

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ  
МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Материалтану, нанотехнология және инженерлік физика» кафедрасы

Сансызбай Жасдаурен Санатұлы

«Жаңа электрод материалдарын синтездеу және зерттеу»

**ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС**

6B07109– «Инженерлік физика және материалтану» білім беру бағдарламасы

Алматы 2024

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ  
МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Материалтану, нанотехнология және инженерлік физика» кафедрасы

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ  
НАО «КазНITU им.К.И.Сатпаева»  
Горно-металлургический институт  
им. О.А. Байқоңуова

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

«МНЖИФ» кафедра  
менгерушісі, PhD

К.К.Кудайбергенов

«18» мамыр 2024ж.

ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС

Тақырыбы: «Жаңа электрод материалдарын синтездеу және зерттеу»

6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану» білім беру  
бағдарламасы

Орындаған:

Сансызбай Ж. С.

Пікір беруші  
PhD, аға оқытушы  
Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ  
Толепов Ж. К.  
«10» мамыр 2024ж

Ғылыми жетекші  
PhD, аға оқытушы  
Шонғалова А.Қ.  
«03» мамыр 2024ж

Алматы 2024

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ  
МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Ө.А. Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты

«Материалтану, нанотехнология, және инженерлік физика» кафедрасы

**БЕКІТЕМІН**

«МНЖИФ» кафедра  
меңгерушісі, PhD

Кудайбергенов К.К.

«13» мамыр 2024ж.

**Дипломдық жұмыс орындауға**

**ТАПСЫРМА**

Білім алушы: Сансызбай Жасдаурен Санатұлы

Тақырыбы: *«Жаңа электрод материалдарын синтездеу және зерттеу»*

Университет ректорының "04" желтоқсан 2023 жылғы №548-П/Ө бұйрығымен  
бекітілген.

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі "13" мамыр 2024 ж.

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері:

- 1) Белсенді және өткізгіш материалдың синтездеу процесін жүргізу;
- 2) S жұқа қабықшаны центрифугалау әдісі арқылы жағу.

Дипломдық жұмыста қарастырылған мәселелер:

1. Батарея, литий ионды және литий күкіртке жалпы шолу;
2. Тәжірибелік жұмыс жүргізу.

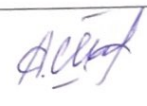
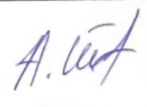
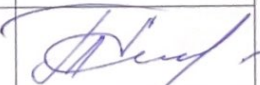
Ұсынылған негізгі әдебиет атаудан тұрады:

- 1) Highly Cyclable Lithium-Sulfur Batteries with a Dual-Type Sulfur Cathode and a Lithiated Si/SiO<sub>x</sub> Nanosphere Anode.
- 2) Modeling of Lithium-ion Battery for Charging/Discharging Characteristics Based on Circuit Model.

Дипломдық жұмысты дайындау  
КЕСТЕСІ

Бөлім атаулары, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекшіге, кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескерту
Әдеби шолу	23.02.2024-28.03.2024	
Тәжірибелік бөлім	07.04.2024-25.04.2024	
Дипломдық жұмысны алдын-ала қорғау	29.04.2024	

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

Бөлімдер атауы	Ғылыми жетекші, кеңесшілер (аты-жөні, тегі, ғылыми дәрежесі, атағы)	Қолтаңба қойылған мерзімі	Қолы
Әдеби шолу	Шоңғалова А. Қ, PhD, аға оқытушы	10.05.24	
Тәжірибелік жұмыстар	Шоңғалова А. Қ, PhD, аға оқытушы	10.05.24	
Нормоконтролер	Етиш Т.Е., т.ғ.м., ассистент	13.05.24	

Ғылыми жетекшісі:

Тапсырманы орындауға білім алушы:

 Сансызбай Ж. С.

Күні

«13» мамыр 2024 ж

 Шоңғалова А. Қ.

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҒЫЛЫМ ЖӘНЕ ЖОҒАРҒЫ БІЛІМ МИНИСТРЛІГІ  
Қ.И. СӘТБАЕВ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ ТЕХНИКАЛЫҚ ЗЕРТТЕУ  
УНИВЕРСИТЕТІ

**Ғылыми жетекшінің пікірі**

Дипломдық жұмыс

Сансызбай Жасдаурен Санатұлы

6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану»

Тақырыбы: «Жаңа электрод материалдарын синтездеу және зерттеу»

Сансызбай Ж. С. дипломдық жұмысы литий күкіртті батареялық катодты жұқа пленкалы синтездеу және олардың қасиеттерін зерттеуге негізделген.

Дипломдық жұмыстың мақсаты литий-күкіртті батареялық катодты жұқа пленканы синтездеу.

Дипломдық жұмыс 3 бөлімнен және қорытындыдан тұрады. Дипломдық жұмыстың негізгі бөлімінде тақырыпқа әдеби шолу жасалынды, литий-ионды және литий-күкіртті батареялар туралы жалпылама сипаттама көрсетілген. Белсенді және өткізгіш материалдың синтезі шар диірмесінде жасалған. Центрифугалау әдісі кезінде балқытылған күкірт орташа диаметрі 500 нм кеуектер болған кезде элементтік күкірттің біртекті үздіксіз қабықшасын құру мүмкіндігін көрсетілген. Центрифугалау әдісі кезінде ең қолайлы алынған нәижелер: S балқытылған суспензия, S+C+СМС арқылы алынған.

Сансызбай Ж.С. дипломдық жұмысы жоғар деңгейде орындалған, диплом алушы материалды толық игергенін алынған эксперименттік нәтижелерінен көруге болады.

Сансызбай Ж.С. дипломдық жұмысы талапқа сай жасалынған және 90% (А) «өте жақсы» қорғауға жібеурге болады.

Сансызбай Ж.С. дипломдық жұмыс бітіру жұмыстарына қойылатын талаптарды қанағаттандырады, бакалавриат 6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану» мамандығы бойынша "бакалавр" дәрежесін беруге лайық.

**Ғылыми жетекші**

PhD, аға оқытушы

А. Шонғалова - Шонғалова А.Қ.

«03» мамыр 2024ж

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: Сансызбай Жасдаурен Санатұлы

Тақырыбы: Жаңа электрод материалдарын синтездеу және зерттеу

Жетекшісі: Шонғалова А.Қ.

1-ұқсастық коэффициенті (30): 5.4

2-ұқсастық коэффициенті (5): 2.3

Дәйексөз (35): 0.1

Әріптерді ауыстыру: 2

Аралықтар: 0

Шағын кеңістіктер: 2

Ақ белгілер: 13

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

27.05.2024



Кафедра меңгерушісі

Кудайбергенов К.К.

## СЫН-ПІКІР

### Дипломдық жұмыс

Сансызбай Жасдаурен Санатұлы

6B07109- «Инженерлік физика және материалтану» білім беру бағдарламасы

Тақырыбы: «Жаңа электрод материалдарын синтездеу және зерттеу»

Сансызбай Ж. С. Дипломдық жұмысы литий күкіртті батареялық катодты жұқа пленкалы синтездеу.

Дипломдық жұмыс кіріспеден, үш бөлімнен және қорытындыдан тұрады.

Дипломдық жұмыстың бірінші бөлімінде литий-ионды және литий-күкіртті батареялар туралы жалпылама сипаттама көрсетілген.

Дипломдық жұмыстың екінші бөлімінде белсенді және өткізгіш материалдың синтезі шар диірмесінде жасалған. Центрифугалау әдісі кезінде балқытылған күкірт орташа диаметрі 500 нм кеуектер болған кезде элементтік күкірттің біртекті үздіксіз қабықшасын құру мүмкіндігін көрсетілген. Центрифугалау әдісі кезінде ең қолайлы алынған нәижелер: S балқытылған суспензия, S+C+CMC арқылы алынған.

Дипломдық жұмыстың үшінші бөлімінде, эксперимент нәтижелерінен алынған үлгілердің морфологиясы және электрохимиялық сипаттамалары көрсетілген.

## ЖҰМЫСТЫҢ БАҒАСЫ

Сансызбай Ж.С. дипломдық жұмыс бітіру жұмыстарына қойылатын талаптарды қанағаттандырады, бакалавриат 6B07109 – «Инженерлік физика және материалтану» мамандығы бойынша "бакалавр" дәрежесін беруге лайық.

Сансызбай Ж.С. дипломдық жұмысы талапқа сай жасалынған және 90% (А) «өте жақсы» қорғауға жіберуге болады.

### Пікір беруші:

PhD, аға оқытушы

Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ

Толепов Ж.К. 

«10» ноябрь 2024ж.

*Толепов Ж.К. Қорытын растаймын*



## АНДАТПА

Дипломдық жұмыста белсенді және өткізгіш материалды синтездеу процесі және алынған электродтардың электрохимиялық және морфологиялық сипаттамаларын зерттеу қарастырылған.

Жұмыс екі бөлімнен тұрады. Бірінші бөлімде литий-ионды және литий күкіртті батареялар туралы жалпы мәліметтер, батареялардың жұмыс істеу принципі және жаңа буыны туралы көрсетілген.

Дипломдық жобаның екінші бөлімінде эксперименттік деректер келтірілген, онда белсенді және өткізгіш материалдың синтезін жасалды, центрифугалау әдісі арқылы күкіртті жұқа қабықшаға жағу процесі жасалды, морфологиялық және электрохимиялық сипаттамаларын зерттеу жүргіздік.



## АННОТАЦИЯ

В дипломной работе рассмотрен процесс синтеза активного и проводящего материала и изучение электрохимических и морфологических характеристик полученных электродов.

Работа состоит из двух частей. В первой части изложены общие сведения о литий-ионных и литий-серных батареях, принцип действия батарей и о новом поколении.

Во второй части дипломного проекта представлены экспериментальные данные, в которых выполнен синтез активного и проводящего материала, выполнен процесс нанесения серы на тонкую пленку методом центрифугирования, проведены исследования морфологических и электрохимических характеристик.

## ANNOTATION

The thesis considers the process of synthesis of active and conductive material and the study of the electrochemical and morphological characteristics of the obtained electrodes.

The work consists of two parts. The first part provides general information about lithium-ion and lithium-sulfur batteries, the principle of operation of batteries and the new generation.

In the second part of the thesis project, experimental data are presented in which the synthesis of active and conductive material is performed, the process of applying sulfur to a thin film by centrifugation is performed, morphological and electrochemical characteristics are studied.

## МАЗМҰНЫ

КІРІСПЕ	9
1 ӘДЕБИ ШОЛУ	10
1.1 Батареялар.	10
1.2 Литий ионды батареялар.	12
1.3 Литий-ионды батареяның құрылымы және жұмыс істеу принципі.	14
1.3.1 Литий ионды батареялардың артықшылығы мен кемшілігі.	16
1.4 Литий ионды батареялардың жаңа буыны.	17
1.5 Литий күкірт батареялары.	20
2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ	22
2.1 Материалдар мен реактивтер.	22
2.2 Құрал мен жабдықтар. Белсенді және өткізгіш материалдың синтезі.	22
2.3 S жұқа қабықшаны центрифугалау арқылы жағу.	24
2.4 Морфологиялық және электрохимиялық сипаттамаларын зерттеу.	25
ҚОРЫТЫНДЫ	29
Қысқартылған сөздер	30
ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	31

## КІРІСПЕ

Литий-ионды батареялардың өнімділігі мен тұрақтылығын арттыруға бағытталған әрекеттер электролиттерді оңтайландыру, қатты күйдегі батареяларды әзірлеу сияқты әртүрлі аспектілерге бағытталған зерттеулерге әкелді. және қайта өңдеу бастамалары. Тұрақтылық аспектісі өте маңызды, өйткені ол ресурстарды тиімді пайдалануға ғана қатысты емес, сонымен қатар экономикалық, техникалық және экологиялық мәселелерді де қамтиды. Сонымен қатар, литий-ионды батареялар үшін жеткізушілерді таңдау пайдаларды, мүмкіндіктерді, шығындарды және тәуекелдерді қарастыратын күрделі шешім қабылдау процестерін қамтиды.

Литий-ионды аккумуляторлар, әсіресе электрлі көліктер және гибриді электрлік көліктер саласында кеңінен қолданысқа ие болған маңызды технологияға айналды. Бұл батареялардың жоғары энергия тығыздығы, жақсы қауіпсіздік көрсеткіштері және ұзақ қызмет ету мерзімі сияқты көптеген артықшылықтары бар, бұл оларды жаңа энергетикалық шешімдерді әзірлеуде негізгі етеді. Литий-ионды аккумуляторлардың маңыздылығы олардың мұнай импортына тәуелділікті азайтудағы рөлімен, әсіресе электрлі көліктер мен қосылатын электрлік көліктер контекстінде одан әрі атап өтіледі.

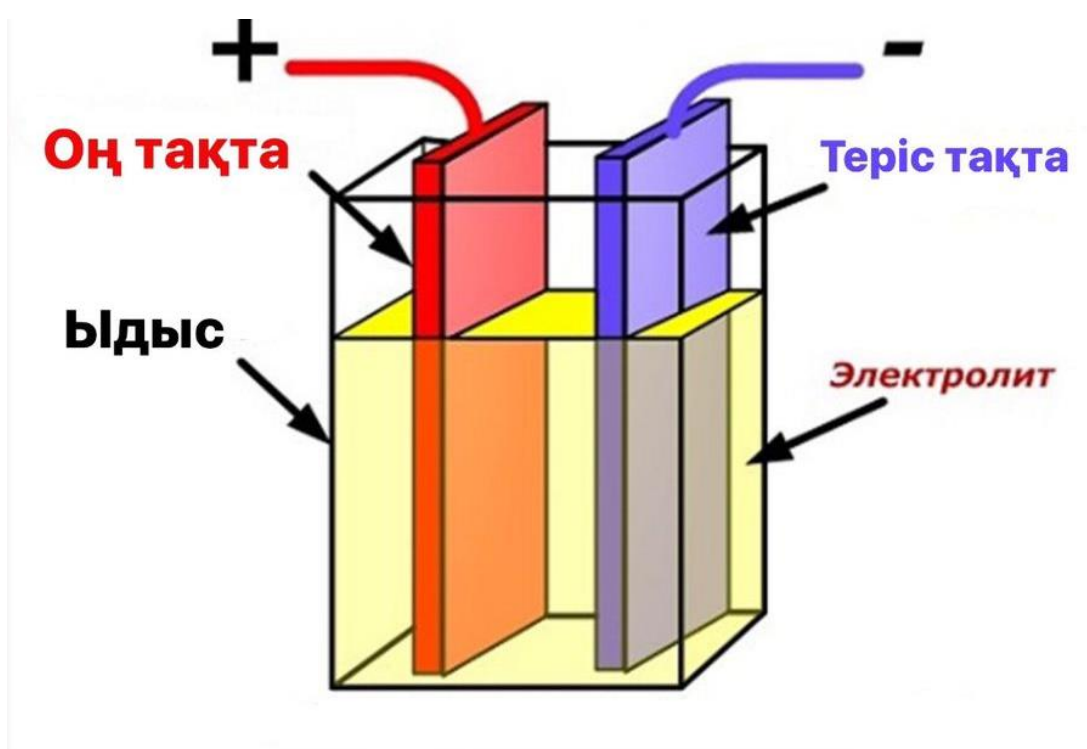
Литий-ионды батареялардың эволюциясы қалған батареяның қызмет ету мерзімін бағалау сияқты болжамды техникалық қызмет көрсету стратегияларын зерттеуге түрткі болды. Ли-ионды батареялардың жылу сипаттамаларын және зарядтау-разрядтылығын түсіну олардың өнімділігі мен ұзақ мерзімділігін оңтайландыру үшін өте маңызды. Сонымен қатар, модельдеу және модельдеу саласындағы жетістіктер литий-иондық аккумуляторлық жүйелерді жобалау мен талдауды жеңілдетте бастады.

Дипломдық жұмыстың мақсаты - литий күкіртті аккумуляторлық катодты жұқа пленкалы синтездеу.

# 1 ӘДЕБИ ШОЛУ

## 1.1 Батареялар

Батареялар – химиялық реакциялар арқылы электр энергиясын сақтайтын және өндіретін электрохимиялық құрылғылар. Батареялардың ең көп таралған түрлері қорғасын-қышқылды, литий-ионды, никель-кадмий және сілтілі батареялар болып табылады. Батареяның ішіндегі негізгі қуат блогы ұяшық деп аталады, ол үш негізгі бөліктен тұрады. Олардың арасында екі электрод (анод және катод) және электролит деп аталатын химиялық зат бар. Біздің ыңғайлылығымыз бен қауіпсіздігіміз үшін бұл заттар әдетте металл немесе пластик сыртқы қаптамаға оралады.



1 сурет - Батареяның схемасы

Батареялар әдетте бір немесе бірнеше электрохимиялық элементтерден тұрады, олардың әрқайсысында электродтар (анод және катод) және электролит бар. Бұл компоненттерге арналған материалдарды таңдау батареяның жұмыс сипаттамаларын анықтайды. Батареялық құрылғының принципиалды схемасы (1 сурет) ыдыстың корпусына электрлік контактілерді қамтамасыз ететін сымдары бар бір-біріне ұқсамайтын металлдардың екі пластинасы салынған кезде жеңілдетілген түрде болуы мүмкін. Пластиналар арасына электролит құйылады.

Батарея түрлері: батареялардың көптеген түрлері бар, олардың әрқайсысының өзіндік сипаттамалары бар. Ең көп таралған түрлердің кейбірі мыналарды қамтиды:

- Литий-ион (Li-ion): Көбінесе портативті құрылғыларда қолданылатын жеңіл, жоғары энергиялы батареялар;
- Қорғасын-қышқыл: автомобильдердің стартерлік аккумуляторларында қолданылады;
- Никель металл гидридi (NiMH): бірқатар портативті құрылғылар мен электр көліктерінде қолданылады;
- Литий полимері (LiPo): Кейбір портативті құрылғыларда қолданылатын жоғары энергия тығыздығы және икемді пішіні.

Электродтардың арасында электролит болады. Бұл электрлік зарядталған бөлшектер немесе иондар бар сұйық немесе гель тәрізді зат. Иондар электродтарды құрайтын материалдармен қосылып, батареяның электр энергиясын өндіруіне мүмкіндік беретін химиялық реакцияларды тудырады. Батареяның соңғы бөлігі сепаратор болып табылады. Сепаратордың рөлі батареяның ішіндегі анод пен катодты бөлу болып табылады. Батареялар әртүрлі пішінде, өлшемде, кернеуде және қуатта болады.

Зарядтау кезінде батарея электролит арқылы иондар бір электродтан екіншісіне ауысатын электрохимиялық реакцияға ұшырайды. Зарядтау кезінде бұл процесс кері бағытта жүреді, құрылғыларды қуаттай алатын электр энергиясын жасайды. Бастапқы батареялар қайта зарядтауға болмайтын қарапайым бір реттік батареялар болып табылады, яғни ішкі реакция тек бір бағытта жүреді, сондықтан батареяның қызмет ету мерзімі бір циклден кейін аяқталады. Батареяның бұл түрінің артықшылығы оның жоғары энергия тығыздығы болып табылады. Бұл батареялар бүкіл әлемде шамдар, ойыншықтар, радиолар, CD ойнатқыштар және сандық камераларда қолданылады. Үш негізгі түрі мырыш-көміртек, сілтілі және литий. Қайта зарядталатын батареяларды кейде жүздеген рет қайта зарядтауға болады. Қосымша батареяларды олар арқылы токты әдетте ағып кететін бағытқа қарсы бағытта (разрядталған кезде) өткізу арқылы қайта зарядтауға болады. Мысалы, ұялы телефонды зарядтаған кезде батарея (және оның ішіндегі химиялық реакциялар) кері кете бастайды. Бұл батареяларға қорғасын-қышқыл, никель-кадмий, никель-металл гидрид, литий-ион және отын элементтері кіреді.

Батареялар электролиттің қатысуымен анод (теріс электрод) мен катод (оң электрод) арасында болатын химиялық реакциялар арқылы жұмыс істейді. Зарядтау кезінде электродтардағы белсенді заттар реакцияға түсіп, иондар түзеді және электрондарды шығарады. Электрондар сыртқы тізбек арқылы ағып, электр тогын қамтамасыз етеді, ал иондар электронды тепе-теңдікті сақтай отырып, электролит арқылы қозғалады.

Батареялардың негізгі параметрлерінің бірі олардың тиімділігі болып табылады, ол батареяның химиялық энергияны электр энергиясына қаншалықты жақсы түрлендіретінін анықтайды. Килограмға немесе литийге шаққанда ватт-сағатпен көрсетілген энергия тығыздығы батареяның масса бірлігіне сақтай алатын энергия мөлшерін көрсетеді.

Батареялар күнделікті өмірімізде әртүрлі құрылғылар мен жүйелерді қуаттандыруда шешуші рөл атқарады. Батареялардың әртүрлі түрлерін және

олардың құрамын түсіну нақты қолданбалар үшін ең қолайлы қуат көзін таңдау үшін маңызды. Батарея технологиясын одан әрі зерттеу және дамыту энергия сақтаудың сыйымдылығын, тиімділігін және тұрақтылығын арттыруға бағытталған.

## 1.2 Литий-ионды батареялар

Литий-ионды батареялар немесе литий интеркаляция процесі арқылы қайта зарядталатын қайта зарядталатын батареялар болып табылады. Соңғы онжылдықтарда литий-иондық батареялар өздерінің қолайлы қасиеттеріне байланысты көп назар аударды: жоғары кернеу, жоғары сыйымдылық, жоғары энергия тығыздығы, жоғары тұрақтылық, ұзақ қызмет ету мерзімі, аз өздігінен разрядтау, шағын көлем, қысқа зарядтау уақыты және кең ауқым. пайдалану мүмкіндіктері. температура диапазоны. Литий-иондық батареялар су электр, көмір және күн электр станцияларында энергия сақтау жүйесі ретінде кеңінен қолданылады.

Литий-ионды батареялар электрод пен электролит материалдары арасында болатын химиялық реакцияларға негізделген. Мұнда негізгі компоненттер мен реакциялар (2 сурет):

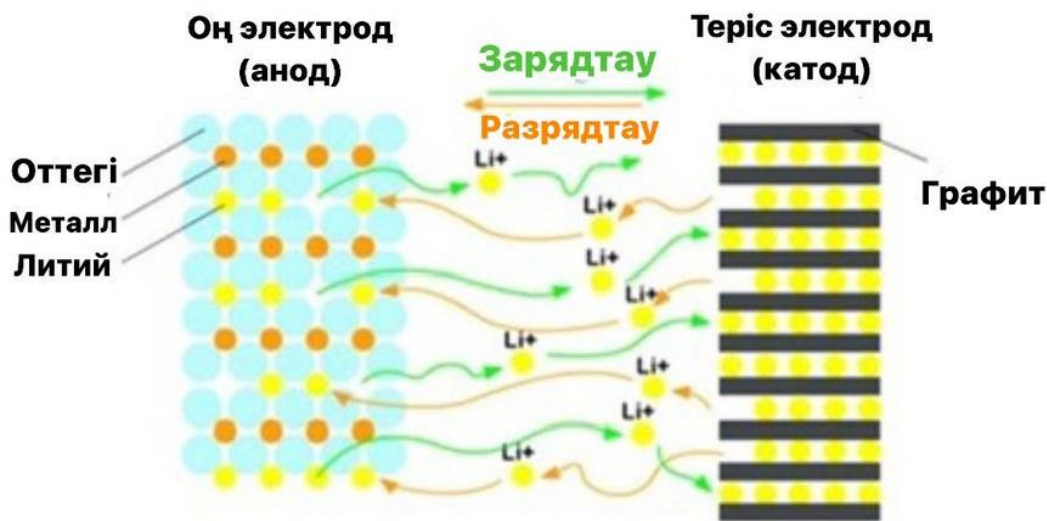
Анод: әдетте графит зарядтау кезінде литийді сіңіру және сақтау үшін қолданылады. Зарядтау кезінде литий иондары катодтан электролит арқылы қозғалады және графит құрылымына енеді.

Катод: катод әдетте литийдің күрделі оксидтерінен және кобальт, никель, марганец және алюминий сияқты басқа металдардан тұрады. Зарядтау кезінде литий иондары электролит арқылы катодтан анодқа ауысады.

Электролит: электролит, әдетте сұйық, анод пен катод арасында литий иондарын жылжыту үшін қызмет етеді. Ол екі электрод арасындағы электр байланысын қамтамасыз етеді және қысқа тұйықталуды болдырмайды.

Литий-иондық батареялар жад әсеріне ұшырамайды, яғни олар сыйымдылығын жоғалтпай зарядтауға және ішінара зарядсыздануға болады. Бұл оларды батареялардың кейбір басқа түрлерінен ерекшелендіреді.

Литий-ионды батареялардың өздігінен зарядсыздану жылдамдығы төмен, яғни олар пайдаланбаған кезде зарядты баяу жоғалтады. Бұл оларды портативті құрылғылар мен зарядты ұзақ уақыт бойы ұстау маңызды болатын басқа қолданбалар үшін өте қолайлы етеді.



2 сурет - Зарядтау және разрядтау кезіндегі литий-ионды аккумулятордың схемасы.

Литий-ионды батареялардың өнімділігінің төмендеуі қол жетімді энергияның, яғни сыйымдылықтың немесе қуаттың жоғалуымен сипатталуы мүмкін. Батареяның ішіндегі белсенді материал белсенді емес фазаларға түрленіп, кез келген зарядсыздану жылдамдығында сыйымдылықты азайтқанда, қолда бар энергия жоғалады. Қуат, яғни өткізу қабілеті ұяшықтың ішкі кедергісі артқан сайын азаяды, бұл әрбір разрядта жұмыс кернеуін азайтады. Бұл батареялардың негізгі қартаю механизмдері бірнеше шолу мақалаларында зерттелген және жинақталған. [8-11]. Коммерциялық батареяларда да, ғылыми зерттеулерде де қолданылатын электродтық материалдардың және еріткіш/электролит тұздарының комбинацияларының көп болуына байланысты барлық сәйкес қуатты/қуатты азайту механизмдерінің дәйекті және толық бейнесін жасау қиын. Дегенмен, температура литий-ионды батарея өнімділігінің нашарлауына әсер ететіні анық және бұл барлық дерлік оң электродтар мен электролит химияларына қатысты.

Батареяны модельдеуді нақты жағдайлар үшін теңдеулер жиынтығы арқылы анықтауға болады. Жүйе әрекетін болжау үшін теңдеулерді таңдау немесе батареялардың математикалық сипаттамасы маңызды. Литий ионды батареяның жылулық әрекетіне зарядтау және разрядтау кезінде ұяшықта болатын электрохимиялық және химиялық процестер қатты әсер етуі мүмкін [95]. Батареяда жылуды өндіру күрделі, электрохимиялық реакциялардың жылдамдығы уақыт пен температураға байланысты қалай өзгертетінін, сондай-ақ токтың, әсіресе үлкен батареяларда қалай бөлінетінін білуді талап етеді. Батареяның жылулық моделі жылу диссипациясына байланысты термиялық және электрохимиялық/электрлік, біріктірілген немесе ажыратылған болуы мүмкін. Толық біріктірілген модель жылу бөлінуін есептеу үшін модельден жаңадан пайда болған ток және потенциалды параметрлерді пайдаланады, осылайша ток пен потенциалдың функциясы ретінде температураның таралуын болжауға болады [96].



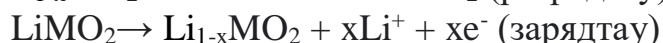
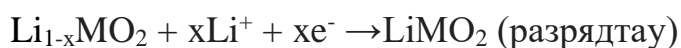
### 1.3 Литий-ионды батареяның құрылымы және жұмыс істеу принципі

Литий-ионды батареялар зарядтау және зарядсыздандыру кезінде литий иондарын екі электрод арасында жылжыту арқылы жұмыс істейді. Электродтардың бірі әдетте литий және басқа металдардың оксидтерінен жасалған катод, ал екіншісі әдетте көміртекті материалдан жасалған анод болып табылады. Зарядтау кезінде литий иондары катодтан анодқа ауысады, ал разряд кезінде олар кері жылжиды. Әдетте екі электродтың арасында орналасқан электролит иондардың бұл қозғалысын жеңілдету үшін қызмет етеді.

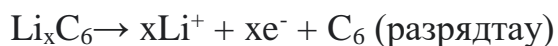
Белсенді литий ионы оң электродтағы  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  сияқты құрамында литий бар өтпелі металл оксиді арқылы қамтамасыз етіледі. Теріс электродқа литий иондарын енгізу үшін жұмыс материалы кокс, графит, аморфты көміртек және т.б. Электролит органикалық еріткіштердің литий тұзында ериді, литий тұздары  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$  және т.б., ал органикалық еріткіштер: негізінен этилен карбонаты, пропилен карбонаты, диметилкарбонаты және хлоркарбонат. Диафрагма кеуекті, электрлік окшауланған және полюстердің арасында иондардың өтуіне мүмкіндік беретін физикалық кедергіні қамтамасыз етеді. Литий-ионды батареяларға арналған сепаратор материалы полиэтилен немесе полипропилен болып табылады. Зарядтау кезінде  $\text{Li}^+$  қабаттық құрылымның оң қабатын қалдырып, электролит, кеуекті сепаратор арқылы сыртқы кернеудің әсерінен астыңғы минус құрылымға ауысады, ал электрондар сыртқы сым арқылы плюстен минусқа қарай ағады. Разряд кезінде  $\text{Li}^+$  пластинкалы құрылымның теріс қабатын кеуекті сепаратор арқылы тастап, пластинкалық құрылымның оң құрылымына ауысады, ал электрондар сыртқы контурға ағып, ток түзеді, осылайша химиялық энергияның түрленуіне қол жеткізіледі.

Оң және теріс электродтарда тотығу-тотықсыздану реакциясы жүреді:

Оң реакция:

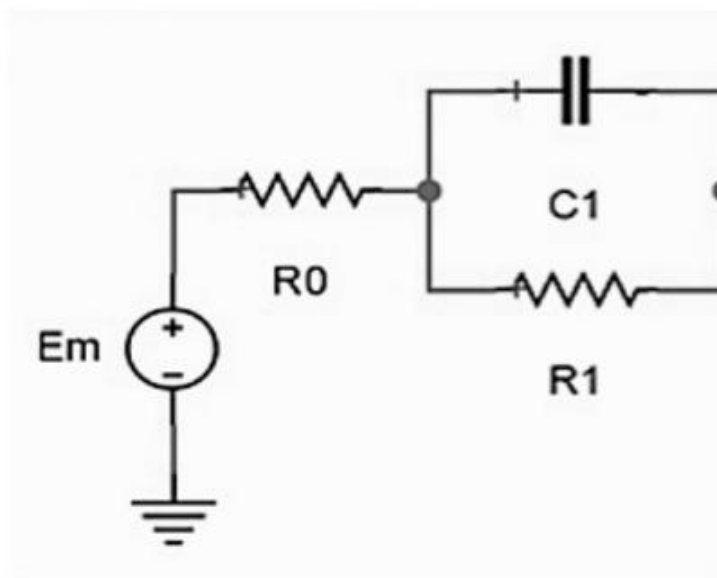


Теріс реакция:



Мен Тевениннің эквивалентті схема үлгісін қарадым. Тевениннің эквивалентті схемасының моделі - аккумуляторлардың резистивті және сыйымдылық қасиеттеріне және Тевенин теоремасына негізделген батареялық эквивалентті схема моделі. Батареяның резистивті және сыйымдылық сипаттамалары негізінен [9, 10] көрсетілгендей поляризация құбылыстары мен батареяның омдық кедергісі нәтижесінде пайда болатын сыйымдылық болып табылады. Поляризация құбылысынан туындайтын сыйымдылық кедергісін - суретте көрсетілгендей R резисторы мен C конденсаторы арқылы модельдеуге болады. Мұндағы R0 батареяның ішкі омдық кедергісі, R1 және C1

поляризациялық кедергі және поляризация сыйымдылығы болып табылады. Оның ішінде батареяның поляризациясын сипаттайтын RC тізбегі құрайды.



3 сурет - Литий-иондық батареяның Тевениннің эквивалентті схемасы.

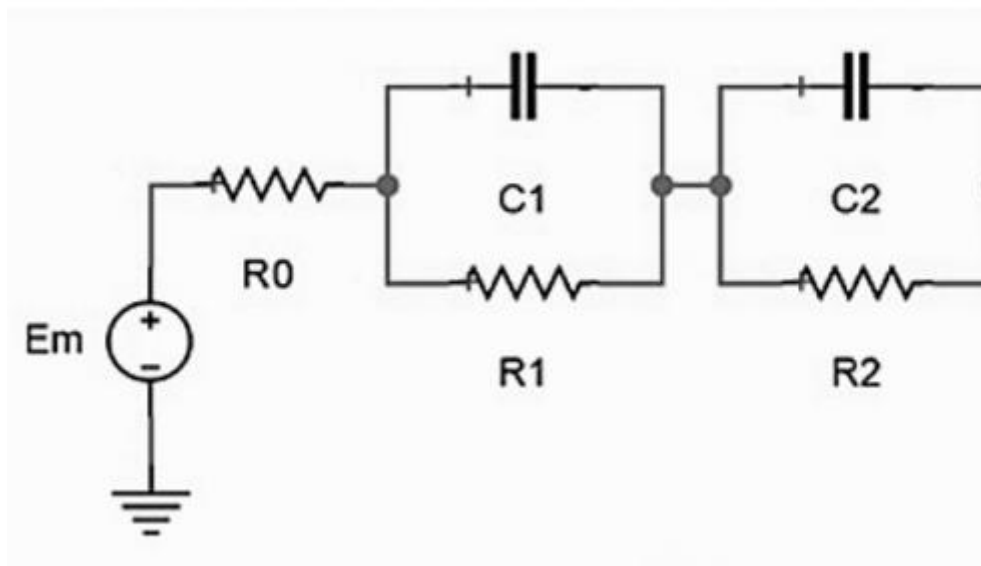
Тевениннің эквивалентті схемасы үлгісінде келесі теңдеулерді алуға болады:

$$E_m = R_0 i_t + R_1 i_{rt}$$

$$I_t = i_{ct} + i_{rt}$$

$$I_{ct}/C_1 = R_1 * di_{rt}/dt$$

Мұндағы  $E_m$  - батареяның ашық тізбектегі кернеуі,  $i_t$  - жұмыс тогы (зарядтау кезінде оң, зарядсыздандыру кезінде теріс). Тевениннің моделі (2 сурет) салыстырмалы түрде қарапайым құрылымға ие, элементтердің нақты физикалық мағынасы бар және батареяның өнімділік сипаттамаларын дәл сипаттай алады, бірақ модельдің кемшіліктері ашық тізбектегі кернеу  $E$  тұрақты мәнді де, нақты жұмыс процесінде де болып табылады. Батареяның ашық тізбектегі кернеуі  $E$  өзгереді. Осылайша, Тевенин моделін бірнеше жаңа конденсаторлар мен резисторлармен кеңейтіп, (3 сурет) 2RC литий-ионды батареяның эквивалентті схема жасауға болады.



4 сурет - Екі уақыт тұрақтысы, ішкі кедергісі және ашық тізбектегі кернеуі бар 2RC эквивалентті схемасының моделі.

Жүйе деңгейіндегі жобалау және басқару қолданбалары үшін салыстырмалы қарапайымдылығына байланысты аккумуляторды зерттеуде эквивалентті схема үлгісін қолданған дұрыс. Техникада эквивалентті схема моделі сызықты емес эквивалентті тізбек элементтерін оңтайландыру үшін модельді және эксперименттік өлшемдерді біріктіретін параметрлік әдістерді пайдалана отырып, батареяның термоэлектрлік өнімділігін модельдеу үшін қолданылады.

Бірінші және екі ретті эквивалентті RC схемасы моделі қарапайым және жақсы нақты уақыттағы өнімділігі бар литий-ионды батарея тізбегі үлгісі ретінде пайдаланылады. Батареяны зарядтау-разрядтау әрекеті және жылу эффектісі имитацияланады және талданады, ал эксперимент нәтижелері үлгі негізінде оңтайландырылған.

### 1.3.1 Литий-ионды батареялардың артықшылығы мен кемшілігі

Литий-ион батареялары өнімділікті технологиялардың ең белсенді және популярлықтарының бірі. Олардың артықшылығының бірі – қатын жиынтықты қолдануға болатын ауқымдылық. Олар ең ірі өтілген қызмет уақытын ұзартады және кемітушілікті міндетті техникалық қызметін жетілдіреді. Бұл батареялардың ешқандай жөнінен елеулі ерекшеліктеріне тиісті жоқ, бірақ олардың қабілеттерін бұлар арқылы жергілікті қолдануды және өндірістілікті жеткізу мүмкіндігін арттыруға мүмкіндік береді.

Бірақ, литий-ион батареяларының кемшілігі де бар. Оларды өндірістілік аспектінен қарастырып көрсеніз, олардың ішінде жоғары жұмыс істеу мүмкіндігі үшін көптеген химиялық элементтерді пайдаланудың қажеті бар. Бұл элементтердің жергілікті өнімділігі және өндірістік өлшемдері көпшілігінде үлкен көпшілік батарея аяқтаушылары үшін қиын болуы мүмкін. Осы жөннен

батарейлердің техникалық және экологиялық кемшілігі де есептелуі керек. Енді, инженерлер батарейлердің экологиялық қолданушылығын арттыру, ал енді және келесі нәсілдер үшін технологияның көптеген аспектілерін жақсарту арқылы өнімділікті және кемшілікті міндетті тәуелділікті арттыру үшін жұмыс істейді.

Литий-ион батарейлерінің артықшылықтары мен кемшіліктері. Литий-ион батарейлерінің артықшылығы:

1. Энергиялық тиімділігі: литий-ион батарейлері, киловатт сағат бойынша бұйымдарды тасымалдауға болатын энергияның жоғары тиістілігімен ауытқулыққа ие.
2. Жылдам толтыру: литий-ион технологиясы толтыру мезгілінде жылдам бағытты толтырылуы мен босауы мүмкіндігін ұсынады. Бұл батарейлерді күннің кез келген уақытында жылдам және ықпал етуді мүмкіндікке ие.
3. Құлыптандыру: литий-ион батарейлері кіші құлыптандыру мүмкіндігін ұсынады, сондықтан оларды қамтамасыз етуді өзгерту үшін көптеген техникалық жобаларды және құрылғыларды айналдыруға болады.
4. Төзімділігі: литий-ион технологиясы әдетте күндізгі пайдаланушылар үшін арқаулы, өмір сүретін батарейлер ұсынады. Олар күннің кез келген уақытында берілетін бұйымдардың тасымалдауы мен қабылдауы үшін сәтті жұмыс істейді.

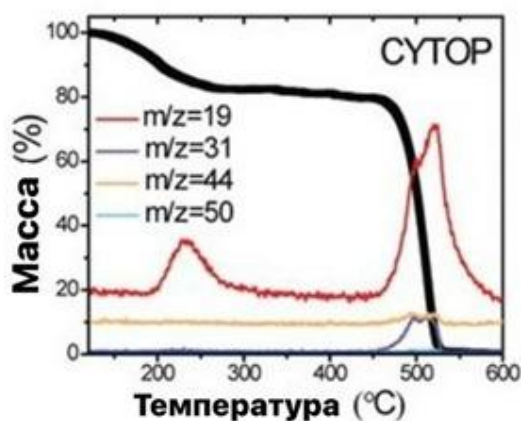
Литий-ион батарейлерінің кемшіліктері:

1. Электролит теңгерімсіздігі: литий-ионды батареялардың бірі электролит теңгерімсіздігіне байланысты істен шығуы мүмкін. Бұл батареяны жөндеуді қиындатады.
2. Экологиялық көрсеткіштері: литий-ион батарейлерін өндіру кезінде қажетті химиялық элементтерді өндіру мүмкін. Олардың өнімділігін және энергия өндірістілігін арттыру үшін химиялық технологиялар қажет болады, осы есепті жергілікті өнімділік көрсетеді.
3. Температураға сезімталдық: жоғары немесе төмен температуралар литий-ионды батареялардың өнімділігін айтарлықтай төмендетуі мүмкін. Төмен температурада химиялық процестердің тиімділігі төмендейді, ал жоғары температурада батареяның зақымдану қаупі бар.
4. Қымбаттылығы: литий-ионды батареяларды өндіру литий және кобальт сияқты қымбат материалдарды қажет етеді, бұл олардың құны мен қолжетімділігіне әсер етуі мүмкін.

#### **1.4 Литий-ионды батареялардың жаңа буыны**

Жаңа буын литий-иондық батареяларды дамыту энергия сақтау технологияларын, әсіресе электр көліктерінде және жаңартылатын энергия жүйелерінде пайдалану үшін маңызды болып табылады. Зерттеушілер литий-ионды аккумуляторлардың энергия тығыздығын жақсарту үшін оң электродтық материалдарды одан әрі жетілдіру қажеттігін атап көрсетеді. Литий-иондық батареялардың жаңа буындары әзірленетін кейбір негізгі салалар:

- Энергия тығыздығын арттыру: негізгі мақсаттардың бірі - энергия тығыздығын арттыру, яғни масса немесе көлем бірлігіне энергияны сақтау мүмкіндігі. Бұған энергетикалық сипаттамалары жоғары жаңа электродтық материалдарды жасау арқылы қол жеткізуге болады.
- Қауіпсіздігін жақсарту: қызып кету, қысқа тұйықталу және өрт немесе жарылыс ықтималдығы сияқты ықтимал қауіпсіздік мәселелері зерттеу нысанасы болып қала береді. Оларды тұрақты және қауіпсіз ету үшін жаңа электролиттер, электрод материалдары және батарея конструкциялары дайындалуда.
- Төзімділігін жақсарту және тозуын төмендету: литий-ионды батареялардың негізгі кемшіліктерінің бірі уақыт өте келе өнімділіктің төмендеуі болып табылады. Зерттеулер бұл процесті азайтатын және батареяның қызмет ету мерзімін арттыратын жаңа материалдар мен конструкцияларды әзірлеуге бағытталған.
- Жылдам зарядтау: бір мәселе - олардың өнімділігі мен қауіпсіздігіне теріс әсер етпестен жылдам зарядталатын батареяларды әзірлеу. Бұған электрод материалдары мен батарея дизайнын жақсарту бойынша зерттеулер кіреді.
- Өндіріс шығындарының төмендеуі: өндіріс процестеріндегі жетістіктер және арзанырақ материалдарды пайдалану литий-ионды батареялардың құнын төмендетуге көмектесіп, оларды кеңірек қолданбалар үшін қолжетімді етеді.



5 сурет – CYTOP.

Жаңа материалдар мен ұяшық конфигурацияларын зерттеу арқылы батарея қуатының тығыздығын айтарлықтай арттыруға қол жеткізу керек. Литий металы және литийленген кремний екі перспективалы жоғары қуатты анодтық материал болып табылады. Өкінішке орай, бұл анодтардың екеуі де өңдеу кезінде қоршаған ортаның қатты коррозиясына төтеп беру үшін берік пассивация қабатын қажет етеді. Мұнда прекурсор ретінде CYTOP (CYTOP™ – жоғары оптикалық мөлдірлігі және тамаша химиялық, жылу, электрлік және беттік қасиеттері бар аморфты фторполимер. Ол аморфты болғандықтан кейбір

фторлы еріткіштерде жақсы ериді.) (4 сурет) фторполимерін қолдана отырып, түзілетін фтор газымен реактивті анодтық материалдарда біркелкі және тығыз LiF жабындарын қалыптастыру үшін бетті фторлау процесі әзірленді. Бұл процесс негізінен «стакандағы реакция» болып табылады, ол өте улы фтор газын тікелей өңдеуді болдырмайды. Литий металы үшін бұл LiF жабыны карбонатты электролиттермен коррозиялық реакцияны азайтатын және дендрит түзілуін басатын химиялық тұрақты және механикалық берік аралық фаза ретінде қызмет етеді, ток тығыздығы 5 мА/см<sup>2</sup>-ге дейінгі ток тығыздығында 300 циклге дейін дендритсіз және тұрақты циклге мүмкіндік береді. Литийленген кремний бар литий-ионды батареялар үшін литийлеуге дейінгі қоспа немесе Li-O<sub>2</sub> және Li-S батареяларындағы литий металын алмастырғыш ретінде қызмет ете алады. Дегенмен, литийленген кремний стандартты суспензия N-метил-2-пирролидинон (NMP) еріткішімен қатты әрекеттеседі, бұл оның аккумулятордың нақты өндіріс процесіне сәйкес келмейтінін көрсетеді. Кристалды және тығыз LiF жабынының қорғалуының арқасында Li<sub>x</sub>Si 2504 мА\*сағ/г жоғары сыйымдылығы бар сусыз NMP-де өңдеуге болады. LiF суда ерігіштігі төмен болғандықтан, бұл қорғаныс қабаты сонымен қатар Li<sub>x</sub>Si ылғалды ауада (~40% салыстырмалы ылғалдылық) тұрақты болып қалуына мүмкіндік береді. Осылайша, бұл қарапайым бетті фторлау процесі қолданыстағы литий-иондық батареяларға да, литий-металл батареяларының келесі буынына да үлкен пайда әкеледі.

Графиттік анодтар мен литий оксиді катодтарына негізделген коммерциялық литий ионды аккумуляторлар (Li-ion) портативті электроника мен электр көліктерінің жоғары энергияны сақтау талаптарынан тез артта қалады. ЛИА технологиясының келесі буыны энергия тығыздығын айтарлықтай арттыруды ұсынады. Әртүрлі материал деңгейіндегі сақтау механизмдеріне және ұяшық деңгейіндегі әртүрлі конфигурацияларға негізделген жаңа батарея химиясын жасау арқылы қол жеткізу керек.

Сыйымдылығы жоғары литий анодтары, соның ішінде литий металы мен алдын ала литийленген кремний, өңдеу және циклдік пайдалану кезінде қоршаған ортаның қатты коррозиясына төтеп беру үшін берік пассивацияның интерфациалды қабатын қажет етеді. Жоғары реактивтілігіне байланысты литий металы органикалық электролиттермен өздігінен әрекеттеседі және литийді тұндыру кезінде механикалық тұрақсыз қатты электролитаралық қабат (SEI) түзеді. Графен оксиді мен наноталшықтарды қамтитын үш өлшемді (3D) литий матрицалары SEI тұрақтылығы әлі көрсетілмегенімен, көлем өзгерістерін барынша азайту үшін жақында көрсетілді. Сонымен қатар, литий металындағы SEI химиялық құрамы мен физикалық құрылымы бойынша гетерогенді болып табылады, нәтижесінде литийдің біркелкі емес шөгуі дендриттің өсуін нашарлатады. Сондықтан литий металл батареяларының ұзақ қызмет ету мерзімі мен қауіпсіздігін қамтамасыз ету үшін жоғары тұрақтылық пен біркелкі электрод/электролит интерфейсін қалыптастыру өте маңызды. Жақында мыс ток жинағыштары тұрақты фазааралық қабаттар ретінде көміртегі наносфераларымен, бор нитридімен және графенмен модификацияланды.

## 1.5 Литий-күкірт батареялары

Литий-күкіртті батареялар – катодты (оң электрод) материал ретінде күкіртті пайдаланатын литий-ионды батареяның бір түрі. Батарея зарядсызданған кезде күкірт литиймен әрекеттесіп, литий сульфидтері ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) сияқты қосылыстар түзеді. Бұл қайтымды реакция және батарея зарядталғанда литий сульфидтері күкірт пен литийге ыдырап, бастапқы құрамдастарына оралады. Олар катод әдетте кобальт, никель немесе марганец оксиді сияқты металл оксидінен жасалған кең таралған литий-ионды батареялардан ерекшеленеді.

Теориялық тұрғыдан алғанда, литий-күкіртті аккумуляторлар зарядтау/разряд циклдерінің көп саны үшін үлкен әлеуетке ие, бұл батареяның қызмет ету мерзімін ұзартуға және ұзақ қызмет етуге әкелуі мүмкін.

Күкірттің табиғи молдығы мен төмен құны, күкірт негізіндегі катодтардың жоғары теориялық энергия тығыздығымен, атап айтқанда  $1675 \text{ MA} \cdot \text{сағ/г}$  және  $2500 \text{ Вт/кг}$ , күкірт негізіндегі батареялардың негізгі артықшылықтары болып табылады[3-9]. Дегенмен, күкірттің окшаулағыш табиғаты белсенді материалдың төмен пайдаланылуына әкеледі, ал күкірт электродтары жасуша жұмысы кезінде еритін литий полисульфидтерінің пайда болуына байланысты төмен тұрақтылыққа ие; бұл қиындықтар әлі күнге дейін литий-күкіртті аккумуляторларды коммерцияландыруды шектейді[10-12]. Жақында күкірт электродтарын оңтайландыруда, мысалы, өткізгіш көміртегі бар матрицаларды[13] және металл-органикалық қаңқаны (MOF) күкіртпен сіңдіру арқылы тұрақты прогреске қол жеткізілді[14-18], сондай-ақ қолайлы электролиттерді таңдау[19-21]. Жақында бірнеше зерттеу топтары электролитке литий полисульфидін қосу цикл өнімділігі мен энергия тығыздығы тұрғысынан Li/S батареяларының жұмысын жақсартуға болатынын хабарлады[19-27].

Литий-күкіртті аккумулятор жүйесіндегі тағы бір маңызды мәселе - бұл литий металды анодты пайдалану, оның кейбір маңызды проблемалары бар, соның ішінде жиі қолданылатын органикалық электролиттердің химиялық реактивтілігі және цикл кезінде литийдің дендритті өсуі . өнімділік және қауіпсіздік мәселелері. Сонымен қатар, күкірт катодымен біріктірілген кезде, литий металды анод литий металының бетінде ерімейтін  $\text{Li}_2\text{S}$  фазасын қалыптастыру үшін литий полисульфидімен әрекеттеседі, нәтижесінде литий металы жоғалады және ақыр соңында жүйенің циклдік өнімділігі нашарлайды. Литий металл анодымен байланысты мәселелерді азайту үшін толық ұяшықты жасау оның ұзақ қызмет ету мерзімін қамтамасыз ету үшін әдетте литий металының артық мөлшерін қажет етеді, бұл толық ұяшықтың қуат тығыздығы мен қауіпсіздігін нашарлатуы мүмкін.

Артықшылықтары:

Жоғары энергия тығыздығы: литий-күкіртті батареялар дәстүрлі литий-ионды батареялармен салыстырғанда әлдеқайда жоғары энергия тығыздығына

ие болуы мүмкін. Бұл олардың масса бірлігіне көбірек энергияны сақтай алатынын білдіреді.

Литий-күкіртті батареялардың басты артықшылығы олардың жоғары энергия тығыздығы болып табылады. Бұл олардың дәстүрлі литий-ионды аккумуляторлармен салыстырғанда масса бірлігіне көбірек энергия сақтай алатынын білдіреді. Сонымен қатар, күкірт литий-иондық аккумуляторларда қолданылатын көптеген басқа катодтық материалдарға қарағанда арзанырақ және мол материал болып табылады, бұл өндіріс шығындарының төмендеуіне әкелуі мүмкін. Дегенмен, литий-күкіртті батареялардың да кемшіліктері бар. Мысалы, олар катодтан күкіртті тез кетіруге бейім, бұл батареяның уақыт өте келе сыйымдылығын жоғалтуы мүмкін. Сондай-ақ олар әдетте литий-ионды батареялардың кейбір басқа түрлеріне қарағанда қауіпсіздік пен ұзақ қызмет ету көрсеткіштеріне ие. Осы шектеулерге қарамастан, литий-күкіртті батареялар жоғары энергия тығыздығына байланысты көптеген қолданбалар үшін әлі де тартымды.

Литий-күкіртті (Li/S) аккумуляторлар жоғары теориялық сыйымдылығымен, қол жетімділігімен, төмен құнымен және уыттылығымен энергия сақтау саласында өте танымал. Сонымен қатар, анод ретінде теориялық меншікті сыйымдылығы 3830 мА\*сағ/г литий металын және катод ретінде теориялық меншікті сыйымдылығы 1675 мА\*сағ/г элементтік күкіртті (S8) аккумулятордағы біріктіру соншалықты жоғары теориялық меншікті энергияны тудыруы мүмкін. 2600 Вт/кг, бұл Li/S батареяларын келесі ұрпақ батареялары үшін ең тартымды үміткерлердің біріне айналдырады[1].

Дегенмен, күкірттің төмен электр өткізгіштігі (25°C кезінде  $5 \times 10^{-30}$  С/см) болғандықтан катодқа қажетті өткізгіштік беру үшін көміртегі ұнтақтары сияқты өткізгіш материалдарды күкіртпен біртекті араластыру керек. Тазалығы жоғары және бос көлемі бар Super-P сияқты көміртекті қара әдетте жақсы қасиеттері бар катодты дайындау үшін пайдаланылды, ал көміртекті нанотүтіктер, мысалы, көп қабырғалы көміртекті нанотүтіктер (MWNT), ұзын электрондық байланыс тізбегі және үлкен беті бар. ауданы, разрядты сіңіре алады. өнімдер, полисульфидтер және катодта күкірттің бөлінуін болдырмайды[2].

Күкірт-көміртекті қоспаның тұтастығын қамтамасыз ету үшін сәйкес байланыстырушы материал да қажет. Поли(этилен оксиді) (PEO)[5], поли(винилиден фториді) (PVDF)[6], политетрафторэтилен (PTFE)[7], поливинилпирролидон (PVP) [8] сияқты күкіртті катодты құрамдарда байланыстырғыш ретінде полимерлі материалдардың әртүрлі түрлері қолданылады.

Қарапайым электродтарды дайындау әдісі ретінде шарларды фрезерлеу жоғары разрядтық сыйымдылыққа жетуде маңызды рөл атқаратыны атап өтілді[10]. Чеон және т.б. күкірт катодын шарлы фрезерлік әдіспен зерттеді және шарикті фрезерлеу нәтижесінде катодтың біркелкі көміртегі таралуы мен құрылымдық тұтастығын қамтамасыз ету арқылы жасушаның қызмет ету мерзімі ұзартылатынын байқады[11].



## 2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

### 2.1 Материалдар мен реактивтер

- Күкірт
- Дистерілген су
- Sigma Aldrich (Merk)
- Көміртекті нанотрүбкілер
- SkySpring Nanomaterials, Inc.
- CMC
- MSE PRO

### 2.2 Құрал мен жабдықтар. Белсенді және өткізгіш материалдың синтезі

Осы жұмыс «Физика-техникалық институты» ЖШС-нда жасалды. Жұмысты істеу барысында қолданылған құралдар мен жабдықтар: шар диірмені, магниттік араластырғыш бар ыстық плита, қолғапты қорап, электрохимиялық тестер (6 сурет).



а



б



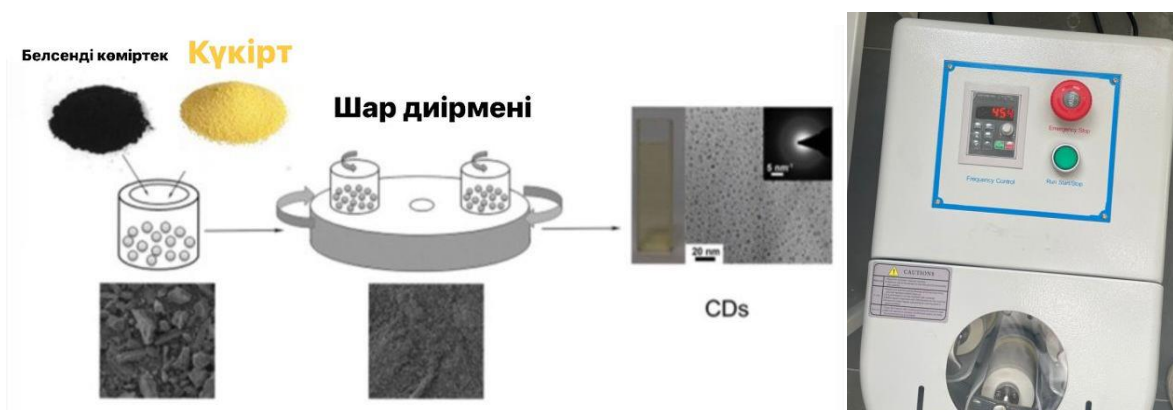
в



г

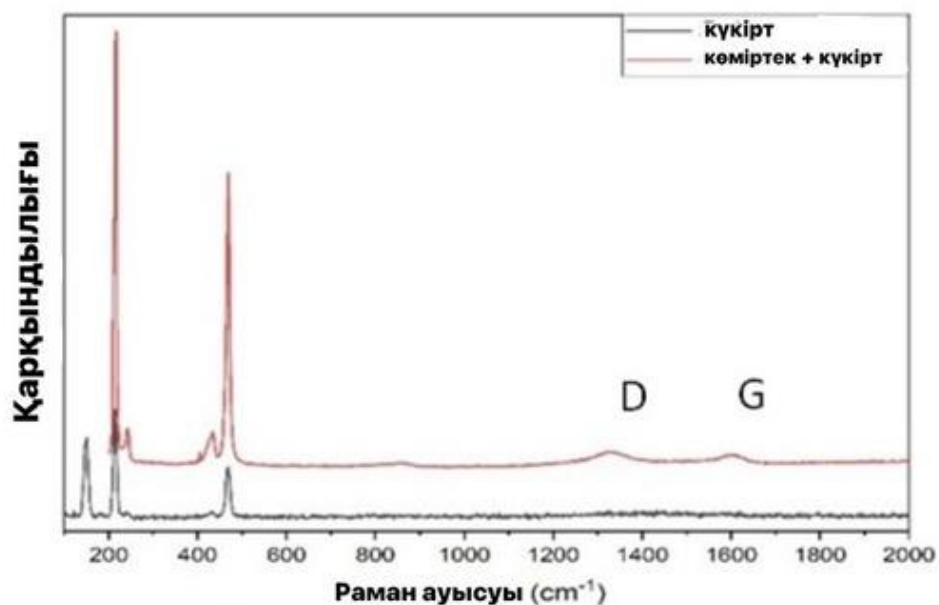
6 сурет – Эксперименте қолданылған құралдар: (а) шар диірмені, (б) магниттік араластырғыш бар ыстық плита, (в) қолғапты қорап, (г) электрохимиялық тестер.

## Белсенді және өткізгіш материалдың синтезі



7 сурет- Жоғары энергиялы шарлы диірмен әдісімен компакт-дискілерді дайындау схемасы.

CD (7 суретте) көрсетілгендей белсендірілген көмір ұнтақтары мен  $S_2$  қоспаларын жоғары энергиямен ұнтақтау арқылы дайындалды. Белсендірілген көмірді нанометрлік өлшемді бөлшектерге оңай ыдыратуға және жоғары энергиялы шарикті ұнтақтау кезінде функционалдық қабілетін арттыруға болады. Жылдамдығы: 300-600 айн/мин. Уақыты: 3-5сағ. Шарлы диірменде ұнтақталған қоспалар суда таратылды. Алынған суспензиялар супернатанттарды жинау үшін центрифугадан өтті. Мөлдір суспензияда CD алу үшін суға қарсы мембраналық түтік арқылы супернатанттар диализден өтті.



8 сурет – Раман шашырау нәтижелері.

Күкірт Раман спектрінде(8 сурет) әдетте күкірт молекуласының дірілдеу және айналу режимдеріне сәйкес келетін тән шыңдары болады. Мысалы,

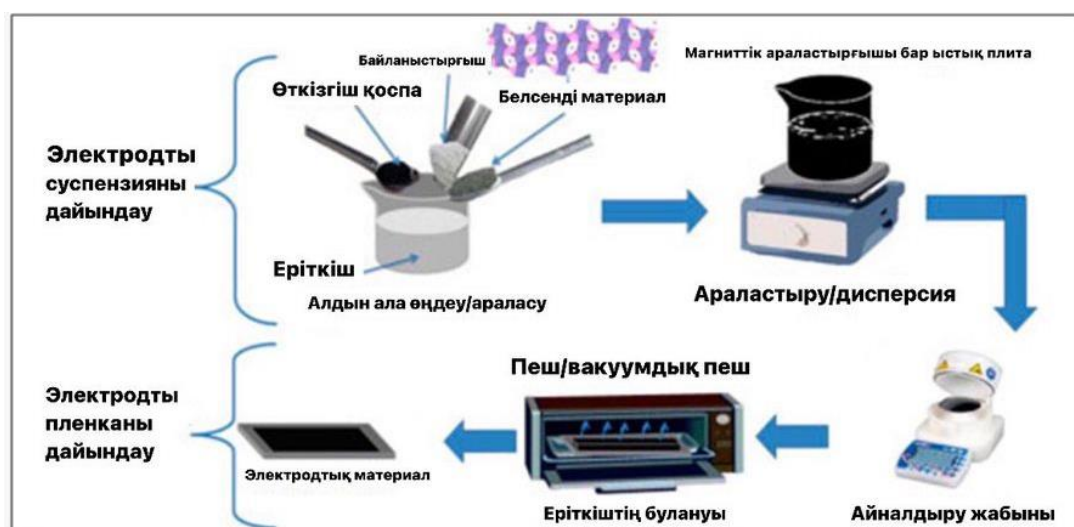
дисульфидтің ( $S_2$ ) әдетте  $460\text{ см}^{-1}$  және  $245\text{ см}^{-1}$  шамасында тән шыңдары болады.

Көміртектің де әртүрлі пішіндері бар және оның Раман спектрі көміртегі түріне байланысты өзгеруі мүмкін (мысалы, алмаз, графит, көміртекті нанотүтіктер және т.б.). Графит үшін Раман шыңы әдетте G шыңы деп аталатын  $1580\text{ см}^{-1}$  және D шыңы деп аталатын  $1350\text{ см}^{-1}$  шамасында орналасқан. D шыңы құрылымдағы ақаулардың болуын көрсетеді, мысалы, тор ақаулары немесе қоспалар.

Күкірт пен көміртектің Раман спектрлерін зерттеу олардың құрамы мен құрылымын анықтауға ғана емес, сонымен қатар олардың әртүрлі жағдайларда, мысалы, жоғары қысымда немесе төмен температурада қасиеттерін зерттеуге мүмкіндік береді.

### 2.3 S жұқа қабықшаны центрифугалау арқылы жағу

Центрифугалау әдісі - орталықтан тепкіш күштің көмегімен қатты бетке біркелкі пленка жағу әдісі. Әдеттегі процедурада сұйықтық дөңгелек беттің ортасына орналастырылады және қалыңдығы 1-10 мкм біркелкі пленкалар алу үшін жылдам айналдырылады.



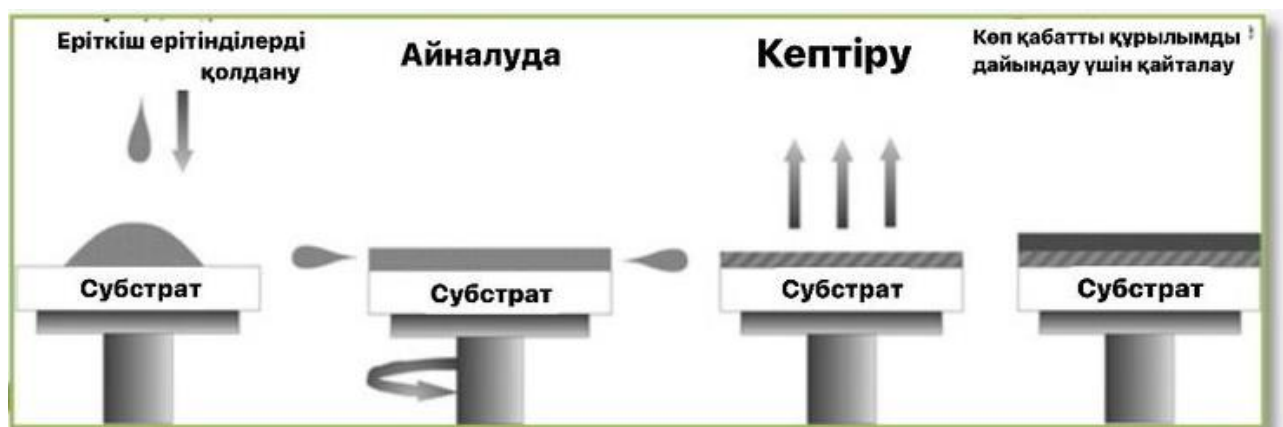
9 сурет- Суспензияны дайындау технологиясы.

Бірінші дайындық кезеңі әдетте электрод суспензиясының әртүрлі компоненттерін біріктіруді қамтиды. Суспензияны араластыру реттілігі өте маңызды және байланыстырғыш ерітінді мен сұйық еріткішті дәйекті қосу арқылы меншікті бетінің ауданында үлкен айырмашылықтары бар құрғақ бөлшектерді алдын ала араластыру суспензияның қолайлы дисперсиясына әкелетіні көрсетілген. Тағы бір іргелі қадам - бөлшектер (белсенді материал және өткізгіш қоспа) еріткіш концентрациясы арқылы күшті өткізе алатын және ығысу кернеуін сақтай алатын уақыт кезеңі ішінде ерітіндінің тұрақтылығын түсінуді қамтамасыз ететін араластыру/тарату. Осылайша, кептіру кезінде тұнбаның пайда болуын болдырмау үшін суспензия тыныштықта болған кезде

электрод суспензиясының тұтқырлығы өте жоғары болуы керек, ал электрод суспензиясының тұтқырлығы байланыстырғыш концентрацияға, молекулалық массаға және еріткішке байланысты екендігі көрсетілген.

Электродты пленкалар суспензияны тоқ жинағышқа (алюминий (Al) фольга) құю арқылы ысқырғыш әдісімен дайындалады. Белсенді материал мен ток коллекторы арасындағы байланыс аймағын ұлғайту үшін алюминий фольга жоғары өткізгіш көміртекті талшықтармен ауыстырылады, нәтижесінде электродтың бірлік ауданына келетін меншікті энергия тығыздығы және энергия жақсарады.

Пленканың қалыңдығы пышақтың биіктігі мен пішінімен, сондай-ақ жабу жылдамдығымен бақыланады. Осы қадамнан кейін еріткішті белгілі бір жағдайларда (температура, уақыт, вакуум және/немесе атмосфералық қысым) кептіру электрод материалының микроқұрылымын анықтайтын негізгі фактор болып табылады. Белсенді материал СМС.



10 сурет – Центрифугалау әдісі.

Материалдар:

- Толуолдағы S;
- Күкірт толуолда температураның жоғарылауымен жақсы ериді, бірақ әдеттегі центрифугалау кезінде S біртекті қабықша түзу үшін тез салқындайды (кристалданады).

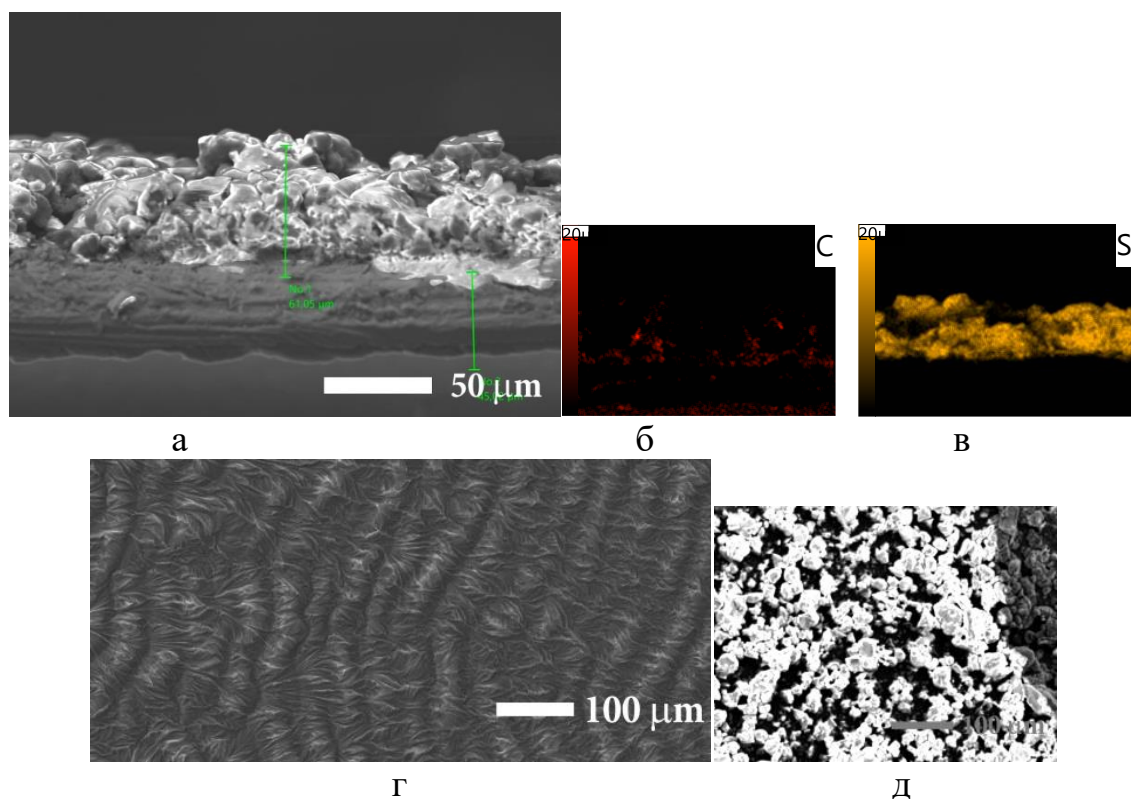
Ең қолайлы нәтижелер:

- S балқытылған суспензия;
- S+C+СМС арқылы алынды.

## 2.4 Морфологиялық және электрохимиялық сипаттамаларын зерттеу

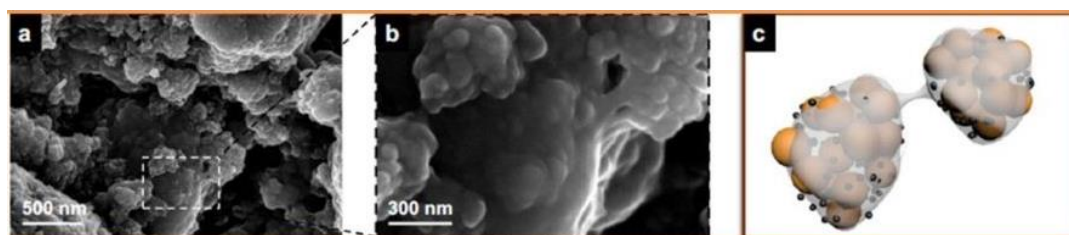
Микроқұрылымды зерттеу, элементарлы кескіндеу және әртүрлі байланыстырғыш жүйелері бар күкірт электродының схемалық бейнесі.

Төменгі көрініс әртүрлі байланыстырғыштары бар күкірт катодтарының архитектурасының суреттері мен схемалық иллюстрациялары (11 сурет).



11 сурет- Морфологиялық бейнелер: (а) үлгінің СЭМ-нің көлденең қимасының түсірілімі, (б) көміртек элементінің композициялық бейнесі, (в) күкірт элементінің композициялық бейнесі, (г) центрифугалау әдісінен кейінгі үлгінің беткі морфологиясы, (д) үлгінің СЭМ-мен түсірілген морфологиясы.

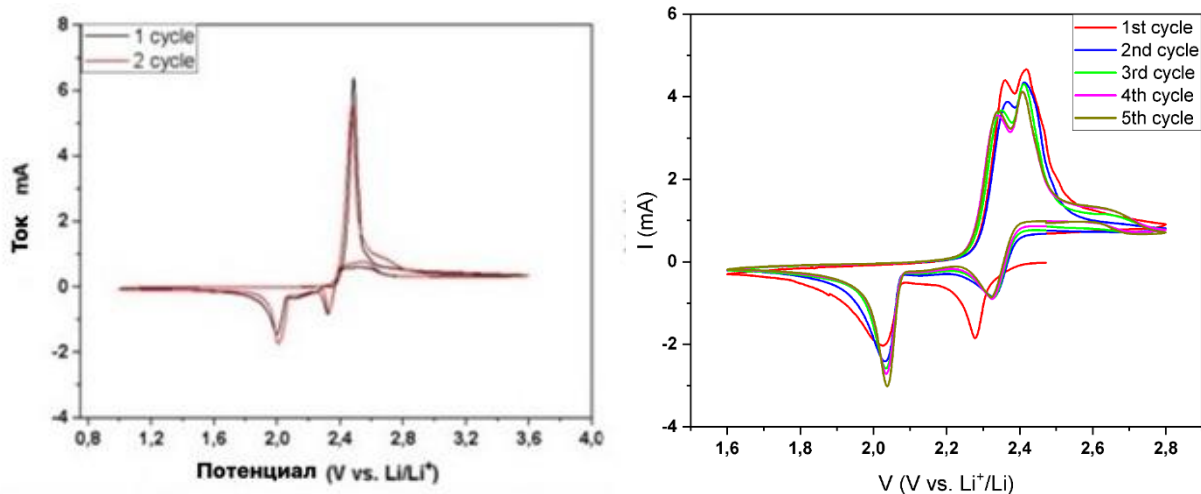
Зерттеулер сканерлеуші электронды микроскоп көмегімен алынған. Бірінші кескін: үлгіні көлбеу жанынан алғандағы кескіні (көлденең қимасы емес. Көлденең қимасын алу біраз қиыншылық тудырғандықтан, бұл режимдегі кескінді слайдта келтірмедік). Екінші кескінде элементтік талдаудың нәтижесі көрсетілген, кестеден байқап тұрғанымыздай үлгі көміртек және күкірттен тұрады. Бірінші қатардағы соңғы кескіні үлгінің морфологиясы келтірілген. 100 микрондық кескін. Байқап тұрғанымыздай үлгі толқын түрінде қонған, бұл центрофугалау әдісінің ерекшелігі болып табылады.



12 сурет- Ұқсас әдіспен СЭМ әдеби суреттері.

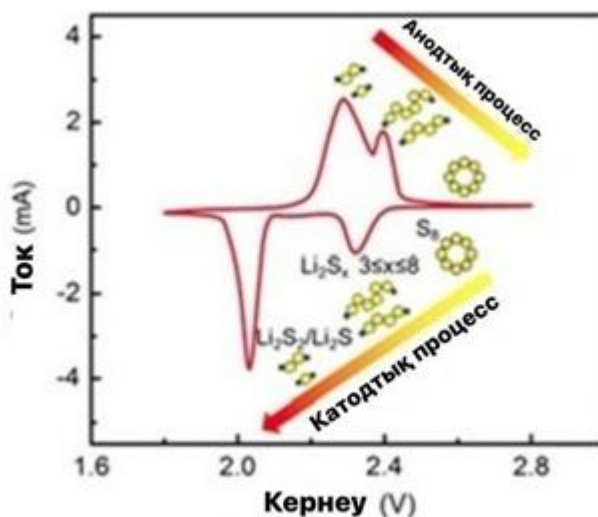
Жоғарғы қатарда әдібиеттен (12 сурет) алынған менің материалыма ұқсас материалдың морфологиясы көрсетілген. Бұл кескіндер алынған үлгілерді салыстыру үшін және морфология жағынан алынған үлгілер сәйкес келетіндігін дәлелдеу үшін келтірілген.

### Электрохимиялық зерттеулер



13 сурет - SC суспензия әдісімен дайындалған монета ұялы батареясының CV қисықтары,  $0,1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Бірінші және екінші графиктерде (13 сурет) екі үлгінің циклдік сипаттамалары көрсетілген. Екі үлгінің бір бірінен айырмашылығы: екі цикл көрсеткен үлгідегі синтез уақыты аз, бес цикл көрсеткен үлгіде синтез уақыты ұзақ болды.



14 сурет –  $0,1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$  сканерлеу жылдамдығында типтік LSB CV-сипаттамалары.

Үшінші график(14 сурет) идеал теориялық күкірт негізіндегі батареяның циклі көрсетілген. Бұл теориялық график, біріншіден заряд және разряд осы типтес батареяда қалай жүретінін түсіндіру үшін берілген: заряд және разряд

болғанда күкірт қандай байланыстар құрайтынынын бейнеленген (сары домалактар) және қандай реакциялар күкірт пен литий арасында жүретіні көрсетілген. Көріп отырғаныңыздай анодтық процессте бірінші пик (2.2 В) бір немесе екі күкірттің көміртектің байланысы түзіледі, екінші пикте цепочка ұзарады ары қарай күкірт молекулалары сақина тәрізді байланыс түзеді. Ары қарай тура осыған айна тәрізіді (зеркальный) қарсы катодтық процесс орын алады. Сонымен теориялық циклдағы сипаттамалық пиктер алынған үлгілердің пиктерімен дәл келеді.

## ҚОРЫТЫНДЫ

Дипломдық жұмысты қорытындылай келе, литий-ионды батареяларға әдебиеттік шолу және литий-күкіртті батареялық катодтарды алу әдісі бойынша әдебиеттерге талдау жасалды.

Белсендірілген көмір ұнтақтары мен  $S_2$  қоспаларын жоғары энергиямен ұнтақтау арқылы дайындалды. Шар диірмесінде жылдамдығы 300-600 айн/мин және 3-5 сағ уақыт аралығында синтездеу процесі жүргізілді. Осылайша күкіртті белсенді материалды көміртекті өткізгіш материалмен синтездеу шар диірменінің көмегімен жүзеге асырылды.

Центрифугалау әдісі кезінде ең қолайлы алынған нәтижелер: S балқытылған суспензия. S+C+CMC арқылы алынды. Балқытылған S центрифугалау әдісі орташа диаметрі 500 нм кеуектер болған кезде элементтік күкірттің біртекті үздіксіз қабықшасын құру мүмкіндігін көрсетті.

Морфологиялық сипаттамалары сканерлеуші электронды микроскоп көмегімен алынған. СЭМ арқылы үлгінің көлбеу жанынан бейнесі алынды және 100 микрондық кескінде үлгі толқын ретінде таралғаны көрсетілген. Электрохимиялық зерттеулерде үлгінің циклдік сипаттамаларын қарастырдым. Графиктерде заряд және разряд батареяда қалай жүретіні және заряд пен разряд кезінде күкірт қандай байланыстарға түсетіні көрсетілген.



## ҚЫСҚАРТЫЛҒАН СӨЗДЕР

CD - оптикалық сақтау ортасы.

СҮТОР - жоғары оптикалық мөлдірлігі және тамаша химиялық, жылу, электрлік және беттік қасиеттері бар аморфты фторполимер.

NMP - N-метил-2-пирролидинон.

PEO - полиэтилен оксиді.

PVDF - поливинилиден фториді.

PTEE – политетрафторэтилен.

PVP – поливинилпирролидон.

MOF – метал-органикалық қаңқа.

## ПАЙДАЛЫНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Highly Cyclable Lithium–Sulfur Batteries with a Dual-Type Sulfur Cathode and a Lithiated Si/SiO<sub>x</sub> Nanosphere Anode.
1. <https://koreascience.kr/article/JAKO201026039609578.pdf>
2. Modeling of Lithium-ion Battery for Charging/Discharging Characteristics Based on Circuit Model.
3. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jacs.7b05251>
4. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032116301435>
5. <https://www.nature.com/articles/srep27982>
6. A critical review of thermal management models and solutions of lithium-ion batteries for the development of pure electric vehicles.
7. Progress on the Critical Parameters for Lithium–Sulfur Batteries to be Practically Viable.
8. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsmacrolett.0c00677>
9. The Design of Lithium Battery Charging Circuit
10. X. Liang, A. Garsuch and L. F. Nazar, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, 54, 3907–3911.
11. X. Liang, C. Hart, Q. Pang, A. Garsuch, T. Weiss and L. F. Nazar, *Nat. Commun.*, 2015, 6, 5682
12. F. Wu, H. Kim, A. Magasinski, J. T. Lee, H.-T. Lin and G. Yushin, *Adv. Energy Mater.*, 2014, 4, 1400196.
13. C. Nan, Z. Lin, H. Liao, M.-K. Song, Y. Li and E. J. Cairns, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 4659–4663.
14. J. R. Akridge, Y. V. Mikhaylik and N. White, *Solid State Ionics*, 2004, 175, 243–245.
15. Y. V. Mikhaylik and J. R. Akridge, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 151, A1969–A1976.
16. K. Kumaresan, Y. Mikhaylik and R. E. White, *J. Electrochem. Soc.*, 2008, 155, A576–A582.
17. J.-W. Choi, J.-K. Kim, G. Cheruvally, J.-H. Ahn, H.-J. Ahn and K.-W. Kim, *Electrochim. Acta*, 2007, 52, 2075–2082.
18. Y. Diao, K. Xie, S. Xiong and X. Hong, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, 159, A421–A425.
19. K. A. See, M. Leskes, J. M. Griffin, S. Britto, P. D. Matthews, A. Emly, A. Van der Ven, D. S. Wright, A. J. Morris, C. P. Grey and R. Seshadri, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 16368–16377.
20. Ven, D. S. Wright, A. J. Morris, C. P. Grey and R. Seshadri, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136, 16368–16377.
21. T. Hakari, M. Nagao, A. Hayashi and M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, 2014, 262, 147–150.
22. M. Nagao, Y. Imade, H. Narisawa, T. Kobayashi, R. Watanabe, T. Yokoi, T. Tatsumi and R. Kanno, *J. Power Sources*, 2013, 222, 237–242.

23.H.-J. Peng, T.-Z. Hou, Q. Zhang, J.-Q. Huang, X.-B. Cheng, M.-Q. Guo, Z. Yuan, L.-Y. He and F. Wei, *Adv. Mater. Interfaces*, 2014, 1, 1400227.