

6D060600 – «Химия» мамандығы бойынша философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін диссертациясының
АННОТАЦИЯСЫ

Кудерина (Капарова) Балкен Талгатбековна

Литий аккумуляторларына арналған жаңа катодты материалдар

Диссертациялық зерттеу тақырыбының өзектілігі.

Катод материалдарының алуан саны белгілі, бірақ олардың әрқайсысында кең қолданылуын шектейтін кемшіліктер бар. Осы кемшіліктерді жою үшін бөлшектердің ішінде жылдам иондық тасымалмен сипатталатын катод материалдарын немесе нанокұрылымды түрде белсенді материалдарды синтездеу саласында көптеген зерттеулер жүргізілген. Алайда, осы уақытқа дейін катодты жабынның ішіндегі тасымалдау мәселесіне айтарлықтай көңіл бөлінбейді, ал оны оңтайландырусыз құрылғылардың меншікті энергиясы мен/немесе қуатында айтарлықтай шығын болуы мүмкін. Белсенді материалдың агломераттарының ішіндегі литийдің иондарын тасымалдауды жақсарту катодты жабынның микроқұрылымын оңтайландыру есебінен мүмкін.

Катод жабындарын оңтайландыру әдістерінің бірі - олардың қалыңдығы мен микроқұрылымын Doctor blade жағу технологиясымен және электроформалау әдісімен реттеу.

Осы тұрғыда диссертацияның мақсаты оливин құрылымды белсенді темір-литий фосфаты LiFePO_4 материалының негізіндегі катодты жабындардың жұмысын оңтайландыру болды. Бұл материалдың негізгі кемшілігі - төмен электронды өткізгіштік (10^{-9} - 10^{-10} $\text{c}\cdot\text{cm}^{-1}$). Темір-литий фосфатын жағу технологиясы және электроформалау әдістерімен жағудың параметрлерін және жағдайларын таңдау катодтар үшін бұл мәселенің балама шешімі болып табылады. Байланыстырғыш зат ретінде электродты жабындарды қалыптастыру үшін алғаш рет көміртек көзі ретінде полимерлі байланыстырғыш зат - поливинилиденфторид - қолданылды.

Мәселенің даму дәрежесі. Темір-литий фосфатының белсенді материалының электр өткізгіштігін арттыруға арналған жұмыстарды көптеген электрохимиялық зертханалар жүргізеді, себебі ол жақсы физика-химиялық қасиеттеріне байланысты литий-иондық аккумуляторлардың катодтары үшін оңтайлы материал, ал оның құрамындағы темір арзан және қол жетімді элемент болып табылады.

Әдеби деректердің шолуы осы бағытта белгілі әрекеттер жасалғанына қарамастан, катодты жабынның архитектурасының материалдың жұмысына және оның электродтық қабаттың құрылымындағы өткізгіш қоспалармен әрекеттесуіне деген әсері дұрыс зерттелмегенін көрсетті. Сондықтан темір-литий фосфатының электронды өткізгіштігін жақсартудың жаңа тиімді әдістерін іздеу және дамыту өзекті мәселе болып қалады.

Зерттеудің **мақсаты** Doctor blade жағу технологиясымен және электроформалау әдісімен катодты жабынның микроқұрылымы мен қалыңдығын оңтайландыру арқылы темір-литий фосфатының электрохимиялық қасиеттерін жақсарту және поливинилиденфторидті полимерлі байланыстырғыш және осы жабындарды өндіруде көміртек көзі ретінде пайдалану мүмкіндігін зерттеу болды.

Қойылған мақсатты жүзеге асыру үшін келесі **міндеттер** анықталған:

- поливинилиденфторидтен электроформаланған пленка алу мүмкіндігін және оны термиялық түрлендіру шарттарын анықтау;

- Doctor blade жағу технологиясымен және электроформалау әдісімен темір-литий фосфаты негізіндегі электродты жабындардың морфологиясын зерттеу;

- литий-ионды аккумуляторларға арналған катодты жабындарда өткізгіш қоспа көзі ретінде поливинилиденфторидті қолдану мүмкіндігін анықтау;

- 1, 3 және 5% коммерциялық көміртекті күйені қосудың темір-литий фосфаты негізіндегі катодтардың электр өткізгіштігіне әсерін зерттеу;

- көміртекті нанотүтікшелердің темір-литий фосфатына негізіндегі катодтардың электр өткізгіштігіне әсерін зерттеу;

- екі коммерциялық электр өткізгіш қоспалардың темір-литий фосфатының негіздегі катодтардың электр өткізгіштігіне әсерін анықтау;

- 5% көміртекті күйе қосылған электроформаланған каландрланған электродты жабындардың электрохимиялық қасиеттерін анықтау;

- көміртекті күйе мен көміртекті нанотүтікшелер қосылған каландрланған электроформаланған жабындардың электрохимиялық қасиеттерін анықтау;

- литий-ионды аккумуляторлардың жұмысына катодты жабындардың қалыңдығының әсерін зерттеу.

Зерттеу әдістері. Зерттеу барысында келесі заманауи физика-химиялық және электрохимиялық талдау әдістері қолданылды: жарық және сканерлеу электронды микроскопиясы, ИҚ-спектроскопия, гальваностатикалық тестілеу.

Бұл зерттеудің **тақырыбы** болып жоғары ток тығыздығында литий-иондық батареяларда пайдалануға арналған темір-литий фосфаты табылады.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы келесі бірінші рет жасалған зерттеулермен анықталады:

- Doctor blade жағу технологиясымен және электроформалау әдісімен алынған катодты жабындарға салыстырмалы талдау жүргізілді;

-250-490°C аралығында электроформалау әдісімен алынған поливинилиденфторидтен жасалған мембрананы күйдіру жүргізілді;

- термиялық өңдеу процесінде поливинилиденфторидтен жасалған полимерлі пленканың морфологиялық және химиялық өзгерістері зерттелді;

-поливинилиденфторидті литий-ионды аккумуляторлардың катодтарында көміртек көзі ретінде қолдану зерттелді;

- темір-литий фосфаты негізіндегі күйдірілген электроформаланған электродты жабындардың құрамының сапалы анықтауы жүргізілді;

- көміртекті күйе мен көміртекті нанотүтікшелердің темір-литий фосфатының электр өткізгіштігіне әсері зерттелді;

-темір-литий фосфаты негізіндегі электроформаланған және жағылған катодты жабындардың қалыңдығының аккумулятордың электрохимиялық көрсеткіштеріне әсері зерттелді.

Зерттеудің ғылыми-практикалық маңыздылығы катодты жабынның жұмысын оның микроқұрылымын электрқалыптастыру әдісімен өзгерту арқылы оңтайландыру әдістері және коммерциялық электр өткізгіш қоспалар мен поливинилиденфторидті көміртектің көзі ретінде катодтарда күйдіру арқылы пайдалану болып табылады.

Алынған нәтижелер теориялық және тәжірибелік қызығушылық тудырады және литий-иондық батареялардың қуаттық сипаттамаларын арттырудың өзекті мәселесін шешуге айтарлықтай үлес қосады.

Зерттеу нәтижелері бойынша **қорытындылар:**

1. Поливинилиденфторидтің негізіндегі полимерлі пленканың электроформалау зерттеулері жүргізілді. Поливинилиденфторидтің 10% ерітіндісінен жасалған полимерлі пленка талшықты кеуекті құрылымға ие болады. Термиялық өңдеу пленканың морфологиясына әсер етеді, ал ең оңтайлы болып 300 және 400°C табылады, өйткені осы температураларда оның белсенді ыдырауы басталады.

2. Темір-литий фосфаты қосылған электроформаланған жабын белсенді материалдың бөлшектері полимерлі жіптердің бойымен қапталған және созылған талшықты және кеуекті құрылымға ие. Жағу жабыны белсенді материалдың әртүрлі агломераттары бір келкі емес орналасқан түйіршікті құрылымға ие. Электроформаланған жабынның меншікті сыйымдылығы өте аз (32 мАч/г) болатындықтан жағылатын электродтың ұқсас көрсеткішімен (133 мАч/г) салыстыруға келмейді.

3. Құрамында темір-литий фосфаты бөлшектері бар поливинилиденфторидтен жасалған полимерлі талшықтардың жартылай пиролизі нәтижесінде аморфты көміртек түзіледі. Күйдіру температурасының жоғарылауына сәйкес меншікті сыйымдылық пропорционалды түрде артады. Дегенімен, күйдірілген электроформаланған жабындардың электрохимиялық сипаттамалары белсенді материал үшін өте төмен, сондықтан катод жабындарын күйдіру іс жүзінде қолданыла алмайды.

4. 1%, 3% және 5% көміртекті күйе түрінде коммерциялық өткізгіш қоспаларды қосу арқылы электроформаланған жабындарды алу мүмкіндігі көрсетілген. 1% және 3% көміртекті күйесі бар электродтардың меншікті сыйымдылығы литий-ионды аккумуляторлар үшін төмен болып табылады. 5% көміртекті күйе қосылған аккумулятордың жағу катодты жабындармен салыстырғанда жоғары ток тығыздығында жұмыс істеуінде артықшылығы бар. Электроформаланған катодтың меншікті сыйымдылығы 105, 84 және 68 мАч/г 125, 250 және 500 мА/г ток күштерінде және 10% көміртек күйесі (113, 90 және 75 мАч/г) және 15% көміртек күйесі қосылған (115, 100 және 80 мАч/г) сол ток тығыздығы кезінде алынған электродтардан аздап қана

ерекшеленеді. Осылайша, электрлік қалыптау арқылы алынған 5% көміртек қосылған жабынды жоғары қуатты аккумуляторлар үшін болашағы бар шешім ретінде қарастыруға болады.

5. Көміртекті нанотүтікшелердің мөлшері (0,6%) аз болса да, электроформаланған құрылымның сыйымдылығы жағылатын электродтың электрохимиялық көрсеткіштерімен шамамен бірдей екендігі анықталды. Көміртекті нанотүтікшелері бар электроформаланған жабынның архитектурасының жағылғандікімен салыстырғанда айқын артықшылығы анық.

6. Композитке екі өткізгіш қоспаларды қосу электроформаланған жабынның электрохимиялық көрсеткіштерін жақсартпайтыны анықталды. Мұндай электродтың номиналды сыйымдылығы токтың тығыздығы 125, 250 және 500 мАч/г болғанда 110, 90 және 67 мАч/г құрайды. Ұқсас ток күші болған жағдайда жағылатын электродтарының көрсеткіштері 120, 100 және 85 мАч/г құрайды.

7. Электроформаланған катод жабындарының қалыңдығын өткізгіш қоспалар жоғ жағдайда 10% өзгерту олардың жұмысын жақсартпайтыны анықталды. Алайда, 5% көміртек күйесі қосылған электроформаланған электродты каландандыру электрохимиялық көрсеткіштерге жағымды әсер етеді. Каландрланған электродтың ток күшін жоғарылатқанда каландрланбаған электродтағыдай сыйымдылығы күрт өзгеріске ұшырамай, циклдендіру кезінде тұрақты болып қалады.

8. Көміртекті күйе мен көміртекті нанотүтікшелер қосылған электроформаланған каландрланған жабын жоғары ток күштеріндегі разрядтар кезінде ұқсас каландырланбаған жабындымен салыстырғанда белгілі артықшылықтарға ие. Мысалы, ток күшін 500 мА/г-ға дейін жоғарылатқанда каландрланған электрод айтарлықтай үлкен сыйымдылықты көрсетеді - 57 мАч/г, ал каландырланбаған электродтың сыйымдылығы бұл жағдайда небәрі 50 мАч/г. Электродтарды каландрлағаннан кейін электрохимиялық ұяшықтардың жұмысының жақсаруы литий-иондық аккумуляторларды өндіруде бұл процесті одан әрі қолданудың қажет екендігін көрсетеді.

9. Жағу электродты жабындардың разрядтық сыйымдылығының олардың қалыңдығына тәуелділігі зерттелді. Ылғал жабынның қалыңдығы 200 және 600 мкм катодтардың осы көрсеткіші ылғал жабынның қалыңдығы 400 мкм тең катодтікінен төмен екендігі анықталды. Қалыңдығы 200 мкм тең пленканың энергия сыйымдылығы нашар, ал қалыңдығы 360 мкм-ден асатын пленкаларға олардың энергия сыйымдылығына әсер ететін диффузиялық шектеулер тән. Катодты жабындардың онтайлы қалыңдығы шамамен 300 мкм құрайды. Алынған мәліметтер катодтың құрылымдық параметрлерінің литий-ионды батареялардың жұмысына әсерін түсінуді толықтырады және кеңейтеді.

Алынған нәтижелер өлшемі шағын, жоғары қуатты және қызмет мерзімі ұзақ литий-ионды аккумуляторларды өндіруде қолданыла алады.

Қорғауға шығарылатын негізгі қағидалар:

- жағылатын және электроформаланған катодты жабындардың микроқұрылымы;
- поливинилиденфторидті темір-литий фосфаты негізіндегі катодтар үшін электр өткізгіш қоспаның көзі ретінде қолдану;
- көмір күйесін қосқан жағылған және электроформаланған темір-литий фосфатының электрохимиялық зерттеулерінің нәтижелері;
- көміртекті нанотүтікшелерін қосқан жағылған және электроформаланған темір-литий фосфатын электрохимиялық зерттеулерінің нәтижелері;
- екі электр өткізгіш қоспалары бар жағылған және электроформаланған темір-литий фосфатын электрохимиялық зерттеулерінің нәтижелері;
- катодты жабындардың қалыңдығының олардың диффузиялық касиеттеріне әсері.

Жұмыстың мемлекеттік ғылыми бағдарламалар жоспарымен байланысы. Диссертациялық жұмыс Л.Н.Гумилев ЕҰУ химия кафедрасында және "Дубна" Мемлекеттік университетінің химия, жаңа технологиялар және материалдар кафедрасында (Ресей Федерациясы, Дубна) жүргізілген ғылыми-зерттеу жұмыстардың аясында орындалды.

Докторанттың әрбір жарияланымды дайындауға қосқан үлесі. Автордың жеке үлесі жұмыстың барлық кезеңдерінде эксперименттер жүргізуге тікелей қатысу, алынған нәтижелерді талқылау және әрбір жарияланымды жазу болып табылады.

Жұмыстың апробациясы. Диссертациялық жұмыстың негізгі нәтижелері «Rasayan Journal of Chemistry», «Energy Technology», «Л. Н. Гумилев атындағы ЕҰУ хабаршысы» журналдарында жарияланды; Халықаралық ғылыми-практикалық конференцияларда ұсынылған: Abstracts of 3rd International conference of young scientists «Topical problems of modern electrochemistry and electrochemical materials science» (Moscow, 2018), «Жаңартылатын энергетиканың физика-химиялық мәселелері» 14-ші Халықаралық конференциясы (Черноголовка, 2018), «Ломоносов-2019» студенттердің, аспиранттар мен жас ғалымдардың Халықаралық ғылыми конференциясы (Мәскеу, 2019), «Табиғи және техногендік жүйелердің физикалық және аналитикалық химиясы, жаңа технологиялар мен материалдар» Халықаралық қатысуымен бүкілресейлік конференция (Дубна, 2019), «Ғылым және білім – 2019» XIV халықаралық ғылыми конференциясы (Нұр-сұлтан, 2019).

Диссертацияның көлемі мен құрылымы.

Диссертациялық жұмыс компьютерлік мәтіннің 92 бетінде, оның ішінде 41 сурет пен 5 кестеде келтірілген. Диссертация кіріспеден, әдеби шолудан, эксперименттік бөлімнен, эксперименттік деректерді талқылау нәтижелерінен, қорытындыдан, 168 атаудан пайдаланылған дереккөздердің тізімінен тұрады.