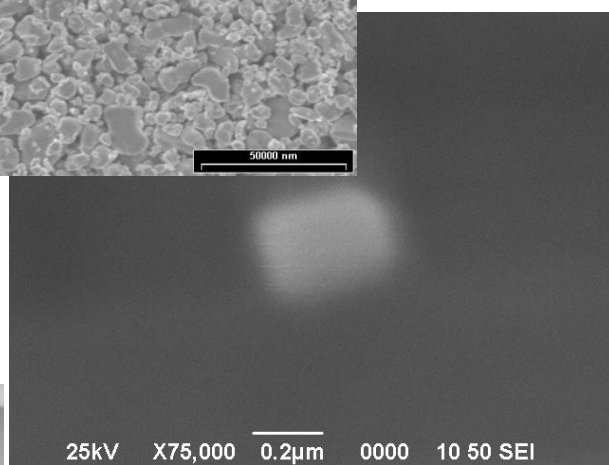
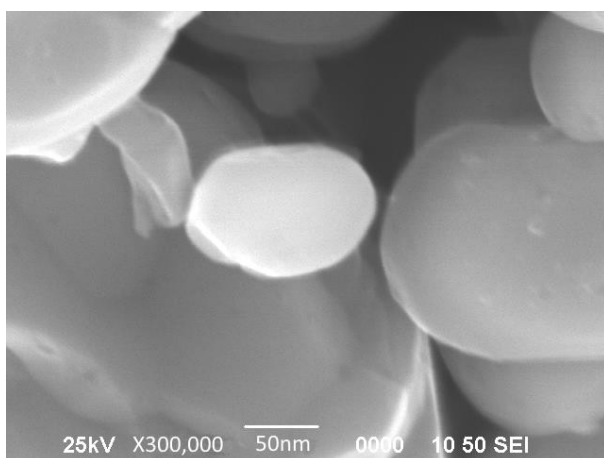
Шар диірменде 30 минут бойы ұсақталған көміртегі мөлшері 10% синтезделген LiCoO_2 үлгісі үшін SEM кескіндері алынды (3.11а-сурет) ұнтақ құрылымында өлшемі 100 нм болатын бөлшектердің бар екенін көрсетті (3.11б сурет). Дегенмен, нанометрлік диапазондағы бұл бөлшектердің саны аз концентрацияға ие, бөлшектердің негізгі саны да субмикрон өлшемдері болып табылады. Шарлы диірменде 60 минут өңдеген кезде микроқұрылымдағы өзгерістер байқалмады. 30-100 нм диапазонында наноөлшемді бөлшектердің концентрациясының жоғарылауы байқалады. Белгілі болғандай, диэлектрлік материалдарды қарастырған кезде бетінде заряд жиналып, одан әрі анық кескіндерді алуға кедергі келтіреді. Осы себепті құру туралы шешім қабылданды



3.8 Сурет – CCSO әдісі арқылы синтезделген LiCoO_2 ұнтағының SEM суреті



3.9 Сурет- CCSO әдісімен синтезделген және 500°C күйдірілген LiCoO_2 ұнтағының SEM суреті



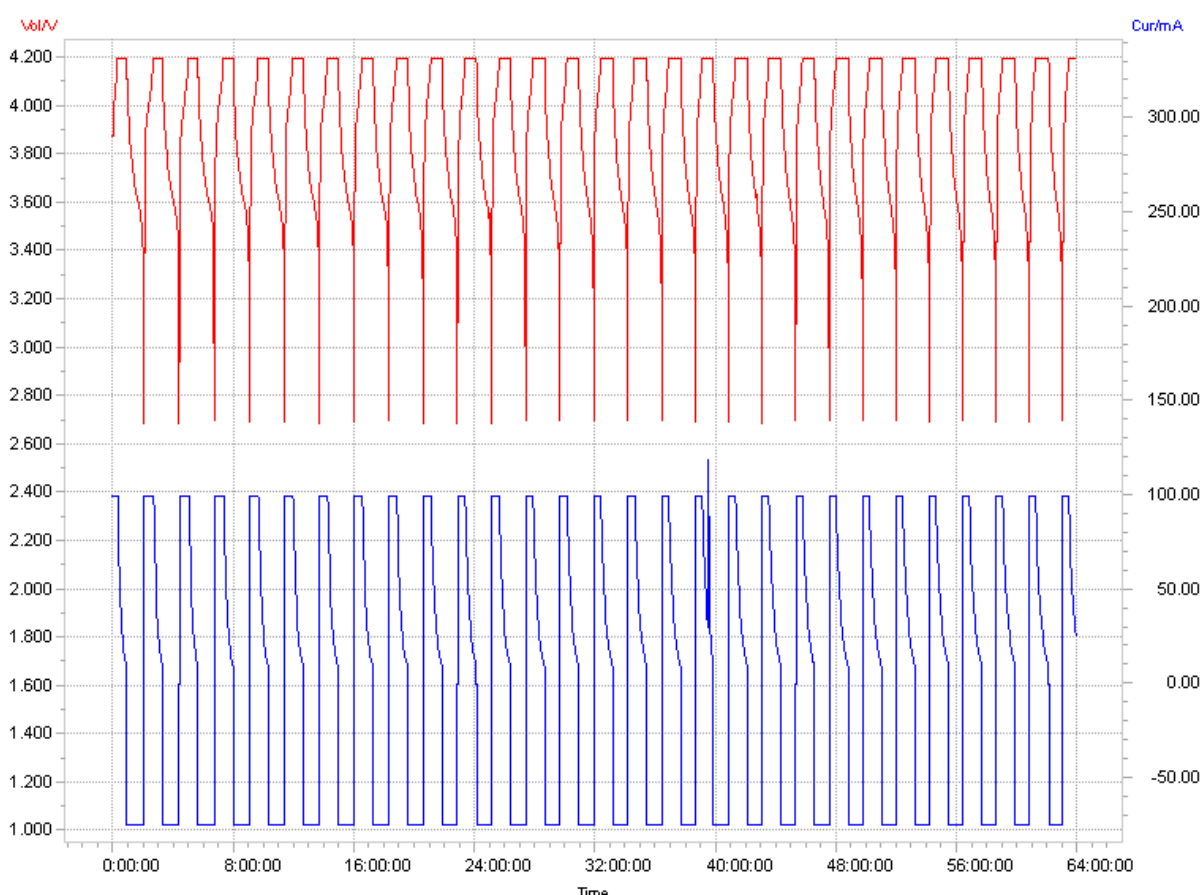
a)

б)

3.10 Сурет- Өлшемдері 120 нм (а) және 200 (б) нм болатын LiCoO₂ бөлшектерінің SEM кескіні CCSO әдісімен 800 ° C температурада C-10% мазмұнымен синтезделгеннен кейін Шарлы диірменде 30 минут өңдеу

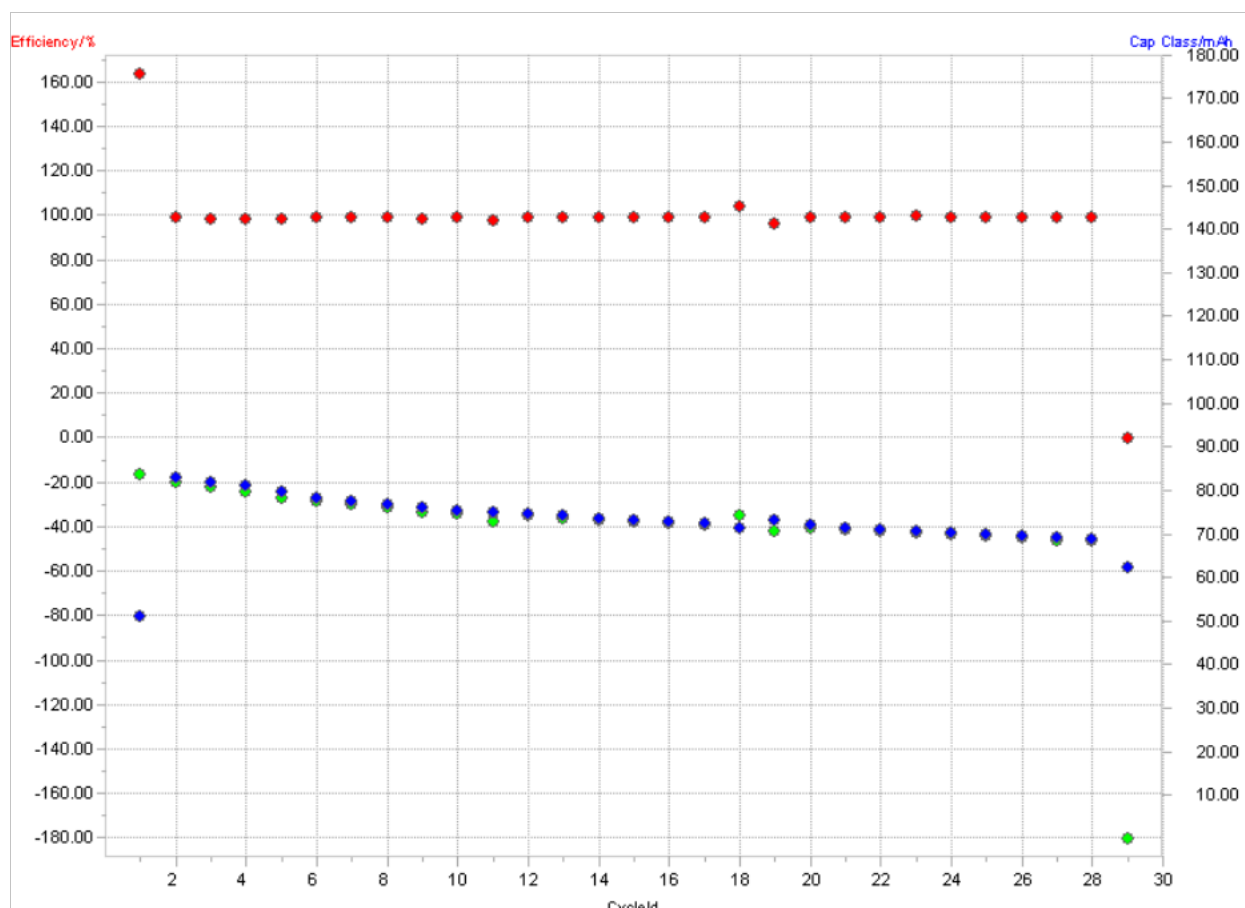
3.4 Электрохимиялық қасиеттері

Лабораторияда жиналған LiCoO₂ негізіндегі катодты материалы негізіндегі литий иондық аккумулятор батарея анализаторында зерттелді. Синтезделген LiCoO₂ материалының өмірлік сынақтары жүргізілді. Біз зерттеген CCSO және наноөлшемді литий кобальтаты синтезіне арналған материалдар, қазіргі заманғы қымбат катодты материалдарға балама бола алатын перспективалы электрохимиялық материалдар екенін көрсетті. Бірінші кезеңде батарея кернеуі 4,2В жеткенше 150 мАсағ тұрақты тоқпен зарядталды. Содан кейін зарядтаудан кейін ток бастапқы мәннің 10% (15мА / сағ) дейін төмендегенше тұрақты зарядтау режимі орнатылады. Зарядтаудан кейін 1 минуттық жұмыс істемейтін күй болады, содан кейін кернеу 2,7 В дейін төмендегенше 50 мА/сағ разряд тогы қолданылды. Тағы 1 минуттық аялдамадан кейін цикл тұрақты зарядтау режимінде қайталанды. Бір циклдің ұзақтығы шамамен 2 сағатты құрады (1.15 Сурет).



1.15 Сурет – «MTI Corp. 8 Channels Battery Analyzer» анализаторнын нәтижиесі

LiCoO₂ пайдалану тиімділігі ағымдағы циклдің алдыңғы циклмен салыстырғанда қаншалықты өзгередінін көрсетеді. Осылайша, егер тиімділік 100% -дан төмен болса, бұл алдыңғы циклмен салыстырғанда қуаттың төмендеуін көрсетеді. 100%-ға жақын кішігірім вариациялар 30 циклден асатын циклдерде аз келісім бар екенін көрсетеді. LiCoO₂ батареясының меншікті сыйымдылығының бастапқы мәні 200 мАс/г болды және 30 циклден кейін 180 мАс/г дейін төмендеді, бұл ұзақ циклден кейін наноқұрылымды LiCoO₂ батареясының сыйымдылығы бастапқы сыйымдылықтың 90% сақтайтынын көрсетеді. Бұл нәтиже LiCoO₂ бар CCSO материалының тұрақты құрылымға ие екенін және теориялық сыйымдылықтың 66%-дан астамын беретінін көрсетеді (теориялық сыйымдылығы 300мАсғ/г). Бірінші циклде CCSO әдісімен алынған катодтық материал 180 мАсғ/г разрядтық сыйымдылықты және 200 мАсғ/г заряд сыйымдылығын көрсетті. 30 циклден кейін электродтың меншікті разрядтық сыйымдылығы 160 мАсғ/г болды және бастапқы мәннің 20% сақталды (1.16 Сурет).



1.16 Сурет - CCSO әдісі арқылы синтезделген LiCoO_2 және оны қолдана отырып жиналған батареяның 30 циклдан кейінгі меншікті сыйымдылығы

ҚОРЫТЫНДЫ

1. 7-ден 20%-ға дейін көміртекті қосу арқылы CCSO әдісімен синтезделген LiCoO_2 құрылымдары зерттеуге алынды;
2. LiCoO_2 үшін 10% көміртекті қосқанда стехиометриялық композицияны пайдаланған кезде бөлшектердің ең кіші өлшемдері бар құрылымның түзілуі орын алатыны анықталды. Синтезделген құрылымдарды шарикті диірменде ұнтақтау 30-дан 100 нм-ге дейінгі бөлшектердің түзілуін көрсетті.;
3. CCSO LiCoO_2 синтезі кезінде эталондық құрылымға ұқсас кристалдық құрылым түзілетіні, LiCoO_2 -нің Раман спектрлері көміртегі мен Co_2O_3 -ке тән пиктерді анықтамағаны анықталды, бұл түзілген материалдың тазалығын көрсетеді. Синтезделген құрылымдардың морфологиясы субмикрондық өлшемге, борпылдақ кеуекті құрылымға ие;
4. Синтезделген материал арқылы катод электроды дайындалды;
5. Дайын болған электродты пайдалана отырып литий иондық батареяның лабораториялық прототипі жасалынды;
6. Лабораторияда жасалынған батареялардың электрохимиялық қасиеттері зерттелді және бастапқы 30 цикл ішінде өзінің 90% сыйымдылығын сақтайтыны байқалды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

- 1 Y. Abu-Lebdeh, Nanotechnology for Li-ion batteries, Springer, (2013).
- 2 K.S. Martirosyan and D. Luss, AIChE J., 51 (10) (2005) 2801-2810.
- 3 K.S. Martirosyan and D. Luss, Ind. Eng. Chem. Res., 46 (2007) 1492-1499.
- 4 K.S. Martirosyan, M. Iliev, and D. Luss, Int. J. SHS, 16 (2007) 36-45.
- 5 K.S. Martirosyan, L. Chang, J. Rantschler, S. Khizroev, D. Luss and D. Litvinov, IEEE Transactions on Magnetics, 43 (6) (2007) 3118-3120.
- 7 A.G. Merzhanov, J. Mater. Chem. 14 (12) (2004) 1979-1791.
- 8 Y. Mamyrbayeva, M.A. Hobosyan, S.E. Kumekov, K.S. Martirosyan, Carbon Combustion Synthesis of Lithium Cobaltate, NSTI-Nano-Tech, 2 (2013) 657-659.
- 9 Lithium Ion Batteries Outlook and Alternative Energy Vehicles (Hevs, Phevs, Evs)-Technologies, Markets, Competitors and Opportunities: 2010-2020 Analysis and Forecasts Market-Research.com, Rockville, MD (2010).
- 10 Avakyan PB, Nersesyan MD, Merzhanov AG. New materials for electronic engineering. Am Ceram Soc Bull. 1996;75:2, 50-55.
- 11 Ryshkewitz E, Richerson DW. Oxide Ceramics: Physical Chemistry and Technology. 2nd Edition. New York, NY: Academic Press; 1985.
- 12 Третьяков Ю.Д., Шляхтин О.А. Недавний прогресс в криохимическом синтезе оксидных материалов. J Mater Chem. 1999;9:19-24.
- 13 Merzhanov AG. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: двадцать лет исследований и выводов. In: Munir ZA, Holt JB, eds. Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials. New York, NY: VCH; 1990.

14 Munir ZA. Synthesis of high-temperature materials by self-propagating combustion methods. *Am Ceram Soc Bull.* 1988;67:342-349.

15 Puszynski JA, Majorowski S, Hlavacek V. Strongly exothermic reacting systems: Scale-up principles. *Ceram Eng Sci Process.* 1990;11: 1182-1189.

16 Nersesyan MD, Avakyan PB, Martirosyan KS, Komarov AV, Merzhanov

17 AG. Self-propagating high-temperature synthesis of ferrites. *Inorg Mater.* 1993;29:1506-1508.