1

В наше время, из-за растущего внимания к экологической обстановке в мире, человечество стремится максимально снизить пагубное воздействие на окружающую среду. Сжигание таких видов ископаемого топлива, как уголь, природный газ и нефтепродукты, приводит к выделению в атмосферу большого количества загрязнений, и поэтому многие ведущие страны мира занимаются развитием возобновляемых источников энергии и транспорта с нулевым загрязнением. Химические источники тока (ХИТ) являются критически важным элементом для электрического транспорта и важным – для возобновляемой энергетики.

Сейчас химические источники тока (ХИТ) стремительно развиваются и уже плотно обосновались в таких сферах, как наземный транспорт, авиация, освоение космоса и средства связи. Такие источники принято считать «экологически чистыми»

Для обеспечения работоспособности как автомобилей и средств связи, так и авиации и космических станций нужны соответствующие автономные источники энергии. Под такое описание как раз подходят химические источники тока (ХИТ).

3

Электроэнергия используется практически во всех сферах деятельности человека. Для обеспечения человеческих нужд электроэнергия производится на электростанциях, после чего её транспортируют к потребителям. Однако электроэнергия имеет один большой недостаток, а именно проблемы с её хранением. Хранить электроэнергию в больших количествах, не изменяя её форму проблематично.

Электрохимические аккумуляторы — это устройства, позволяющие накапливать электрическую энергию путём преобразования в химическую. Накопленная энергия может быть в дальнейшем использована, аккумулятор же будет выступать как источник энергии. Большинство аккумуляторов позволяют многократно повторять зарядку и разрядку (так называемые вторичные ХИТ), поэтому они работают циклически. Существует немало типов аккумуляторов, и у каждого типа есть свои характеристики, преимуществ и недостатки.

Литий-ионные аккумуляторы — это химические источники тока. Материалом положительного электрода может быть оксид лития-кобальта, железо-фосфат лития или оксид литий-марганца. Отрицательный электрод обычно сделан из графита. Электролит изготовлен из органического растворителя пропилена или этилового углерода. Литий-ионные аккумуляторы имеют жидкий электролит, поэтому предъявляются повышенные требования к защитной упаковке. Напряжение литий-ионных аккумуляторных элементов зависит от материала, из которого изготовлены положительные и отрицательные электроды.

В зависимости от структуры катодные материалы литий-ионных аккумуляторов подразделяются на три группы: слоистые соединения LiMO2 (M = Co, Ni, Mn и т. Д.), соединения со структурой шпинели LiM2O4 (M = Mn или Ni0.5Mn1.5) и соединения со структурой оливина LiMPO4. (M = Fe, Mn, Ni, Co и т. Д.).

4

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) в настоящее время находят всё более массовое применение, в основном в электронном оборудовании и электромобилях. Также электрическая энергия может накапливаться во время производства избыточной электроэнергии в сети, в то время как во время нехватки энергии мы можем просто покрыть этот недостаток, тем количеством, которое мы сохранили во время ее избытка. Следовательно, использование этих систем имеет некоторые преимущества, а также может найти применение во всех областях, где присутствуют сети с несбалансированным производством и потреблением электроэнергии. Это правда, что чем мощнее ресурсы, тем менее динамично мы можем регулировать количество производимой энергии.

5

Среди катодных материалов оксид литий-марганца со структурой шпинели получил широкое внимание для крупномасштабного применения из-за не токсичности, низкой стоимости и высокому распространению марганца, а также хорошей термической стабильности, высокой безопасности LMO. Его теоретическая мощность конкурентоспособна с существующими материалами. Однако LMO имеет некоторые проблемы с материалом, которые приводят к резкому снижению емкости при длительных электрохимических циклах, особенно при повышенной температуре из-за растворения марганца.

Также этот тип литиевого аккумулятора обладает очень важной особенностью – самобалансировкой. Когда напряжение заряда достигает максимального значения, литий-марганцевый элемент начинает выделять тепло, стремясь не превысить пороговое напряжение. Такой эффект позволяет использовать эти элементы с минимальным контролем. Большое распространение такие аккумуляторы получили в дорогостоящем силовом инструменте.

Катодные материалы со структурой шпинели, такие как оксид литий марганца, демонстрирующие постоянное рабочее напряжение 3,95–4,1 В при теоретической емкости 148 мАч / г

LMO относится к материалам со структурой шпинели с пространственной группой Fd3m. Кубический плотноупакованный массив ионов кислорода занимает позицию 32e, ионы марганца расположены в позиции 16d, а лития в позиции участок 8а. Ионы марганца имеют октаэдрическую координацию с атомами кислорода, а октаэдры имеют общие ребра в трехмерной матрице для ионов-гостей лития.

6

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС) является одним из основных способов получения колебательных спектров, которые несут информацию о структуре, составе, фазовом состоянии, межатомном взаимодействии.

Метод основан на регистрации неупругого рассеяния светового излучения на колебаниях решетки, называемого комбинационным рассеянием (КР), с изменением его частоты. Метод в классическом его понимании можно описать так: пусть на полярную молекулу падает электромагнитная волна с частотой ωL:

Если же частота излучения меньше частоты колебаний молекулы или примерно равна ей, то с поглощением кванта света в системе возникнет квант колебаний. В случае, если значение частоты велико и приближено к частоте перехода между различными электронными состояниями молекулы, то наблюдается спектр поглощения в видимой области. Если же значение частоты падающего излучения больше частоты колебаний молекулярной решетки, но не равно и не превышает частоту дипольного электронного перехода, тогда вероятность того, что электрон перейдет в некоторое состояние, в котором он будет находиться малый промежуток времени, сравнимый с половиной периода колебаний, и выделит квант света, возвращаясь в основное состояние, будет незначительной. Но, находясь в этом состоянии, происходит электрон-фононное взаимодействие, вследствие чего в системе может появиться колебательный квант, из-за которого электрон, испустит квант света с меньшей энергией, возвращаясь в начальное состояние. Вероятность взаимодействия крайне мала, поэтому в регистрируемом спектре рассеянного излучения пик упругого рассеяния, определяемый излучением на одной частоте с падающим излучением, будет наиболее интенсивным. Неупругое рассеяние же проявится в виде сателлита.

В качестве основного метода исследования был выбран подход с измерением спектров КРС отдельных частиц. Что бы регистрируемый спектр не содержал посторонних вкладов, частицы осаждались на металлическую (медную) подложку.

Для подготовки к эксперименту были подготовлены несколько медных пластинок размерами примерно 10х5х1 мм. Изначально медная пластинка размерами 50х50х1 была разрезана ножовкой по металлу на несколько примерно одинаковых частей. После чего торцы и поверхности были зашлифованы камнем с зернистостью 25. Затем, для лучшей зачистки поверхности использовалась наждачная бумага с зернистостью 40, 80, 120, 320, 600, 1000 и 1500 с соответствующей последовательностью. Полировка зашлифованных пластинок производилась поочередно оцинкованной иглой и пастой ГОИ с зернистостью 3 (данная паста используется для полировки ювелирных изделий).

Завершающим этапом подготовки подложек стало нанесение на пластинки разметок и нумерации при помощи лазера.

Затем было проведено осаждение образца литий-марганцевой шпинели. Для этого использовались два способа: осаждение из жидкой фазы и твердофазное осаждение. В данной работе было решено остановиться на образце, осаждённом при помощи жидкой фазы. Данное осаждение проводилось в виде помещения в изопропиловый спирт небольшого количества LMO со структурой шпинели и разделения агрегатов при помощи ультразвуковой ванны, затем суспензия пипеткой помещалась на пластинку и оставлялась до полного высыхания.

Финальным этапом подготовки к изучению стало предварительный контроль качества осаждения при помощи оптического микроскопа.

7

Для начала эксперимента были выбраны четыре частицы и один кластер. Они были найдены с помощью оптического микроскопа модели Olympus BX61 снимок, с которого можно видеть

Для исследования малых отклонений от стехиометрии и аттестации образцов электродных материалов ХИТ используется спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), описанная в разделе 1.5.

Данные частицы были исследованы с помощью конфокального рамановского микроскопа модели WiTec Alpha 300 AR, используя твердотельные лазеры с длинами волн 633 нм и 488 нм для изучения структуры образца с последующей оценкой синтеза вещества и других его физических и химических характеристик.

Исследовав частицы и кластер с помощью лазера с длинной волны 488 нм были обнаружен

пик на отметке 465 , который можно наблюдать в работах Лейфера, Докко и Динга [[15] [18] [19]](#_Список_литературы). Помимо этого, пик на 315 и пик на 440 , являющийся раманактивным пиком , также являются известными пиками путь и встречаются не всегда [[12] [14]](#_Список_литературы).

Исследовав и сравнив спектры четырёх частиц и кластера LMO со структурой шпинели лазером с длинной волны 633 нм, можно судить что отдельные частицы в отличии от кластера имеют заметный пик при значениях волнового числа примерно 198 , что редко, но можно встретить в исследованиях LMO [[10]](#_Список_литературы). Также существует менее заметный пик на 297 который является характерным для LMO и упоминается во многих исследованиях данного материала [[11].](#_Список_литературы) При значении 367 находится характерный для LMO раманактивный пик часто встречающийся в научных статьях [[12]](#_Список_литературы). Затем на 485 мы снова можем наблюдать характерный для LMO раманактивный пик[[13]](#_Список_литературы). Следом, когда волновое число равно 574 соответствует раманактивному пику , а также 622 соответствующее раманактивному пику , идут два характерных для LMO пика [[14]](#_Список_литературы). Завершением становится пик находящийся на 660 , как видно на рисунке, в спектрах отдельных частиц он гораздо менее заметен чем в спектре кластера, но тем не менее он очень часто упоминается в научных исследованиях LMO [[15] [16] [17]](#_Список_литературы).

Исходя из результатов обработки мы можем подтвердить обнаружение всех пяти раманактивных пиков (), а также некоторых других ранее описанных пиков.

Подытожив выше сказанное, можно заявить что у отдельных частиц LMO пики находящиеся в промежутках между 570 и 580 , а также 610 и 630 являются более выражеными чем пики кластера, однако с промежутком от 635 до 660 ситуация полностью противоположная. Однако и тут есть исключения: частица под номером 2 в эксперименте с лазером, длина волны которого была равна 488 нм, имеет спектр КРС очень схожий со спектром кластера, что ставит под сомнение то, что под номером 2 находится отдельная частица.

Также стоит упомянуть что декомпозиция спектров может быть связана с деградацией частиц, а также существует мнение, что мощность лазера тоже имеет прямое отношение к декомпозиции.