МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение

высшего образования

УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени первого Президента России Б.Н.Ельцина

ИНСТИТУТ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК и МАТЕМАТИКИ

Департамент фундаментальной и прикладной физики

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЛИТИЙ-МАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ  
МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА**

Направление подготовки 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника»

Профиль «Материалы микро- и наносистемной техники»

|  |  |
| --- | --- |
| Допустить к защите:  Директор департамента:  к. ф.-м. н., доцент С. Г. Колчанова  \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ | Курсовая работа:  Коробова Евгения  Валерьевича  \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ |
| Нормоконтролер:  асс. А. В. Тебеньков  \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ | Научный руководитель:  к. ф.-м. н, Д. В. Пелегов  \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ |
|  |  |

Екатеринбург

2020

**РЕФЕРАТ**

Работа содержит 35 страницы, 11 рисунка и 1 графика.

Курсовая работа посвящена изучению литий-марганцевой шпинели. Исследование включает в себя: поиск и систематизацию информации по интересующей теме, описание методик и результатов измерения характеристик вещества, таких как размер частиц и фазовый состав.

Данная работа проводилась в Уральском центре коллективного пользования «Современные нанотехнологии» УрФУ имени Б. Н. Ельцина.

**МЕСТО ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ**

Экспериментальная часть работы была выполнена в лаборатории сегнетоэлектриков отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники Института естественных наук Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина на оборудовании Уральского центра коллективного пользования «Современные нанотехнологии».

Оглавление

[ВВЕДЕНИЕ 5](#_Toc57398745)

[ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ 6](#_Toc57398746)

[1. Литературный обзор 6](#_Toc57398747)

[1.1 Системы накопления электроэнергии в современной технике. 6](#_Toc57398748)

[1.2 Химические источники тока. Типы и их устройство. 7](#_Toc57398749)

[Гальванические элементы 7](#_Toc57398750)

[Никель-кадмиевые батареи 7](#_Toc57398751)

[Топливный элемент 8](#_Toc57398752)

[Аккумуляторы 8](#_Toc57398753)

[Свинцово-кислотные 8](#_Toc57398754)

[Литий-ионные 9](#_Toc57398755)

[Проточные батареи 9](#_Toc57398756)

[1.3 Направление развития и роль электродных материалов. 10](#_Toc57398757)

[1.4 Литий-марганцевая шпинель (). Основные характеристики материала 11](#_Toc57398758)

[2. Постановка задачи работы 13](#_Toc57398759)

[3. Методика эксперимента 15](#_Toc57398760)

[3.1 Подготовка к эксперименту 15](#_Toc57398761)

[3.2 Конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния 15](#_Toc57398762)

[4. Аттестация LMO методом спектроскопии комбинационного рассеяния света 18](#_Toc57398763)

[ЗАКЛЮЧЕНИЕ 19](#_Toc57398764)

[СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ 20](#_Toc57398765)

ВВЕДЕНИЕ

В наше время, из-за растущего внимания к экологической обстановке в мире, человечество стремится максимально снизить пагубное воздействие на окружающую среду, путём поиска некоторых альтернативных источников электрической энергии. Горящее топливо, такое как уголь, газ и нефтепродукты, немало загрязняет мир вокруг нас, это и является главной причиной обратиться к химическим источникам тока (ХИТ), к тому же они имеют ряд преимуществ помимо меньшего количества отходов.

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», а также, в случае с электромобилями, они имеют высокую эффективность и меньшие потери энергии (КПД электродвигателя составляет 90% против 25% у ДВС).[1] 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). Исследования химических источников тока (ХИТ) проходят и по сей день, и основной целью каждого исследования является усовершенствование характеристик химических источников тока (ХИТ).

В данной работе было проведено исследование, одного из самых популярных в наше время материалов, используемых в аккумуляторах, литий-марганцевой шпинели (LMO). Результаты исследования были приведены далее в работе.

# ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

## 1. Литературный обзор

### 1.1 Системы накопления электроэнергии в современной технике.

Электроэнергия используется практически во всех сферах деятельности человека. Для обеспечения всех человеческих нужд электроэнергия массово 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. Электростанции должны вырабатывать заранее высчитанное точное количество электроэнергии, которое будет потребляться в каждый отдельный момент времени. С этой проблемой необходимо составить прогноз на основе статистики потребления.

Существуют такие устройства как конденсаторы. Они представляют собой две пластины (электрода), разделённых диэлектриком, толщина слоя диэлектрика намного меньше толщины электродов. Несмотря на то, что конденсаторы имеют очень высокие значения мощности и времени жизни, и что не мало важно дёшевы в производстве, малая ёмкость и высокий саморазряд препятствуют их массовому использованию в качестве надёжных хранилищ энергии. Пусть мы не можем хранить большое количество энергии в её изначальной форме, но мы можем накапливать её с помощью преобразования в другую форму.

В настоящее время единственной возможностью хранения электрической энергии - является преобразование в другую форму, например, в химическую, тепловую или механическую энергию. В таких формах можно довольно длительный промежуток времени сохранять энергию. Но, любые накопления или преобразования энергии, к сожалению, связаны с потерями той самой энергии. Одними из средств накопления преобразованной энергии являются аккумуляторы и гидроаккумулирующие электростанции (ГАЭС).

Принцип работы гидроаккумулирующих электростанций (ГАЭС) состоит в получении из энергосети электроэнергии и расхода её на перекачку воды в верхний резервуар при помощи генераторов и насосов. Во время пиков энергопотребления ГАЭС сливает воду из верхнего резервуара в нижний, вырабатывает при этом электроэнергию, которую отдаёт в энергосеть. Существуют системы в основе которых лежит маховик — использующий внушительных размеров вращающееся колесо, накапливающее кинетическую энергию.[2]

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, поэтому они работают циклически. Существует немало типов аккумуляторов, и у каждого типа есть свои характеристики, преимуществ и недостатки. Аккумуляторы имеют широкое применение, от обеспечения энергией часов или мобильных телефонов до снабжения электричеством целых космических станций.

Литий-ионные батареи (ЛИБ) в настоящее время привлекают большое внимание, в основном в электронном оборудовании и электромобилях. 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. Преимущество ЛИБ в том, что их расположение не зависит от географии или других условий, и поэтому их можно разместить там, где они нам больше всего нужны. 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. Однако, эффективно решить эту проблему могут так называемые хранилища энергии.[3]

### 1.2 Химические источники тока. Типы и их устройство.

#### Гальванические элементы

##### Никель-кадмиевые батареи

Никель-кадмиевые батареи относятся к типу гальванических элементов. Положительная пластина икель-кадмиевых батареях изготовлена из гидроксида оксида никеля NiOOH, а отрицательная пластина - из кадмия. В качестве электролита используется гидроксид калия. Конструкция NiCd аккумулятора собрана из электродных пластин с разделителями между ними. Батареи NiCd выпускаются двух типов. Первая форма имеет погруженные электроды с жидким электролитом, а вторая форма - герметичные батареи.

Зарядка NiCd аккумуляторов возможна несколькими способами. Аккумуляторы заряжаются постоянным током, и независимо от скорости зарядки необходимо подавать больше энергии, чем фактическая емкость аккумуляторов, из-за потерь во время зарядки. Также возможна зарядка аккумуляторов на скорости в десять раз меньшей чем ёмкость в течение 14-16 часов или в 4-6 раз большей в течение примерно 15 минут. Никель-кадмиевые батареи могут страдать от эффекта памяти. Эффект памяти — это запоминание состояния заряда аккумулятора. Если никель-кадмиевая батарея заряжается или разряжается до одного и того же состояния сто раз, то в этих точках могут произойти внезапные падения напряжения.

##### Топливный элемент

Топливный элемент — это устройство, которое преобразует химическую энергию топлива и окислителя непосредственно в электрическую энергию. Топливные элементы — это гальванические элементы, которые состоят из двух электродов, разделенных мембраной или электролитом. К отрицательному электроду подается топливо, а к положительному электроду - окислитель. Электроды топливных элементов каталитически и реактивно стабильны. Материал электродов - обычно металлы или углеродные нанотрубки. Электроды могут быть покрыты катализатором для повышения эффективности. Электролит в топливных элементах может быть изготовлен из кислот, щелочей или сжатого газа. Тип топливного элемента определяется в зависимости от используемого электролита, топлива или электродных катализаторов. Наиболее распространенными топливными элементами являются водородные с гидроксидом калия (КОН) в качестве электролита.

Топливо в топливных элементах во время реакции разделяется на положительно заряженные ионы и отрицательно заряженные электроны. Только положительные ионы могут проходить через, а отрицательные электроны проходят через выходные клеммы к нагрузке в виде электрического тока. Топливные элементы непрерывно вырабатывают постоянный ток, пока топливо или окислитель не будут отключены от элемента.

#### Аккумуляторы

##### Свинцово-кислотные

Свинцово-кислотные батареи - самые старые и одни из наиболее широко используемых аккумуляторных батарей. Они состоят из пластин (электродов), сепараторов и электролита. Из-за лучших механических характеристик материал отрицательного электрода состоит из свинца и сурьмы. Положительный электрод же изготовлен из оксида свинца. Пластины выполнены в виде прямоугольных сеток. Пространство между сетками заполнено электролитом, состоящим из 33-35% разбавленной серной кислоты. Между положительной и отрицательной пластинами расположены разделители, предотвращающие короткое замыкание. Сепараторы предотвращают движение ионов и увеличивают сопротивление ячеек. Обычно они изготавливаются из дерева, резины, стекла, целлюлозы, ПВХ или полиэтиленового пластика.

Свинцово-кислотные батареи можно заряжать быстро или медленно. Когда аккумулятор заряжается быстро, он не может быть заряжен до полной емкости. В этом случае заряжается только электролит между электродами, но не весь активный материал, поскольку скорость его заряда меньше.

Свинцово-кислотные батареи в основном используются в автомобилях и там, где нет проблем с небольшой удельной энергией и плотностью энергии батареи. Также свинцово-кислотные батареи используются как тяговые батареи, используемые в аккумуляторных электромобилях или на подводных лодках, как часть дизель-электрической системы.

##### Литий-ионные

Литий-ионные батареи — это аккумуляторные батареи. Материалом положительного электрода может быть оксид лития-кобальта, фосфат лития-железа или оксид литий-марганца. Отрицательный электрод сделан из углерода. 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.

Когда литий-ионные батареи заряжены, внешний источник имеет более высокое напряжение и такую же полярность, что и батарея. Время зарядки зависит от емкости аккумулятора и мощности зарядки.

##### Проточные батареи

Проточные батареи представляют собой перезаряжаемые топливные элементы с внешними баками для электролитов. Есть два типа электролита: положительно заряженный и отрицательно заряженный. Электролит перекачивается из резервуаров в реакционную ячейку. В ячейке есть мембрана, разделяющая электролиты. Электрическая энергия хранится в электрохимическом потенциале различных степеней окисления солей, растворенных в электролите. Ионы между электролитами обмениваются через мембрану, а свободные электроны в электролите улавливаются коллектором, генерирующим электрический ток. Таким образом, элементы преобразуют химическую энергию электролитов непосредственно в электричество, поэтому проточные батареи имеют высокий КПД.

Количество циклов теоретически безгранично, так как электролиты в баках разделены и в любой момент можно пополнить электролит. В технической документации проточных батарей обычно указывается срок службы в тысячи циклов в зависимости от типа проточных батарей. Например, срок службы ванадиевых окислительно-восстановительных батарей составляет более 12 000 циклов. Большими преимуществами проточных батарей являются быстрый отклик и возможность разряда до 100% глубины без воздействия на электролиты и срок службы батарей.[4]

### 1.3 Направление развития и роль электродных материалов.

К настоящему времени проведен значительный объем исследований аккумуляторных батарей как для дальнейших фундаментальных исследований, так и для практического применения. Интенсивные усилия были направлены на разработку различных методов улучшения характеристик аккумуляторов с помощью нанотехнологий. Эти методы в основном сосредоточены на инженерии поверхности, достигаемой за счет уменьшения размеров частиц, проектирования фасок и конструкций (например, сложных многоуровневых структур). Поскольку фосфат лития-железа LiFePO4 имеет низкую электронную проводимость и одномерный [010] канал диффузии, необходимо знать как его размер, так и ориентацию. Эта архитектура продемонстрировала впечатляющие возможности скорости и отличную стабильность при работе в электровелосипедах. Кроме того, были разработаны различные наноструктурированные композиты на основе углерода, которые продемонстрировали выдающиеся электрохимические свойства за счет улучшения электронной проводимости и высокой механической стабильности. По сравнению с коммерческим графитом, кремний привлек значительное внимание как потенциальный анодный материал из-за его относительно высоких распространённости и теоретической удельной емкости (∼4 200 мАч г-1). Однако некоторые проблемы, такие как большое изменение объема и нестабильность твердого электролита во время процессов заряда / разряда, ограничивают его дальнейшее применение. Для решения этих научных проблем были спроектированы и сконструированы: массив кремниевых нанопроволок, самовосстанавливающиеся кремниевые микрочастицы, композиты кремния / графита, которые эффективно улучшили электрохимические характеристики. Эти основанные на нанотехнологиях подходы к разработке и производству функциональных электродных материалов наделяют батареи высокой плотностью энергии / мощности и возможностью продлить жизненный цикл. К сожалению, полая внутренняя часть и хрупкая архитектура приводят к низкой плотности упаковки и высокой стоимости подготовки, что ограничивает их практическое применение.

По-прежнему существует множество проблем для достижения больших успехов в области разработки высокопроизводительных батарей для крупномасштабных приложений. По сравнению с конструкциями, основанными на нанотехнологиях, внутренние фазовые структуры электродных материалов играют более важную роль в повышении производительности батареи и понимании химии реакции батареи. Очевидно, что электрохимические свойства этих электродных материалов (например, напряжение, емкость, скоростные характеристики, стабильность при циклическом воздействии и т. д.) Сильно зависят от корреляции между химией и структурой основы, механизмами диффузии ионов и фазовыми превращениями.[5]

### 1.4 Литий-марганцевая шпинель (). Основные характеристики материала

Среди катодных материалов шпинель получил широкое внимание для крупномасштабного применения из-за большого количества, нетоксичности, хорошей термической стабильности, высокой безопасности, низкой стоимости и высокому естественному содержанию марганца. является отличным кандидатом в качестве катодного материала вторичных литиевых батарей. Теоретическая мощность конкурентоспособна с существующими материалами. Однако имеет некоторые проблемы с материалом, которые приводят к резкому снижению емкости при длительных электрохимических циклах при повышенной температуре из-за растворения марганца.

Решением проблемы уменьшения емкости при комнатной температуре является замещение катионов. Твердые растворы, в которых одновалентные, двухвалентные или трехвалентные катионы замещают катион марганца, увеличивают среднюю степень окисления марганца. Это приводит к уменьшению нестабильного марганца 3+ катионы и материал, менее подверженный реакции диспропорционирования. Замещение алюминием, например, также уменьшает параметр ячейки исходного материала; важный фактор для хорошего функционирования шпинельного электрода. Также легирование алюминием улучшает слоистые 2D катодные материалы. Анионное легирование — это еще один способ улучшения материала шпинели марганца. При немного повышенных температурах уменьшение емкости электродов из марганцевой шпинели возрастает. Это проблема, которую необходимо решить, поскольку приложения для литий-ионных аккумуляторов содержат электронные схемы, выделяющие тепло, например сотовые телефоны и ноутбуки.

Трудности, связанные с литий-марганцевой шпинелью при повышеных температурах, могут быть связаны с присутствием в электролите фторводородных кислот, которые вызывают растворение значительного количества марганца. Площадь поверхности материала может быть напрямую связана с уменьшением емкости, поскольку увеличенная площадь поверхности также увеличивает площадь контакта электролита и, следовательно, воздействие фторводорода на материал. Площадь поверхности также важна для получения хорошей скорости прохождения мелких зерен. т.е. большая площадь поверхности будет способствовать более быстрому литиированию / делитированию.[6]

аккумуляторы обладают средней удельной энергоемкостью, но могут быть разряжены большими токами. Кроме того, обладают большим ресурсом – до 1000 циклов. 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. Часто применяются в легком электротранспорте.

В зависимости от структуры катодные материалы литий-ионных аккумуляторов подразделяются на три группы: слоистые соединения LiMO2 (M = Co, Ni, Mn и т. Д.), соединения шпинели LiM2O4 (M = Mn и т. Д.) и соединения оливина LiMPO4. (M = Fe, Mn, Ni, Co и т. Д.). Катодные материалы со структурой шпинели, такие как LiMn2O4, демонстрирующие постоянное рабочее напряжение 3,95–4,1 В при теоретической емкости 148 мАч / г, были разработаны в качестве возможной альтернативы LiCoO2 для повышения безопасности аккумуляторов. Большинство катодных материалов часто подвергаются воздействию напряжений выше 4,2 В относительно Li / Li +, то есть в области, где происходит окисление электролита. Основная проблема при использовании этих электродов — это значительное окислительное разложение электролитов на поверхности электродов, которое вызывает большие потери емкости и плохую циклическую способность.[7]

## 2. Постановка задачи работы

Целью данной работы является исследование структуры LMO синтезированного вещества.

В связи с выбранной целью были поставлены следующие задачи исследования:

* Исследовать структуру LMO методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС);
* Отработать методику серийных измерений спектров КРС;
* Отработать методику измерений спектров КРС от отдельных частиц.

## 3. Методика эксперимента

### 3.1 Подготовка к эксперименту

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).

Полировка производилась для каждой пластинки разными методами. Какие-то пластинки были полированы только оцинкованной иглой или пастой ГОИ, какие-то были полированы сначала иглой, затем пастой и наоборот, третьи были полированы по несколько раз и тем и другим средством. Финальным вариантом для исследования была выбрана пластинка, которая полировалась сначала пастой ГОИ чтобы убрать несовершенства шлифовки мелкозернистой наждачной бумагой, затем грубая обработка оцинкованной иглой, для придания задатков зеркального эффекта, после чего опять пастой ГОИ, чтобы убрать несовершенства грубой полировки иглой, и финалом стала лёгкая полировка оцинкованной иглой, для окончательного придания эффекта зеркала пластинке.

Завершающим этапом стало нанесение на пластинки разметок и нумерации. Для этого использовался

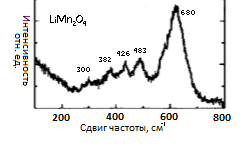
### 3.2 Конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния

Конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния (КМКР) 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.



*Рисунок 1 – Изображение спектра рассеянного света  
литий-марганцевой шпинели.[8]*

Спектром КР называют зависимость интенсивности рассеянного света от частоты. В некоторых случаях частоту, при построении спектра, заменяют длиной волны или волновым числом . Удобно строить спектр от сдвига частоты – разности частот падающего и рассеянного света, в этом случае рэлеевскому рассеянию соответствует .

## 4. Аттестация LMO методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

# СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ