

Улсын бүртгэлийн дугаар

.....

Аравтын бүрэн
ангиллын код

Нууцын зэрэглэл: А

Төслийн ажлыг хэрэгжүүлэх
гэрээний дугаар: ШуСс - 2018/12

ШИНЖЛЭХ УХААНЫ АКАДЕМИ
ФИЗИК, ТЕХНОЛОГИЙН ХҮРЭЭЛЭН

ГРАФЕНД СУУРИЛСАН ШИНЭ МАТЕРИАЛЫН СУДАЛГАА

Суурь судалгааны төслийн тайлан
2018 – 2020

| | |
|----------------------------|--|
| Төслийн удирдагч: | Г.Сэвжидсүрэн, Доктор (PhD) |
| Санхүүжүүлэгч байгууллага: | Шинжлэх ухаан, технологийн сан |
| Захиалагч байгууллага: | Боловсрол, Шинжлэх ухааны яам |
| Тайлан өмчлөгч: | ШУА –ийн Физик Технологийн Хүрээлэн, Энхтайваны өргөн чөлөө - 54Б, Улаанбаатар 13330, Монгол Улс Утас: 458397, 99787753 Э хаяг: <i>sevjidsureng.mas.ac.mn</i> <i>gsevjee@yahoo.com</i> |

Улаанбаатар
2020

ТӨСЛИЙН ГҮЙЦЭТГЭГЧИД:

1. Галсангийн Сэвжидсүрэн
ШУА-ийн ФТХ-ийн Материал Судлалын Салбарын эрхлэгч, ЭШАА, Доктор (PhD)
2. Пагважавын Алтанцог
ШУА-ийн, ФТХ-ийн Захирал, ЭШТэрА, Доктор (PhD)
3. Энхнарангийн Уянга
ШУА-ийн ФТХ -ийн Материал Судлалын Салбар, Аналитик лабораторийн эрхлэгч, ЭШДэдА, Доктор (PhD)
4. Эрдэнээгийн Нямдаваа
ШУА-ийн ФТХ-ийн Материал Судлалын Салбар, ЭШДэдА, Доктор (PhD)
5. Лхагважавын Сарантуяа
ШУА-ийн ФТХ-ийн Материал Судлалын Салбар, ЭШДэдА, Доктор (PhD)
6. Батсүрэнгийн Бумаа
ШУА-ийн ФТХ-ийн Материал Судлалын салбарын ЭШДэдА, Докторант
7. Адьяагийн Мөнхбаатар
ШУА-ийн ФТХ-ийн Материал Судлалын салбарын ЭШДэдА, Магистрант
8. Бүрэнтогтохын Болормаа
ШУА-ийн ФТХ-ийн Материал Судлалын салбарын ЭШДэдА, Магистрант
9. Пүрвээгийн Нарантуяа
ШУА-ийн ФТХ-ийн Материал Судлалын салбарын ЭШТуА
10. Төмөрбаатарын Төмөрхуяг
ШУА-ийн ФТХ-ийн Материал Судлалын салбарын ЭШТуА

ХАВСРАН ГҮЙЦЭТГЭГЧИД:

1. Шагдарын Чадраабал
ШУА-ийн ФТХ-ийн Материал Судлалын Салбар, Гэрээт ажилтан, Доктор (PhD)
2. Жавын Даваасамбуу
МУИС-ийн Лазерын судалгааны төвийн захирал, доктор (ScD), профессор
3. Алексейн Ариунбаясгалан
ШУА-ийн ФТХ-ийн Гэрээт ажилтан, БНХАУ-ын Хөх хотын Өвөрмонголын Их Сургуулийн Физикийн Тэнхимийн докторант

**ХАМТРАН АЖИЛЛАСАН ГАДААД, ДОТООДЫН ИХ ДЭЭД СУРГУУЛЬ,
ЛАБОРАТОРИУД:**

- МУИС-ийн ШУС-ийн Байгалийн Ухааны Сургууль;
- ШУТИС-ийн ШУС-ийн Материал судлалын сургууль;
- ОХУ-ын Дубнагийн Цөмийн Шинжилгээний Нэгдсэн Институт;
- БНХАУ-ын Цинхуа Их Сургуулийн Химийн сургууль;
- Тайваний Цинхуа Үндэсний Их Сургууль;
- БНХАУ-ын ӨМӨЗО-ны Багшийн Их Сургуулийн Физикийн тэнхим
- БНХАУ-ын ӨМӨЗО-ны Өвөр монголын Их Сургуулийн Физикийн тэнхим
- БНСУ-ын Инчоны Их сургууль

РЕФЕРАТ

Энэхүү суурь судалгааны төслийн хүрээнд Li -ионы батарейд ашиглах графенжүүлсэн электродын (LiFePO₄-GNF; Li₄Ti₅O₁₂-GNF) материал гарган авах, мөн нам температурын түлшний элементэд зориулсан графенд суурилсан катализатор (Pani/ CNF; Pt-Pani/GNF) гарган авч тэдгээрийн бүтэц, шинж чанарын судалгааг явуулах зорилгыг тавин, дараах үр дүнд хүрэв. Үүнд:

Шпинел Li₄Ti₅O₁₂ -ыг графенаар хольцлоход:

- Цэвэр Li₄Ti₅O₁₂ дээжийн хувийн гадаргуугийн талбай нь 4.56 м²/гр байсан ба хольцолсон графены агуулгаас хамаарч хувийн гадаргуугийн талбай 13.67 м²/гр болж өссөн. Энэ нь цахилгаан химийн хагас элементийн багтаамжийн үзүүлэлт (139.5 ... 153.9 мАц/гр) нэмэгдэх шалтгаан болж байв.
- Гарган авсан анодын хагас элементийн хүчдэлийн утгууд 1.4-1.5В байв. Li₄Ti₅O₁₂-ын жингийн 8%-д графенаар хольцолсон анодын хүчдэл хамгийн их буюу 1.57В байлаа. Түүнчлэн цахилгаан химийн урвалын үед анод болон катод дээрх хүчдэлийн утгын зөрүү харьцангуй бага (162-217 мВ) байгаа нь электродын туйлшрал бага байгааг харуулж байна.
- Li₄Ti₅O₁₂ анодыг ашиглан угсарсан цахилгаан химийн хагас элементийн гүйдлийн утгыг 0.01С-ээс 5С хүртэл ихэсгэхэд багтаамжийн алдагдал 15.32% байлаа. Харин графен (жингийн 4%)-аар хольцолсон анодын хагас элементийн багтаамжийн алдагдал дунджаар 8.74% болж багтаамжийн алдагдал ойролцоогоор 2 дахин буурч байв.
- Нягтын функциональ онолын тооцооны үр дүнгээс цэнэг алдах төлөв буюу Li₄Ti₅O₁₂ нь тусгаарлагч, цэнэглэгдэх төлөв буюу Li₇Ti₅O₁₂ нь металл шинж чанартай болохыг тогтоов. Энэхүү онолын тооцоогоор хориотой бүсийн өргөн 3.54эВ байгаа нь туршлагын утга (3.58 эВ)-тай ойролцоо байна.
- Төлөвийн нягтын тооцооны дүнгээс харахад Ферми энергийн мужид шинэ төлөв үүссэн байна. Эдгээр шинэ төлөвүүд нь дан үет графен болон O-2p, Ti-3d орбиталын төлөвийн нягттай харгалзаж байна. Li₄Ti₅O₁₂ (001)/G нэгдлийн хувьд онолын тооцоогоор хориотой бүсийн өргөн 0 eV гарсан нь металл шинж чанартай болохыг харуулж байна.
- Хольцлохоос өмнө дан үет графены C-C атомуудын хоорондын зай нь 1.418 Å байсан бол Li₄Ti₅O₁₂ (111)/G кристалл бүтцийг байгуулахад C-C атом хоорондын зай нь 1.419 Å байв. Үүнээс харахад торын параметрт үүсэх зөрүү маш бага буюу 0.14 Å (~1.4%) байна. Энэ онолын загварчлал нь Li₄Ti₅O₁₂(111) болон дан үет графены торын параметрын өөрчлөлт хамгийн бага, гажилт бараг үүсэхгүй болохыг харуулж байна.

- Туршилт тавилгүйгээр $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ нэгдлийг шилжилтийн металлууд (Cr, Fe, Mn, Nb)-аар хольцлон төлөвийн нягтыг тооцоход $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ нэгдлийн хориотой бүсийн өргөн багасч байв. Энд хром (Cr)-оор хольцлох үеийн цахилгаан дамжуулал бусад металлуудаас өндөр байв.

Гарган авсан анодын материал $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ болон $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{G}$ нь ажиллах хугацаа урттай, тогтвортой бүтэцтэй, аюулгүй байгаа нь практикт нэвтэрсэн батарейн анодын материалтай өрсөлдөхүйц материал гэж үзлээ.

Полианилиныг графены оксидоор хольцлоход:

- Полианилиныг графены оксидоор (жингийн 1, 3, 6 10 %) хольцлоход графены оксидын хуудсан үе хооронд полианилин нэвчин орж суусан нь полианилины бөөмнөрөл багасч, каталитик шинж чанар сайжрах нөхцөлийг бүрдүүлж байна.
- Гарган авсан композит нэгдэлд полианилин болон графены оксидын молекулууд нь цахилгаан таталцлын хүчээр, эсвэл химийн π - π давхар холбоо, устөрөгчийн холбоогоор холбогдож илүү сийрэг, сүвэрхэг бүтэц, гадаргууг үүсгэжээ.
- Электродын гүйдэл, хүчдэлийн хамаарлын CV анализаас PANi/GO дээжүүдийн исэлдэн ангижрах процессын үед хүчдэл тогтмол байхад гүйдэл тасралтгүй өсөж байгаа нь графены оксидоор хольцлоход цахилгаан химийн идэвх сайжирч байна.
- Цэнэглэгдэх/цэнэгээ алдах анализ болон импедансийн хэмжилтийн үр дүнгээс харахад хувийн цахилгаан багтаамж 27 Ф/г-аас 355 Ф/г, налалтын өнцөг 38°-аас 75° хүртэл өсөв.
- Графенаар хольцолсон полианилины цагаан алтан катализаторын (Pt/Pani/GO) хувьд идэвхт гадаргуугийн талбай 12 м²/г-аас 52 м²/г хүртэл ихсэж хориотой бүсийн өргөн 3.26-аас 2.82 эВ болж багассан.

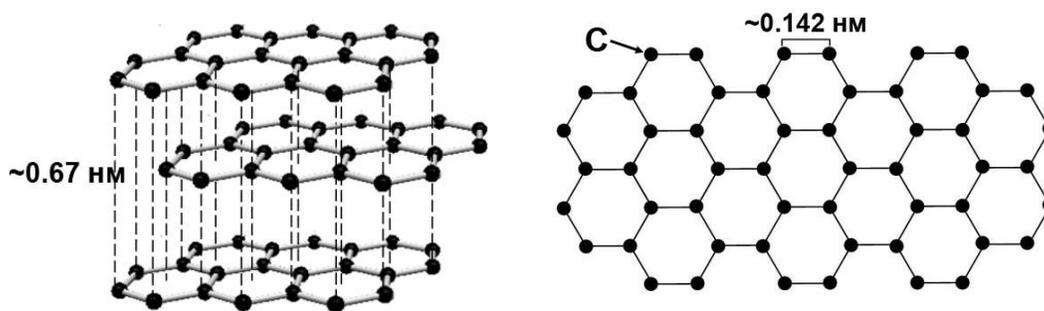
Энэ ажлын үр дүнгээс полианилиныг графены оксидоор хольцлоход цахилгаан химийн шинж чанар сайжирч, улмаар түлшний элементийн катализатор, конденсаторын электродод ашиглах бүрэн боломжтойг харуулав.

Түлхүүр үг: литийн титанат; полианилин; нано-файбэр; нано-партикл; хольцлох; электродын материал; стиххиометрийн харьцаа;

ОРШИЛ

Сүүлийн жилүүдэд өвөрмөц бүтэц бүхий нано хэмжээст шинэ материалууд нээгдэн хатуу биеийн физикийн суурь ойлголтууд өргөжсөөр байна. Ялангуяа нано хэмжээст (10-100 нм) материалд илрэх өвөрмөц эффектийн судалгаа эрчимтэй явагдаж, ийм төрлийн материалын шинж чанарт тулгуурласан дэвшилтэт шинэ технологи, шинэ материал үйлдвэрлэл, практикт өргөн нэвтэрч байна. Орчин үед бидний амьдралд өргөн нэвтэрч байгаа “ухаалаг” - төхөөрөмжүүдийн хүчин чадал ихсэн, нэг дор олон үйлдэл гүйцэтгэж, цахилгаан эрчим хүчний зарцуулалт багатай, ашиглалтын хугацаа урт, элэгдэл бага байгаа нь дан нүүрстөрөгчийн атомаас бүтсэн идэвхжүүлсэн нүүрстөрөгч (activated carbon), нүүрстөрөгчийн хөө (carbon black), нүүрстөрөгчийн нано гуурсууд (carbon nano tubes), нүүрстөрөгчийн бөмбөг (fulleren), хоёр хэмжээст нүүрстөрөгчид (graphene) зэрэг хувийн гадаргуу ихтэй, өндөр цахилгаан дамжуулах чанартай, зэврэлтэнд тэсвэртэй, тогтвортой бүтэц өгдөг, соронзон шинж чанар өндөр зэргээр физик-химийн онцгой шинж чанар бүхий нүүрстөрөгчит материалууд гарч ирсэнтэй холбоотой юм. Эдгээр нано нүүрстөрөгчдөөр материалыг бүрэх, хучих, бусад нэгдэлд хольцлох замаар шинэ шинж чанар бүхий материал гарган авч, түүнд тулгуурласан цахилгаан орон үүсгэх төхөөрөмжүүд, цахилгаан соронзон долгионоос хамгаалах хэрэгсэл, бүх төрлийн хөргөлтийн материал, дахин цэнэглэгддэг батарей, түлшний элемент, нарны зай, маш жижиг хэмжээ бүхий транзисторууд, электроникийн төхөөрөмжүүд, супер компьютерийн эд анги болон нано-материалын үйлдвэрлэлийг явуулж байна.

2010 онд Физикийн Нобелийн шагнал авсан нүүрстөрөгчийн атомаас бүрдсэн графен хэмээх 2 хэмжээст материал өндөр технологийн хувьсгалыг дахин хийсээр байна. Графит буюу бал чулуу нь нүүрстөрөгчийн нэгэн талст дүрс хувирал ба байгаль дээр эрдэс байдлаараа тархсан хагас металл юм. Графит нь хэвийн нөхцөл дэх нүүрстөрөгчийн хамгийн тогтвортой дүрс хувирал юм. Графит нь хавтгай, үелсэн давхраат бүтэцтэй. Тусгаар нэг хоёр хэмжээст давхрааг графен гэж нэрлэдэг [1]. Графенд нүүрстөрөгчийн атомууд хоорондоо маш хүчтэй торолсон бүтэц үүсгэн байрласан ба тор дахь нүүрстөрөгчийн атомуудын хоорондох зай 0.142 нм, харин давхраа хоорондын зай нь 0.335 нм байдаг (Зураг 1). Тор дахь нүүрстөрөгчийн атомууд sp^2 эрлийзжилт бүхий ковалент холбоогоор, харин давхраанууд хоорондоо Ван дер Ваальсын сул хүчээр холбогддог.



Зураг 1. Графены (үелсэн болон хавтгай) бүтцийн зураг

Графен нь хоёр хэмжээст (2D) материал цахилгаан болон дулаан дамжуулал маш өндөртэй, зарим төрлийн химийн элементтэй бараг адил хөнгөн, уян харимхай шинж чанар маш өндөртэй зэрэг шинж чанартай юм. Мөн байгальд ээлтэй, тогтвортой, маш олон янзын хэрэглээнд ашиглах боломжтой.

“Графенд суурилсан шинэ материалын судалгаа” суурь судалгааны төслийн хүрээнд шинел бүтэц бүхий $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ыг химийн синтезийн энгийн арга болох гидротермийн урвалын аргыг ашиглан графенаар хольцлох; химийн синтезийн үе хоорондын полимержих аргаар дамжуулагч органик нэгдэл болох полианилиныг графены оксидоор жингийн 1–10% байхаар хольцлон гарган авсан PANi/GO композит нэгдлийн цахилгаан химийн шинж чанарыг судлав. Гарган авсан нунтаг дээжүүдийн бүтэц шинж чанарыг рентген туяаны дифракцийн арга (XRD), нил улаан туяаны шингээлтийн спектроскоп (FTIR)-ийн арга, Раман спектроскоп, сканнинг электрон микроскоп (SEM), трансмишн электрон микроскоп (TEM) болон цахилгаан химийн аргуудыг ашиглан судалж, графенаар хольцолсон нунтаг анодын материалыг ашиглан батарейн хагас элемент угсрах ажлуудыг хийж гүйцэтгэсэн.

Энэхүү тайлан 5 бүлэгтэй бөгөөд ШУТ-ийн төсөл хэрэгжүүлэх, санхүүжүүлэх 2018 оны 04 сарын 19-ны өдрийн ШуСс_2018/12 тоот гэрээний 1-р хавсралтад заагдсан “Төслийн үр дүнгийн даалгавар”-т тусгасан ажлын дагуу бичигдсэн болно.

“Графенд суурилсан шинэ материалын судалгаа” нэртэй суурь судалгааны төсөл хэрэгжүүлэх, санхүүжүүлэх 2018 оны 4 дугаар сарын 18-ны өдрийн ШУБ-2018/12 дугаар гэрээний 1 дүгээр хавсралт

ТӨСЛИЙН ҮР ДҮНГИЙН ДААЛГАВАР

/Техникийн даалгавар/

Үр дүн хүлээлгэн өгөх хугацааг тодорхой тавьж өгөх

| № | Тослоор бий болох үр дүн | Тоо хэмжээ | Үр дүнгийн үзүүлэлт | Үр дүнг хүлээлгэн өгөх хугацаа (он, сар) |
|---|---|----------------|--|--|
| 1 | Li-ионы батарейд болон flow redox батарейд ашиглах графенжүүлсэн электродын /LiFePO ₄ -GNF (катод); Li ₂ Ti ₅ O ₁₂ – GNF(анод) / материал гарган авах | 2 төрлийн дээж | Электродын нунтаг дээжүүд бэлэн болно | 2018 оны 9-12 сар, 2019 оны 1-3 сард |
| 2 | Нам температурын түлшний элементэд зориулсан графенд суурилсан катализатор (Pt-GNF) гарган авах | 1 төрлийн дээж | Электродын нунтаг дээжүүд бэлэн болно. | 2018 оны 9-12 сар, 2019 оны 1-3 сард |
| 3 | Гарган авсан электродын материалын торын динамик шинж чанар, кристалл бүтцийн фазын хувирлыг синхротрон цацрагийн, нейтроны дифрактометр болон Раман сарнилын аргаар судлах | 1 | ЭШӨ | 2020 оны 1-12 сар |
| 4 | Электродын материалын цахилгаан химийн үзүүлэлтүүдийг тогтоох | 1 | ЭШӨ | 2020 оны 1-12 сар |
| 5 | Li-батарейн материал дахь динамик процессыг онолоор тооцон, туршилагаар (синхротрон цацраг болон нейтроны сарнилын тусламжтай) тогтоож, анод, катод-оор литийн ионы загвар батарейг гаргах | 2 | Зоосон батарей гаргана. Мэргэжлийн сэтгүүлд огүүлэл -2 | 2020 оны 1-12 сар |
| 6 | Эцсийн тайлан боловсруулах, хүлээлгэн өгөх | 1 | тайлан | 2018.12 сард багтаана. |

Захиалагчийг төлөөлж:

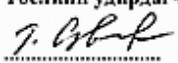
 Д.Отгэрэл
 БСШУСЯ-ийн ШУТБГ-ийн дарга
 УХА0148
 1116126429 9116621

Санхүүжүүлэгчийг төлөөлж:

 Д.Энхжаргал
 ШУТСангийн Захирал

Гүйцэтгэгчийг төлөөлж:

 Ц.Баатар
 ШУА-ийн ФТХ-ийн Захирлын үүрэг гүйцэтгэгч

Төслийн удирдагч:


Г.Сэвжидсүрэн
 ШУА-ийн ФТХ-ийн Салбарын эрхлэгч

Төслийн үр дүнгийн даалгавар 1. Li - ионы батарейд болон flow redox батарейд ашиглах графенжүүлсэн электродын /LiFePO₄-GNF (катод); Li₄Ti₅O₁₂ – GNF(анод)/материал гарган авах

БҮЛЭГ I. ГРАФЕНААР ХОЛЬЦОЛСОН АНОД - ЛИТИЙН ТИТАНАТ (Li₄Ti₅O₁₂); КАТОД - ОЛИВИН ЛИТИ ТӨМРИЙН ФОСФАТ (LiFePO₄)-ЫН ХИМИЙН СИНТЕЗ

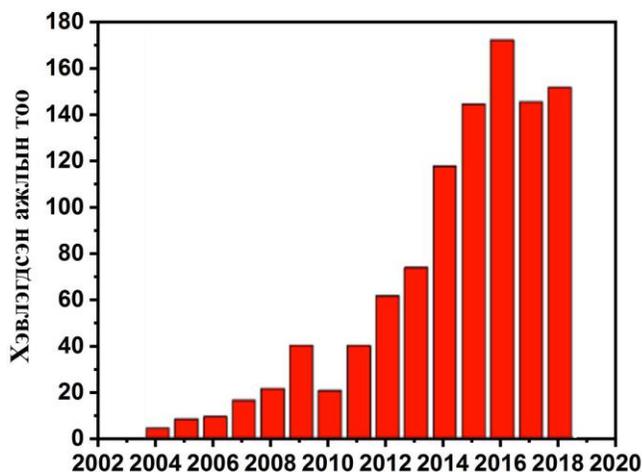
1.1. Анодын материал: Литийн титанат Li₄Ti₅O₁₂

Одоогоор литийн ионы батарейн үйлдвэрлэлд хамгийн өргөн хэрэглэж байгаа графит - анодын онолын багтаамж нь нь 372 мАц/гр бөгөөд литийн ионууд (Li⁺) нь үе хооронд шилжин суух үед эзлэхүүний өөрчлөлт 10% хүртэл байдаг. Сүүлийн үед өндөр багтаамжтай анодын материалууд илүү сонирхол татаж, *Besenhard* нар цахиур суурьтай литижүүлсэн композит материалууд болох 4212 мАц/гр онолын багтаамж бүхий Li_{4.4}Si болон 3600 мАц/гр онолын багтаамж бүхий Li_{3.75}Si зэргийг тасалгааны температурт гарган авсан байдаг [2-4]. Ийм композит нэгдлүүд нь литийн ион нэвчих чадвар сайтай, өндөр багтаамжтай боловч эзлэхүүний өөрчлөлт 400% хүртэл байдаг. Түүнчлэн механик гэмтэл, элэгдэлд өртөмтгий сул талтай. Эзлэхүүний өөрчлөлт их байх нь фазын шилжилтийн шалтгаан болох бөгөөд улмаар цахилгаан дамжуулах чанарыг бууруулдаг. Мөн электроны болон Омын эсэргүүцлийг ихэсгэдэг. Ийм учраас графит-анодыг орлохуйц өндөр багтаамж бүхий материалуудын судалгаа хөгжүүлэлт (R&D-ийн олон ажлууд хийгдэж байна.

Бид өмнөх 3 жилд хэрэгжүүлсэн төслийн хүрээнд Li₄Ti₅O₁₂-ыг гарган авч, бүтэц, шинж чанарын онолын болон туршилтын судалгааг явуулж, Li₄Ti₅O₁₂ нь литийн ионы батарейн анодын өрсөлдөхүйц материал болохыг харуулсан үр дүнгүүдийг гарган авч, хэвлүүлсэн болно [5]. Ер нь литийн титанат (Li₄Ti₅O₁₂)-ыг литийн ионы батарейн анодоор хэрэглэх, улмаар батарейн үйлдвэрлэлд нэвтрүүлэх судалгааны ажлууд сүүлийн жилүүдэд маш далайцтай хийгдсэн юм. Үүнийг зураг 1.1-т үзүүлсэн *Web of Science* сэтгүүлийн санд орсон Li₄Ti₅O₁₂ нэгдлийг судалгааны үр дүнгээр хэвлэгдсэн бүтээлүүдээс харж болно. Зөвхөн 2014 онд гэхэд литийн титанат (Li₄Ti₅O₁₂)-ын судалгааны 160 гаруй өгүүлэл хэвлэгдсэн байдаг.

2013 онд литийн титанат (Li₄Ti₅O₁₂) нь батарейн зах зээлийн зөвхөн 1%-ийг эзэлж байсан ч *Altairnano*, *Mircovast*, *Soft batteries* болон *Toshiba* зэрэг томоохон компаниуд өндөр чадлын хэрэглээ болох цахилгаан автомашин, үйлдвэрлэлийн тоног төхөөрөмжүүдийн цахилгаан энергийн эх үүсвэрүүд, том чадлын суурин энерги

хуримтлуулах системд зориулан үйлдвэрлэсэн батарейн анодоор ашиглаж эхэлснээр [6-9] батарейн зах зээлд түрэн орж ирсэн гэж үздэг.



Зураг 1.1. Web of Science сан дахь сэтгүүлд хэвлэгдсэн $Li_4Ti_5O_{12}$ -ын судалгааны бүтээлүүдийн тоо

Анодын материалуудаас литийн титанат ($Li_4Ti_5O_{12}$) нь бүтцийн тогтворжилт өндөртэй, олон цикл явагдахад торын параметрт бараг өөрчлөлт гардаггүй [10] бөгөөд онолын багтаамж 175 мАц/гр; эзлэхүүний тэлэлт 0.1% байдаг. Өөрөөр хэлбэл, нэгж эзлэхүүний өөрчлөлтөд хамаарагдах хуримтлагдсан энергийн хэмжээгээр нь тооцоход анодын материалуудаас хамгийн өндөр онолын багтаамжтай нь литийн титанат ($Li_4Ti_5O_{12}$) юм. Хүснэгт 1.1-т анодын материалуудын шинж чанар, үзүүлэлтүүдийг харьцуулан авч үзэв.

Литийн титанат ($Li_4Ti_5O_{12}$) нэг давуу тал нь түүний ажиллах потенциалын хязгаарт гүйдэл цуглуулагч болох хөнгөн цагаан хальс тогтвортой байдаг тул зэс хальсыг ашигласнаас үнэ өртөгийн хувьд 66% бага байдаг [11]. Мөн ажиллах хүчдэлийн утга (1.55 В) нь байдаг тул ашиглаж буй органик электролит нь задардаггүй, иймд хатуу болон шингэн фазын шүргэлцэх гадаргууд нэмэлт давхарга үүсгэдэггүй. Үүнийг нь литийн ионы уусах болон идэвхжлийн энергийг тооцоолохдоо загвар болгон ашигладаг [12, 13].

Энэ нэгдэл нь ажлын цикл сайтай, цахилгаан химийн урвалын үеийн дулааны өөрчлөлтөд тогтвортой [14] боловч цахилгаан дамжуулал муутай ($<10^{-13}$ См/см) учраас чадлын гаралт багатайгаас үүдэн ионы шилжилт удаан явагддаг [15] бөгөөд гадаргуугийн кинетик муу [16] байдаг. Гаралтын чадлыг ихэсгэхийн тулд литийн титанат ($Li_4Ti_5O_{12}$)-ын бөөмийн хэмжээг багасгах [17], хольцлох [15,18,19], дамжуулагч нэгдэл агуулсан композит материал гарган авах [20, 21] гэх мэт олон янзын арга хэрэглэдэг. Эдгээр аргууд

нь өөр өөрийн давуу болон сул талтай. Жишээ нь олон төрлийн химийн синтезийн явуулах, синтез нэг бүрт тохирсон урвалын нөхцөлийг тогтоон сонгох зэрэг хугацаа их шаардсан, зарим нь олон үе шаттай зэрэг хүндрэлтэй талуудтай. Литийн титанат ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)-ыг хольцлох замаар гаралтын чадлыг нэмэгдүүлэх судалгааг онолын загварчлалаар судалсан байдаг.

Хүснэгт 1.1. Анодын материалуудын шинж чанар, үзүүлэлтүүдийг харьцуулсан байдал

| Анодын материалуудын тэмдэглэгээ | Бүтэц | Онолын багтаамж (мАц/гр) | Эзлэхүүний өөрчлөлт (%) | Нэгж эзлэхүүний өөрчлөлтөд хуримтлагдах энерги |
|--|--------------------|--------------------------|-------------------------|--|
| LTO/ ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) | Шпинел/интеркаляц | 175 | 0.1 | 1750 |
| C | Үелсэн/ интеркаляц | 372 | 9-14 | 31 |
| Ge | Кристалл/композит | 800-1300 | 400 | 2-3.25 |
| Si | Кристалл/ композит | 4200 | 300 | 14 |
| Sn | Кристалл/ композит | 660 | 250 | 2.64 |
| $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | Куб | 500-1200 | 100 | 5-12 |
| Co_3O_4 | Куб | 890 | 100 | 8.90 |

Нягтын функциональ онолд суурилсан *Ab initio* тооцоолол нь орчин үеийн материалуудыг загварчлахад тохиромжтой аргуудын нэг юм. Онолын загварчлал хийснээр синтез явуулахын өмнө системийн талаар чухал ойлголтуудыг олж авах, туршилтын ажлын алдааг багасгах, зарим туршилтын үр дүнг урьдчилан таамаглах, улмаар туршилтын үр дүнг сайжруулж, цаг хугацааг илүү хэмнэх боломжийг олгодог.

1.2. Шпинел $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ыг графенаар хольцлон гарган авах туршилт

Литийн ионы батарейн анодын материал шпинел $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ын цахилгаан дамжуулах шинж чанарыг сайжруулахын тулд өөрсдийн гарган авсан нунтаг дээжийг графенаар хольцлон, гидротермийн урвалын аргаар гарган авч бүтэц, шинж чанарыг судалсан юм. Гидротермийн урвалын арга нь харьцангуй нам температурын орчинд явагддаг бөгөөд графеныг бүтцийн хувьд эвдрэлгүй хольцолж болох аргуудын нэг юм.

Химийн синтезэд ашигласан урвалж: Литийн титанат ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), Графен оксид (GO), гидразин (N_2H_4), аммонийн гидроксид (NH_4OH), этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) болон метанол (CH_3OH);

Химийн синтез: Шпинел литийн титанат ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) -ыг хольцлохдоо графены агуулыг 2%, 4%, 6%, 8% байхаар сонгон авав. 100 мл нэрсэн усанд 0.5 мг/мл концентрацитайт графен оксид (GO)-ыг 30 минутын турш хэт авиагаар үйлчилнэ.

Графен оксид (GO)-ын жигд дисперсжсэн уусмалд литийн титанат ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)-аас тус бүр 4.9 гр, 2.4 гр, 1.56 гр, 1.15 гр-ыг нэмээд, 10 минутын турш соронзон хутгуураар 30 эрг/мин хурдтай хутгасан (зураг 1.2).



Зураг 1.2. Графен оксид болон $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ын холимог уусмал

Уусмалын рН-г 10 хүртэл аммонийн гидроксидыг нэмж, температурыг 90°C -д хүртэл халаана. Урвалын температур 90°C хүрэхэд этанол болон гидразиныг дуслар нэмнэ. Энд жингийн харьцаа $m_{\text{гидразин}} : m_{\text{графен оксид}} = 7:10$ байхаар тооцон авав. Урвалыг 90°C -д 2 цагийн турш явуулахад графен оксидын ангижран, хар өнгийн тунадас буюу графен үүсч байгааг илтгэнэ. Синтезийн реактор, үйл явцыг зураг 1.3-д харууллаа.



Зураг 1.3. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ нэгдлийг графенаар хольцлох синтез

Дээжийг тасалгааны температурт аажмаар хөргөж, вакуум шүүлтүүрээр шүүнэ. Шүүсэн дээжийг хатаах шүүгээнд 80°C -д 8 цагийн турш хатаана. Гарган авсан графенаар

хольцолсон литийн титанатын цайвар өнгийн нунтаг дээжийг нэгэн төрлийн болтол нунтаглана (Зураг 1.4).



Зураг 1.4. Графенаар хольцолсон $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ын нунтаг дээж

Энд графен оксидын функциональ бүлгүүдээс салган, ангижруулахад гидразин (N_2H_4)-ыг ашигласан бол харин аммонийн гидроксид (NH_4OH)-ыг үүсч буй графены цэнэгийн нягтыг нэмэгдүүлэх зорилгоор ашигласан. Этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)-ыг нэмсэн нь графены бөөмнөрч, агломераци үүсэхээс сэргийлнэ. Графеныг хойцлохдоо $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ын жингийн 2%, 4%, 6%, 8% байхаар туршилтыг явуулж, хольцын агууламжаараа ялгаатай 4 төрлийн дээж гарган авав.

1.3. Катодын материал: Лити-төмрийн фосфат LiFePO_4

Катодын материалуудаас хамгийн их судлагдсан буюу хэрэглээнд нэвтэрсэн катодын материал нь 3-D бүтэцтэй (LiMn_2O_4 ; LiFePO_4) буюу үелсэн бүтэцтэй (LiMO_2 , $\text{M}=\text{Co}$, Mn) нэгдлүүд юм. Одоо худалдаанд байгаа литийн ионы батарейн катодаар литийн кобальтат (LiCoO_2) болон лити-төмрийн фосфат (LiFePO_4) нэгдлүүдийг ашиглаж байна. Түгээмэл ашиглагддаг катодын материалын төрлүүдийг хүснэгт 1.2-г үзүүлэв. Литийн кобальтат (LiCoO_2) катодын хувьд түүхий эд нь хоруу чанар ихтэй, кобальт нь бусад шилжилтийн металлуудаас (Mn , Ni , Fe) харьцангуй үнэтэй, хэт цэнэглэвэл задрах зэрэг сул талтай. Иймд аюул багатай, үнэ хямд материалууд болох Ni , Mn , Fe агуулсан LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 ихээр судлан, зарим төрлийн батарейн үйлдвэрлэлд ашиглаж байна. Гэвч LiNiO_2 нь цахилгаан химийн урвалын үед бүтцийн өөрчлөлт өгдөг, дулааны хэт халалт үүсгэдэг сул талтай [22-24].

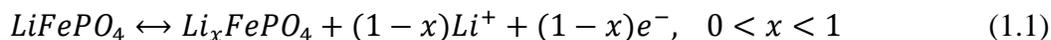
| Катодууд | Дундаж хүчдэл,(В) | Буцах муж | Багтаамж мАц/гр | Энергийн нягт, Втц/кг |
|--------------------------------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------------|
| Li_xCoO_2 | 4.0 | $0.5 < x < 1.0$ | 137 | 548 |
| Li_xNiO_2 | 3.8 | $0.5 < x < 1.0$ | 137 | 521 |
| $Li_xNi_{0.80}Co_{0.20}O_2$ | 3.9 | $0.4 < x < 1.0$ | 164 | 640 |
| $Li_xNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$ | 3.8 | $0.3 < x < 1.0$ | 200 | 760 |
| $Li_xMn_2O_4$ | 3.0 | $1.0 < x < 2.0$ | 143 | 428 |
| Li_xFePO_4 | 3.5 | $0.0 < x < 1.0$ | 170 | 595 |
| $Li_xV_2(PO_4)_3$ | 3.8 | $0.0 < x < 3.0$ | 175 | 665 |

Хүснэгт 1.2. Катодын материалуудын шинж чанар, үзүүлэлтүүд

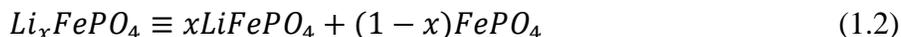
Харин шпинел бүтэцтэй $LiMn_2O_4$ аюулгүй, цэнэглэгдэх хурд өндөр, хямд үнэтэй учир хэрэглээнд илүү нэвтэрсэн.

Оливин төрлийн $LiFePO_4$ ($LiMPO_4$, $M=Fe, Mn, Co$) катод нь батарейд ашиглахад аюулгүй, хүрээлэн буй орчинд хоргүй, циклийн тоо олон буюу ашиглалтын хугацаа урт зэрэг давуу талтай. Лити-төмрийн фосфат ($LiFePO_4$) нь $LiCoO_2$ -тай харьцуулахад цахилгаан дамжуулал багатай байдаг тул сүүлийн жилүүдэд энэ дутагдлыг арилгах олон судалгааны ажил хийгдсээр байна. Энэ нь триплет бүтэцтэй оливин төрлийн материал юм. Лити-төмрийн фосфат ($LiFePO_4$) нь цахилгаан химийн урвалын дүнд кристалл тор руу литийн ионы шилжилт хялбар явагдахаас гадна хувийн багтаамж нь туршилтаар 100-110 мАц/гр байсан нь уг материалын онолын багтаамж 170 мАц/гр-тай харьцуулахад сайн үр дүн юм. Энэ материалыг катодоор ашиглахдаа цахилгаан химийн хагас урвалын (катодын урвал) хурдыг нэмэгдүүлэх шаардлагатай байдаг.

Цахилгаан химийн урвалын тэгшитгэл нь дараах томъёогоор илэрхийлэгдэнэ.

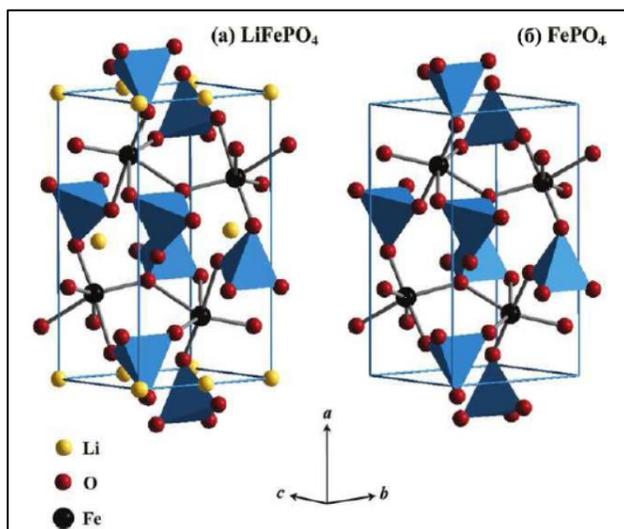


Тасалгааны температурт Li_xFePO_4 хоёр фазтай: литижсэн триплет фаз $LiFePO_4$, литигүйжсэн гетеросит фаз $FePO_4$.



$LiFePO_4$ -аас литийн ион (Li^+) сугаран гарах потенциал 3.4В ба энэ нь шилжилтийн

металлын оксидууд LiMO_2 ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$)-ын катодын потенциалгаас бага байдаг. LiFePO_4 -ын триплет, гетеросит фазууд нь ижилхэн оливин төрлийн орторомбо бүтэцтэй, $Pnma$ огторгуйн групптэй ба харин эгэл үүрэн дэх атомуудын хувьд ялгаатай болохыг зураг 1.5-аас харж болно.



Зураг 1.5. LiFePO_4 ба FePO_4 -ийн кристалл тор

Түүнчлэн LiFePO_4 нь нам температурын мужид антиферросоронзон шинж чанартай байдаг. LiFePO_4 -ын хамгийн гол үзүүлэлт нь байгаль орчинд хоргүй, хямдхан технологиор гарган авахад оршино. Төмөр нь байгаль дээр элбэг хямд материал тул Co, Ni ашигласнаас эдийн засгийн хувьд илүү ашигтай. Мөн ажлыг температурын муж өргөн 60°C хүрсэн ч батарейн систем сайн ажилладаг тул цахилгаан тээврийн хэрэгсэлд ашиглахад маш тохиромжтой байдаг.

1.4. Оливин LiFePO_5 -ыг гарган авах туршилт

Бид хатуу төлөвийн урвалын аргыг [25] ашиглан химийн синтезээр LiFePO_4 -ын аморф дээжийг гарган аван, кристаллжуулах, дулааны боловсруулалтын оптимал горимыг тогтоох зорилго тавьсан. Хатуу төлөвийн урвалын арга гэдэг нь хатуу фазат урвалыг уусгагчгүй, хуурай орчинд явуулах арга юм. Энд урвалд орж байгаа бодисуудыг сайтар холих, нунтаглах, шатаалтын температурыг маш зөв тохируулах шаардлагатай байдаг.

Химийн синтезд ашигласан урвалж: Литийн фосфат Li_3PO_4 (SigmaAldrich, 99.99%); төмрийн сульфат $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich, 99.99%);

Химийн синтез: Төмрийн сульфат ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)-аас 3.75 гр-ыг авч, 100 мл ионгүйжүүлсэн усанд соронзон хутгуурт уусган бэлтгэнэ. Литийн фосфат (Li_3PO_4)-аас 1.56 гр-ыг жигнэн авч, 200 мл ионгүйжүүлсэн усанд уусган, 100°C хүртэл халааж, 2 цаг барина. Бэлдсэн Li_3PO_4 -ын уусмал дээрээ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -ийн уусмалыг аажим нэмж, тасалгааны температурт 24 цагийн турш байлгана. Уусмал гүн ногоон өнгөтэй болсны дараа шүүнэ. Эцэст нь шүүж, угаасан нунтаг дээжээ хатаах зуухандаа 60°C -д 4 цаг вакуум шүүгээнд хатааж, LiFePO_4 -ын аморф дээж бэлэн болно (Зураг 1.6). Энд дараах химийн урвал явагдана.



Зураг 1.6. Лити-төмөр фосфат (LiFePO_4)-ыг гарган авсан синтез

Химийн аргаар гарган авсан LiFePO_4 -ын аморф дээжийг кристаллжуулахын тулд төмрийн исэлдэлтээс сэргийлж, вакуум орчин бүхий өндөр температурын шатаах зууханд 1000°C -т шатаан гарган авсан.

Төслийн үр дүнгийн даалгавар 2. Нам температурын түлшний элементэд зориулсан графенд суурилсан катализатор (Pt-GNF) гарган авах;

БҮЛЭГ II. ГРАФЕНД СУУРИЛСАН КАТАЛИЗАТОР (Pt-Pani/GNF)-ЫН СУУРЬ МАТЕРИАЛ (Pani/GNF ба Pani/GNP)-ЫН СУДАЛГАА

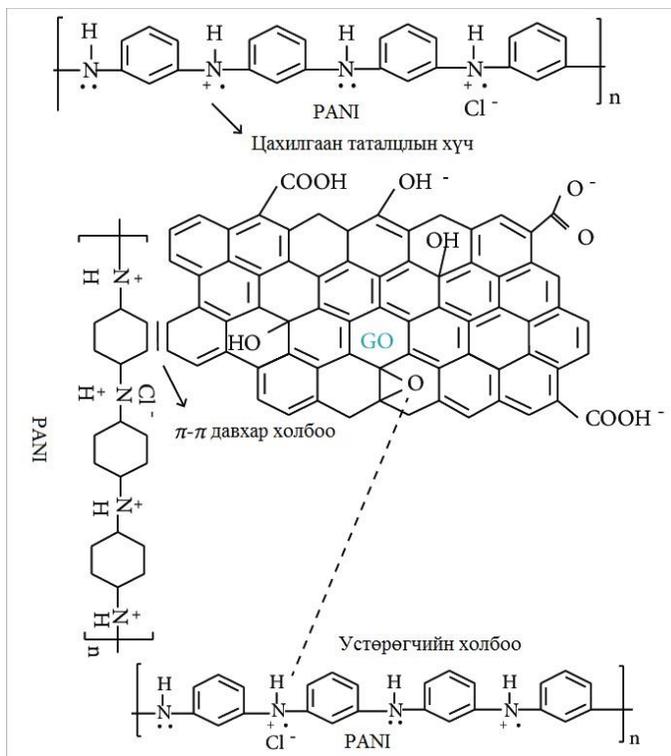
2.1. Нам температурын түлшний элемент: Полианалин (Pani)-д суурилсан катализатор

Дамжуулагч полимер болох полианилин (Pani) нь өнөө үед эрчимтэй судлагдаж байгаа цэнэг хадгалах, хувиргах конденсаторууд, супер конденсаторууд, мэдрэгч сенсорууд, дахин цэнэглэгддэг батарей болон түлшний элементийн электродын материалуудын нэг юм. Дамжуулагч полимерүүдэд суурилсан төхөөрөмжүүд нь цахилгаан цэнэгийн хос үе дээр суурилсан конденсаторуудтай харьцуулахад хувийн цахилгаан багтаамж өндөр, органик биш электрод бүхий батарейтай харьцуулахад дамжууллын бүсийн өргөн бага, химийн кинетик ихтэй тул энергийн сайн хадгалагч, хуримтлуулагч болдог [26-29]. Ийм полимеруудын хувьд органик гинжин хэлхээ нь дотооддоо болон гадагшаа электрон дамжуулалттай байдаг. Эдгээр дамжуулагч полимеруудыг нүүрстөрөгчит материалуудаар хольцлон хөөсөн хөнгөн, сүвэрхэг бүтэц бүхий композит нэгдлүүдийг гарган авдаг бөгөөд эдгээрийг супер кондесаторуудад ашиглахад илүү тохиромжтой.

Полианалин нь исэлдэн ангижрах урвалын үед завсрын олон төлөвүүдийг үзүүлдэг. Полианалины хагас-исэлдэх урвалын дүнд эмеральдины суурь (EB), бүрэн-исэлдэлтийн дүнд пернигранилин (PE) үүсдэг бол бүрэн-ангижрах урвалаар лейкоэмеральдин (LE) үүсэх ба эдгээр нь электрон болон протоныг нэгдүүлэх, алдах замаар өөр өөр шинж чанарыг үзүүлнэ. Жишээ нь: Pani-EB нь протоныг нэгдүүлэн маш тогтвортой, сайн дамжуулагч болдог бол Pani-LE, Pani-PE нь тусгаарлагчид болно. Завсрын төлөвүүдийн электрон, протоныг алдах, нэгдүүлэх механизм нь Pani-г электрод болгон ашиглах үндэс болдог бөгөөд эдгээр төлөвүүдээс полианалины эмеральдины суурь (Pani-EB) үүсэхэд илүү сайн электрод гаргаж авна [30]. Полианилины исэлдэн ангижрах урвалын завсрын төлөвүүдээс шалтгаалан цахилгаан химийн урвалын үеийн багтаамж өөрчлөгдөх, цикл процессын үед тогтвортой бус болох [31], цахилгаан дамжуулал [32,33] болон хувийн гадаргуугийн талбай [34,35] харьцангуй бага байх зэрэг дутагдалтай талуудтай. Эдгээр

шинж чанарыг сайжруулан шаардлага хангасан электродын материалыг гарган авах зорилгоор полианилиныг нано хэмжээс бүхий нүүрстөрөгчит материалуудаар хольцлон [36-41], цахилгаан химийн үзүүлэлтийг нь ихэсгэх ажлууд олон хийгдэж байна.

Бид полианилин болон графены оксидын жингийн харьцааг PANI:NP:GO = 100:1; 100:3; 100:6; 100:10 байхаар хольцлон судаллаа. Графены оксид нь графентай харьцуулахад олон тооны функциональ бүлгүүд (карбоксил /-COOH/, гидроксил /OH/, карбонил /-C=O/ бүлэг гэх мэт)-тэй байдаг бөгөөд эдгээр нь түүнийг илүү сүвэрхэг, шингээгч шинж чанартай болгодог. Түүнчлэн графены оксид нь уусмалд маш сайн дисперслэгдэж, уусах чанар сайтай [42,43] нэгдэл юм. Полианилиныг графены оксидоор хольцлоход тэдгээрийн молекулуудын хооронд цахилгаан таталцлын хүч үйлчилдэг. Мөн химийн π - π давхар холбоо, устөрөгчийн холбоогоор холбогдож сийрэг бүтэц бүхий, тогтвортой композит нэгдэл үүснэ (Зураг 2.1). Түүнчлэн полианилины бөөмнөрөл багасдаг тул каталитик шинж чанар сайжирдаг гэж үздэг [44].



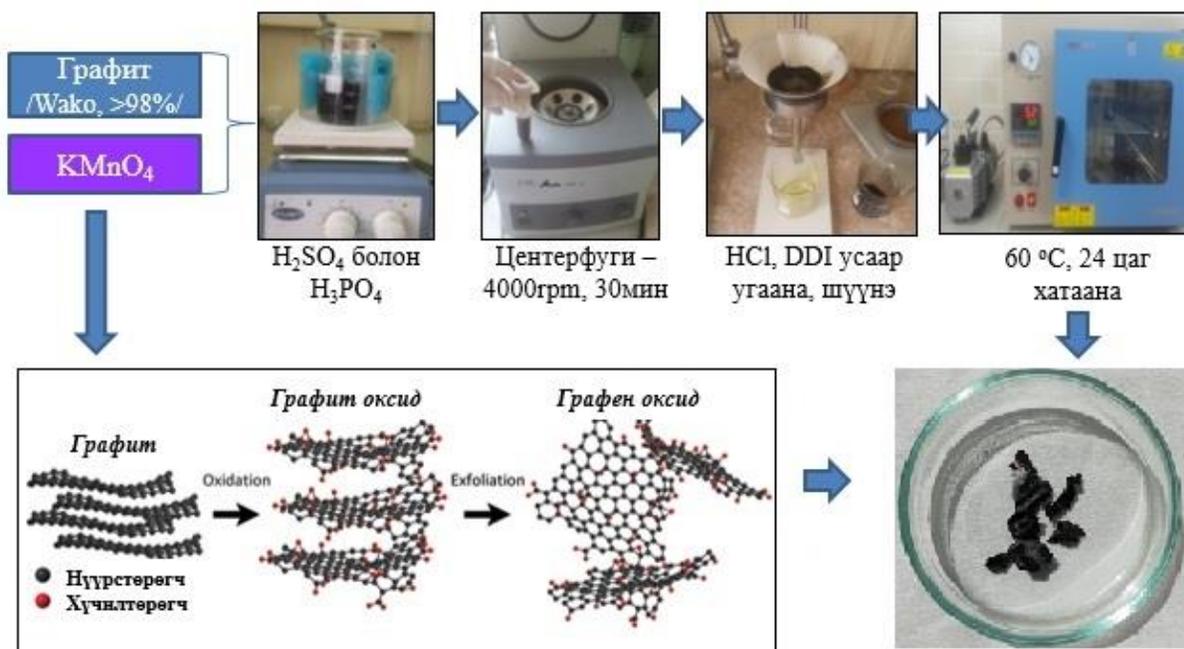
Зураг 2.1. Полианилин болон графен оксидын харилцан үйлчлэлийн схем

2.2. Полианилиныг графены оксидоор хольцлох химийн синтез

Химийн синтезэд ашигласан урвалж: Анилин C₆H₅NH₂, (Sigma-Aldrich, 99.9%), Аммонийн пероксидисульфат APS, (NH₄)₂S₂O₈, (Sigma-Aldrich, >98%), Графит (Wako, >98%), Калийн перманганат KMnO₄, (99%), Цагаан алтны хлоридын давс H₂PtCl₆ 6H₂O, (>99%), Хүхрийн хүчил H₂SO₄, (98%), Фосфорын хүчил H₃PO₄ (≥85%), Хлорформ CHCl₃ (≥99%), Давсны хүчил HCl, (99%), Этиленгликоль C₂H₆O₂, (99%), Устөрөгчийн хэт исэл (H₂O₂, 30%), Идэмхий натри (NaOH, 99%), Нафион уусмал (Sigma-Aldrich), Ионгүйжүүлсэн ус.

2.2.1. Графитыг исэлдүүлэн графен оксид (GO)-ын химийн синтез

Графен оксидын химийн синтезийг Хаммерын арга [45]-аар графитийг хүчтэй хүчлийн орчинд калийн перманганат (KMnO_4)-аар исэлдүүлж, ионгүйжүүлсэн усаар угаана. Дээжийг вакуум зууханд 60°C -т 24 цаг хатааж, графены оксид (GO)-ийг гарган авав (Зураг 2.2).



Зураг 2.2. Графены оксидын синтезийн схем болон гарган авсан дээж

2.2.2. Аналинаас полианилин (Pani)-ыг гарган авах химийн синтез

Полианилины нано-файбер (PaniNF) болон полианилины нано-партикл (PaniNP)-ыг Стежскал болон Гилберт [46] нарын боловсруулсан үе хооронд полимержих аргаар синтезлэн гарган авав. Үүнд: 3мл анилины мономерыг органик уусгагч хлорформд (200 мл), 1.8г аммонийн пероксидисульфатыг 1М-ын давсны хүчилд (200 мл) тус тус уусгана. Үүссэн уусмал тус бүрийг 1 цагийн турш соронзон хутгуураар хутган, аммонийн пероксидисульфатын уусмалыг анилины уусмал руу нэмж өгснөөр хар ногоон өнгийн суспенз үүснэ. Үүссэн суспензийг бүрэн полимержуулахын тулд хөдөлгөөнгүй орчинд, тасалгааны температурт 24 цаг тавина. Бүрэн полимержсэн полианилины уусмалыг мембранан шүүлтүүр (Whatman Nylon Membranes, $0.2\mu\text{m}$ filter) ашиглан шүүгээд 500мл суурь СУДАЛГААНЫ ТӨСЛИЙН ТАЙЛАН

давхар нэрсэн усаар угааж тасалгааны температурт хатаасан. Үүний дүнд нано-файбер морфологи бүхий полианилиныг гарган авдаг. Харин нано-партикл үүсгэсэн морфологи бүхий полианилиныг гарган авахдаа 1M-ийн HCl уусгагчид, полимержилтыг хөдөлгөөнтэй орчинд буюу соронзон хутгалттай явуулна. Дээжүүдийг гарган авсан синтезийн нөхцөлийг хүснэгт 2.1-д харуулав.

2.2.3. Полианилиныг графен оксидоор хольцлон PaniNF/GO болон PaniNP/GO композит нэгдэл гарган авах химийн синтез

Полианилиныг графен оксидоор хольцлохдоо полианилин гарган авахад ашигласан үе хооронд полимержих аргыг хэрэглэв. Өмнө нь гарган авсан нано-файбер морфологи бүхий полианилин, нано-партикл полианилиныг графен оксидоор хольцлохдоо дараах $m_{PANI}:m_{GO}=100:1; 100:3; 100:6; 100:10$ харьцааг сонгон (хүснэгт 2.1) авч, 10 төрлийн нунтаг дээжүүдийг гарган авсан.

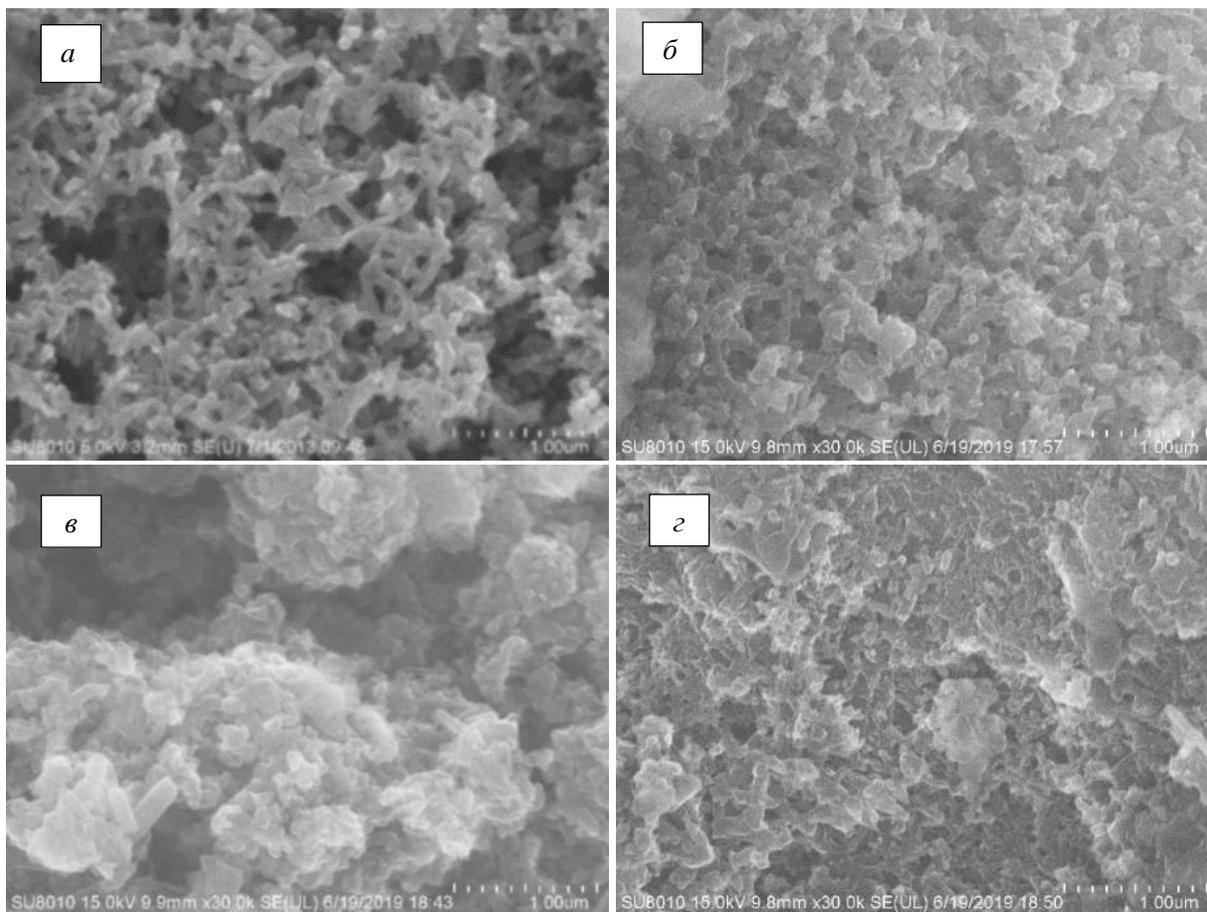
Хүснэгт 2.1. PaniNF/GO болон PaniNP/GO нэгдлүүдийн синтезийн нөхцөл

| № | Нэр | Хольцын хэмжээ | Уусгагч | Нөхцөл | Гарган авсан дээж |
|---|-------------|---|-------------------------------|-----------------------------------|---|
| 1 | PaniNF : GO | 100 : 1 100 : 3 100 : 6 100 : 10 | HCl:CHCl ₃ = 1 : 1 | Полимержилтыг хөдөлгөөнүй орчинд | PaniNF PaniNF/GO1 PaniNF/GO3 PaniNF/GO6 PaniNF/GO10 |
| 2 | PaniNP : GO | 100 : 1 100 : 3 100 : 6 100 : 10 | HCl: HCl = 1 : 1 | Полимержилтыг соронзон хутгалттай | PaniNP PaniNP/GO1 PaniNP/GO3 PaniNP/GO6 PaniNP/GO10 |

2.2.4. PaniNF/GO болон PaniNP/GO композит нэгдлийн сканнинг электрон микроскоп (SEM)-ийн хэмжилтийн үр дүн

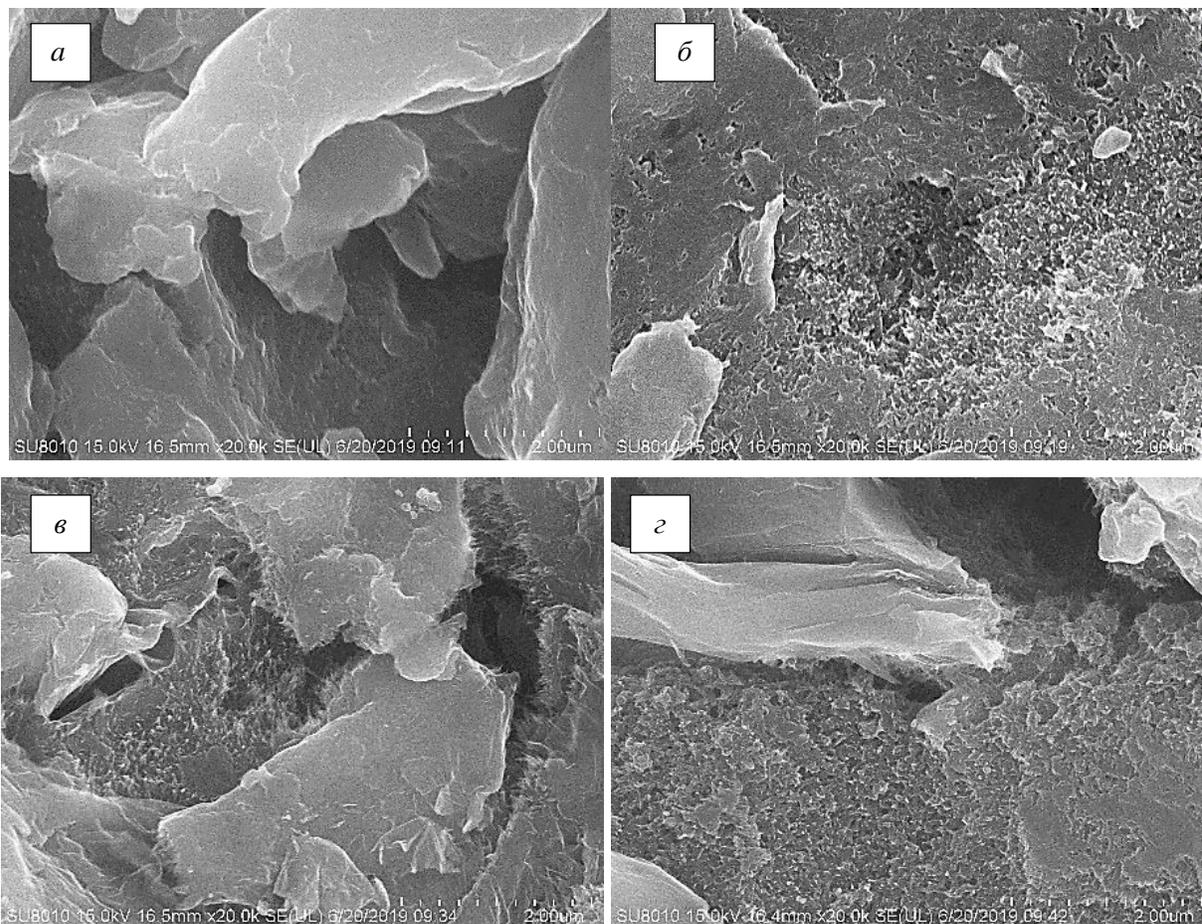
Бидний гарган авсан графен оксидоор хольцолсон полианилины композит нэгдлүүд нь нано-файбэр буюу мяндаслаг морфологи (хэлбэр), нано-партикл буюу бүхэллэг морфологи үүссэн эсэхийг шалгах зорилгоор дээжүүдийн гадаргуугийн морфологийг SEM-ийн зургийг буулган авч үзлээ. Зураг 2.3-д гарган авсан PaniNF/GO композит нэгдлүүдийн морфологийг SEM-ээр буулгасан дүрсийг үзүүлэв. Энд харьцуулах зорилгоор дан буюу хольцлоогүй Pani дээжийн (зураг 2.3а) зургийг авсан бөгөөд энэ нь ~50 нм өргөнтэй, ~400 нм урттай нэгэн жигд мяндаслаг бүтцийг үүсгэсэн байв. Зураг 2.3 б-д графен оксид (GO1%)-ын нимгэн үе полианилины нано-файберыг бүрсэн бүтэц

үүсгэж байна. Энэ нь FTIR-ийн үр дүнтэй тохирч байлаа. Графен оксидоор хольцолсны дараа мяндасны өргөн ихэсч ~ 100 нм болсон байв. Харин PaniNF/GO6% дээжийн хувьд нано-мяндаснууд бөөгнөрч, эмх цэгцгүй (disorder) бүтэц үүсгэж байна (Зураг 2.3в). Графен оксидын хольцын хэмжээ 10% хүрэхэд графены нимгэн үеүд эвдэрч эхэлсэн байна (Зураг 13г).



Зураг 2.3. а - Дан PaniNF; б - PaniNF/GO1%; в - PaniNF/GO6%; г - PaniNF/GO10% композит нэгдлийн SEM-ийн зураг

Дан PaniNP дээжийн гадаргуугийн морфологийн SEM-ийн зураг 2.4а-аас харахад бүхэллэг, цул морфологийг үзүүлж байна. Харин зураг 2.4 б-г-д үзүүлсэн графен оксидоор хольцолсон PaniNP/GO композит нэгдлийн хувьд графены оксидын хуудсан үеүдийн хоорондох полианилин нь хольцлоогүй үеийн бүхэллэг байдлаас сэвсийж, сүвэрхэг морфологи үзүүлсэн байна.



Зураг 2.4. а - Дан PaniNP; б - PaniNP/GO1%; в - PaniNP/GO6%; г - PaniNP/GO10% композит нэгдлийн SEM-ийн зураг

Түүнчлэн PaniNF/GO and PaniNP/GO композит нэгдлүүдийн хувьд элементийн анализ хийсэн үр дүнг хүснэгт 2.2-т үзүүлэв.

Хүснэгт 2.2. PaniNF/GO болон PaniNP/GO композит нэгдлүүдийн элементийн анализын үр дүн

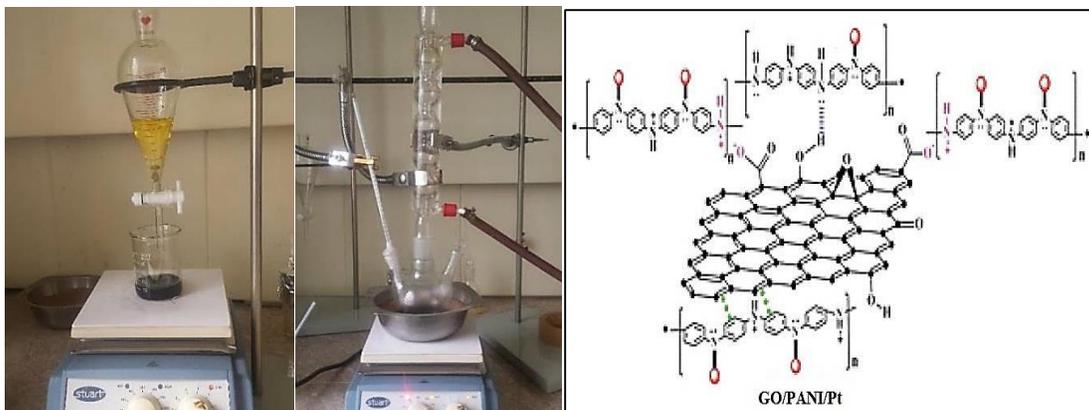
| Дээж | Атомын жин % | | | | | |
|-------------|--------------|-----|------|------|-----|-----|
| | C | H | O | N | S | Cl |
| GO | 57.5 | - | 41.1 | - | 1.1 | 0.3 |
| PaniNF | 77.6 | 0.1 | 9.9 | 8.1 | 2.5 | 1.8 |
| PaniNF/GO1 | 78.1 | 0.4 | 11.2 | 7.7 | 0.9 | 1.7 |
| PaniNF/GO3 | 75.9 | 0.2 | 11.6 | 10.5 | 1.6 | 0.2 |
| PaniNF/GO6 | 76.5 | 0.2 | 12.3 | 9.7 | 0.6 | 0.7 |
| PaniNF/GO10 | 64.1 | 0.6 | 29.6 | 4.9 | 0.4 | 0.4 |
| PaniNP | 74.1 | 2.2 | 7.2 | 12.7 | 1.4 | 2.4 |
| PaniNP/GO1 | 75.1 | 0.9 | 12.1 | 9.5 | 2.1 | 0.3 |

| | | | | | | |
|-------------|------|-----|------|-----|-----|-----|
| PaniNP/GO3 | 79.5 | 0.7 | 11.2 | 6.7 | 1.5 | 0.4 |
| PaniNP/GO6 | 75.8 | 0.1 | 14.7 | 7.5 | 1.6 | 0.3 |
| PaniNP/GO10 | 72.8 | 0.5 | 19.8 | 4.3 | 1.7 | 0.9 |

Графены оксидын хольцын хэмжээ ихсэхэд полианилины найрлага дахь усны молекулууд эсвэл Pani гинжин хэлхээний бүрэн бус исэлдэлттэй холбоотойгоор үүссэн хүчилтөрөгч [46]-ийн агуулга нэмэгдэж нийт хүчилтөрөгчийн агуулга өсөж, харин нийт масст ноогдох азотын хэмжээ буурч байна.

2.2.5. Катализаторын химийн синтез: Pt/PaniNF, Pt/PaniNF/GO болон Pt/PaniNP/GO

Гарган авсан цэвэр полианилин болон графены оксидоор хольцолсон полианилины нано-файбер, нано-партиклд суурилсан цагаан алтан катализаторуудыг этиленгликолиор ангижруулах аргаар гарган авсан. Үүнд: 140 мг Pani (Pani/GO)-ийг 20мл этиленгликольд уусгаж, 10 минутын турш хэт авиагаар үйлчлүүлэн, 30мл цагаан алтны хлорид ($H_2PtCl_6 \times 6H_2O$)-ын уусмалыг дуслар нэмнэ. Цагаан алтны хлорид ($H_2PtCl_6 \times 6H_2O$)-ын уусмалыг бэлтгэхдээ (2мг Pt мл⁻¹ этиленгликоль) 65мг жигнэн авч, соронзон хутгуурын үйлчлэлийн дор 30мл этиленгликольд уусган бэлтгэсэн. Полианилин-цагаан алтны хлорид ($H_2PtCl_6 \times 6H_2O$)-ын уусмал бүхий суспензийг соронзон хутгуураар 4 цаг хутгана. Энэ суспензид 2.5M NaOH-ыг нэмэх замаар pH-ыг 12-т хүргэнэ. Учир нь этиленгликолийн дегидротациар суспензийн орчинд гликолат хүчил үүсэх тул ийм орчинд шүлт нэмж өгдөг. Дараа нь 140⁰C-т 3 цаг халааж, тасалгааны температур хүртэл хөргөж, 1M H₂SO₄-ыг нэмэх замаар pH-ыг 2-т хүргэнэ. Үүссэн суспензийг 24 цагийн турш тасалгааны температурт байлгана. Суспензийг поликарбонатын шүүлтүүрээр шүүгээд 1.5л давхар нэрсэн ус (80⁰C)-аар угааж, 70⁰C-т 8 цаг хатаасан. Эцэст нь полианилинд суурилсан цагаан алтан катализатор (цаашид Pt/PaniNF, Pt/PaniNF/GO болон Pt/PaniNP/GO гэх)-ыг гарган авсан (Зураг 2.5).

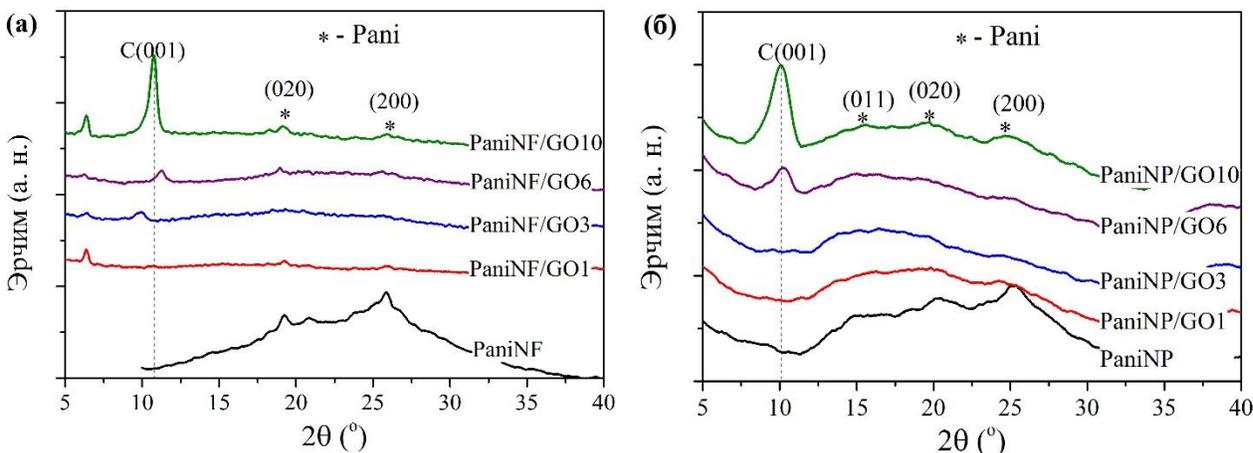


Зураг 2.5. Pt/Pani/GO катализаторын синтез болон нэгдлүүдийн харилцан үйлчлэлийн схем

2.3. PaniNF/GO болон PaniNP/GO композит нэгдлийн бүтэц, шинж чанарын судалгаа

2.3.1. PaniNF/GO болон PaniNP/GO композит нэгдлийн рентген туяаны дифракц (XRD)-ын хэмжилтийн үр дүн

Гарган авсан PaniNF/GO болон PaniNP/GO композит нэгдлүүдийн рентгенограммыг Зураг 2.6 а,б-д үзүүлээ. Босоо тэнхлэгийн дагуу рентген цацрагийн эрчим, хэвтээ тэнхлэгийн дагуу рентген цацрагийн сарнилын өнцөг тус тус харгалзана.



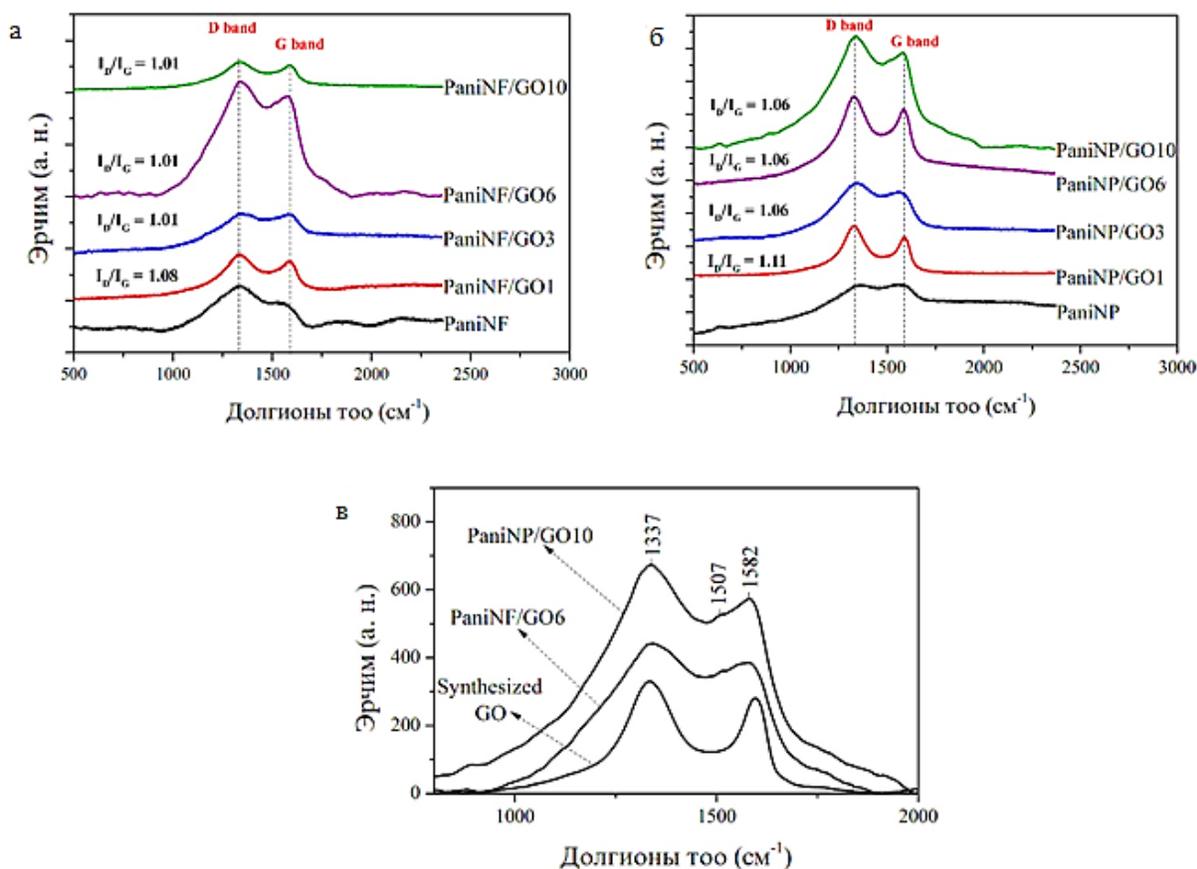
Зураг 2.6. (а) PaniNF/GO болон (б) PaniNP/GO композит нэгдлийн рентген дифракцын спектр

PaniNF/GO-н хувьд $2\theta=10^\circ$ болон 15° , 20° , 25° -н сарнилын өнцгүүдэд C(001) болон Pani (011), Pani(020), Pani(200) хавтгайнуудад харгалзах дифракцын пикүүд гарч байв. Графен оксид (GO)-хольцын концентраци ихсэхэд C(001) хавтгайд харгалзах эрчим өсч байгаа нь полианалин графен оксидоор хольцлогдсон болохыг харуулж байна.

Түүнчлэн GO болон Pani-ын хавтгай хоорондын харилцан үйлчлэл, мөн GO-ийн гадаргуу дээрх хүчилтөрөгч агуулсан функциональ бүлгүүдийн улмаас C(001) дифракцын пик сарнилын өнцгийн их тал руу шилжиж байна. PaniNF/GO болон PaniNP/GO-ийн C(001) дифракцын хавтгайд харгалзах сарнилын өнцгөөс хавтгай хоорондын зайг тооцоолоход 7.87-8.91Å болон 8.64-8.79Å байв. Графен оксидын концентраци ихсэхэд (10% хүртэл), нөгөө талаас полианилин болон графен оксидын үеүдийн хоорондох интеркаляцийн (intercalation) улмаас хавтгай хоорондын зай ихэссэн байна.

2.3.2. PaniNF/GO болон PaniNP/GO композит нэгдлийн Раман спектроскоп (RS)-ийн хэмжилтийн үр дүн

PaniNF/GO болон PaniNP/GO-ийн 100-2500 cm^{-1} мужид хэмжсэн Раман спектрийг зураг 2.7-д үзүүлэв. Энд цэвэр полианилины хувьд ассимитр пикүүд 1361, 1507 and 1567 cm^{-1} мужид ажиглагдсан нь хиноны радикал, C=N, N=N хэлбэлзлийг илэрхийлж байна [47].



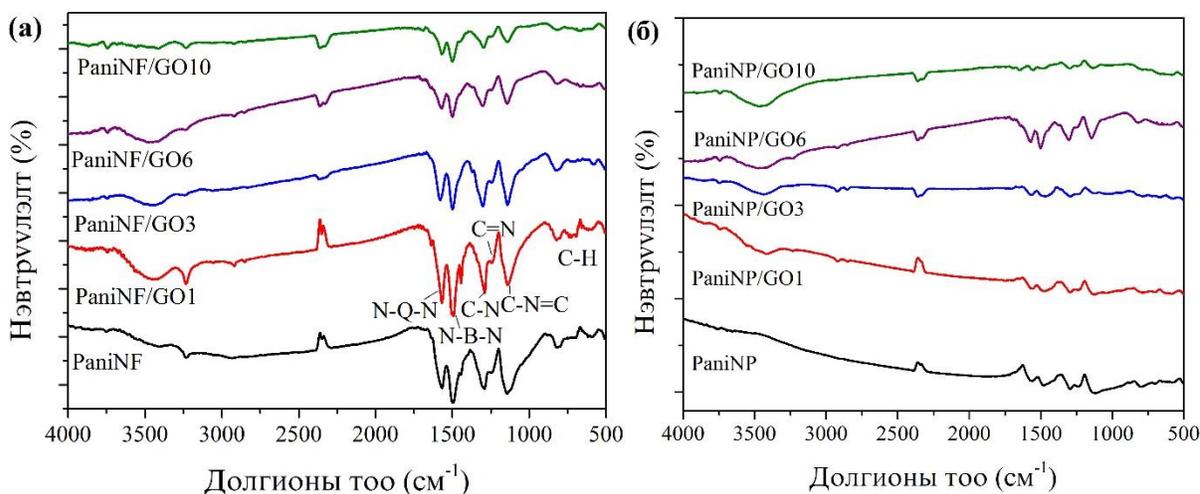
Зураг 2.7. PaniNF/GO болон PaniNP/GO композит нэгдлийн Раманы спектр

Зураг 2.7 в-д 1336 см^{-1} мужид нүүрстөрөгчийн нэгдлийн D (disorder structures), 1595 см^{-1} мужид G (graphite structures) бүтцийн пикүүд бүртгэгдсэн [48] нь ажилтай тохирч байгаа юм. Графен оксид (GO)-оор хольцолсноор G пик долгионы тооны бага муж руу шилжилт хийж байгаа нь графен оксидын хуудас болон полианилины хооронд устөрөгчийн холбоосоор холбогдсоныг үзүүлж байна [49].

D болон G пикийн эрчмийн харьцааг тооцож үзэхэд цэвэр графен оксидын хувьд 1.18 байсан бол PaniNF/GO болон PaniNP/GO композит нэгдлүүдийн хувьд харгалзан 1.01 болон 1.06 болж буурсан байна. Энэ нь полианилин графен оксидын дефекттэй хэсэгт холбогдсоноор графен оксидын нимгэн үеийн гадаргуу дээрх эвдрэлийг багасгаж байгаатай холбоотой.

2.3.3. *PaniNF/GO болон PaniNP/GO композит нэгдлийн нил улаан туяаны спектроскоп (FTIR)-ийн анализын үр дүн*

Зураг 2.8-д гарган авсан PaniNF/GO болон PaniNP/GO композит нэгдлүүдийн нил улаан туяаны шингээлтийн спектрүүдийг үзүүлээ. Цэвэр Pani-ын хувьд үндсэн шингээлтийн зурвасууд болох азот (N)-ын давхар холбоотой хинонын цагирагийн (quinoid ring vibration) валентын хэлбэлзэл (1571 см^{-1}), бензолын цагирагийн (benzene ring vibration) хэлбэлзлүүд (1505 см^{-1}) бүртгэгдсэн нь полианилин үүссэн болохыг харуулж байна. Мөн 1290 см^{-1} , 1241 см^{-1} болон 810 см^{-1} мужид полианилины C-N, C=N, C-H холбоосын валентын хэлбэлзлийн шингээлтийн зурвасууд ажиглагдав.



Зураг 2.8. (а) PaniNF/GO болон (б) PaniNP/GO композит нэгдлийн нил улаан туяаны спектр

Графен оксидоор хольцолсон дээжүүдийн графены хольцын улмаас 3462 см^{-1} мужид-ОН валентын хэлбэлзэл үүссэн байна. Энэ 3400 см^{-1} мужид графен оксидын О-Н, полианилины N-H холбоосууд давхардсан байдлаар илэрсэн нь молекулын туйлшралын улмаас үүсэх цахилгаан таталцлын хүчээр холбогдсоныг үзүүлж байна. Харин графен оксидоор хольцлоход полианилины нил улаан туяаны шингээлтийн спектрт мэдэгдэхүйц өөрчлөлт гараагүй нь полианилиныг графен оксидын нимгэн үеүд бүрсэн бүтэц үүсгэхдээ устөрөгчийн болон π - π холбоогоор холбогдсон болохыг илэрхийлж байна [50]. PaniNF/GO3% дээжийн шингээлтийн зурвасууд давтамжийн их тал руу шилжсэн нь графен оксидын нимгэн үеүүд болон Pani-ын нано-файбер болон партиклуудын хоорондох интеркаляцийг (intercalation) илэрхийлж байна. PaniNP/GO-ийн хувьд эрчим бага ажиглагдсан нь анилины полимержилтийн зэрэг бага буюу эмеральдины давсны концентраци бага байгааг илэрхийлж байна.

2.3.4. PaniNF/GO болон PaniNP/GO композит нэгдлийн BET анализын дүн

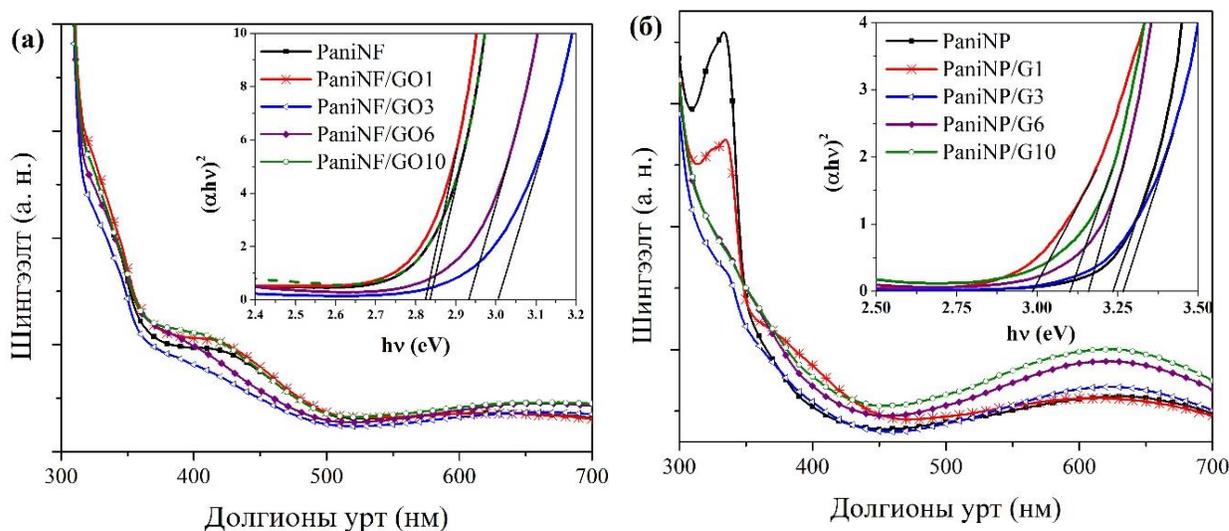
Гарган авсан PaniNF/GO болон PaniNP/GO композит нэгдлүүдийн хувийн гадаргуугийн талбай (SSA)-г BET аргаар тодорхойлсон хэмжилтийн дүнг хүснэгт 2.3-т үзүүлээ.

Хэмжилтээс харахад PaniNP/GO композит нэгдлийн хувьд хольц нь нүхний хэмжээг ихэсгэж, хувийн гадаргуугийн талбайг бууруулсан энэ нь дээр авч үзсэн (2.2.4 дэд бүлэгт) SEM-ийн дүнтэй тохирч байна. Өөрөөр хэлбэл, PaniNP/GO нэгдлийн хувийн гадаргуугийн талбай нь хольцын хэмжээ 6 жин.% байхад $7 \text{ м}^2/\text{г}$ (нүхний хэмжээ томорсон) болж буурч байгаа нь илүү сэвсгэр, сүвэрхэг морфологи үүссэнтэй холбоотой юм. Цэвэр PaniNF болон PaniNP/GO-ийн хувьд BET хувийн гадаргуугийн талбай $28\text{-}29 \text{ м}^2/\text{г}$ байсан нь [51] ажлын үр дүнтэй тохирч байна. Полианилины нано-файберыг графены оксидоор хольцолсноор хувийн гадаргуугийн талбай нь $29 \text{ м}^2/\text{г}$ -аас $88 \text{ м}^2/\text{г}$ хүртэл ихэсч байна. Мөн графен оксидын концентраци ихсэхэд PaniNF/GO дээжийн нүхний хэмжээ жижгэрч, хувийн гадаргуугийн талбай багасч байгаа нь графен нь полианилины гадуур бүрж, суусантай холбоотой. Хэмжилтийн дүнгээс (хүснэгт 2.3) хувийн гадаргуугийн талбайг ихэсгэх тохиромжтой хольцын концентраци нь жингийн 1% болох нь харагдаж байна.

2.3.5. PaniNF/GO болон PaniNP/GO композит нэгдлийн хэт ягаан туяаны спектроскоп (UV)-ийн хэмжилтийн дүн

PaniNF/GO болон PaniNP/GO композит нэгдлүүдийн хэт ягаан туяаны шингээлтийн спектрийг зураг 2.9-д үзүүлээ. Энд цэвэр Pani болон графенаар хольцолсон дээжүүдэд СУУРЬ СУДАЛГААНЫ ТӨСЛИЙН ТАЙЛАН

полианилины бензол болон хиноны бүтцэд харгалзах π - π^* шилжилтийн пикүүд 340 болон 620 нм долгионы мужид, полярон- π^* шилжилтийн пик нь 420 нм долгионы мужид тус тус илэрч байгаа нь [52] ажлын дүнтэй тохирч байв.



Зураг 2.9. (а) *PaniNF/GO* болон (б) *PaniNP/GO* композит нэгдлийн хэт ягаан туяаны шингээлтийн спектр

Харин *PaniNF/GO* болон *PaniNP/GO* композит нэгдлүүдийн хувьд шингээлтийн спектрийн пикийн шилжилт бараг ажиглагдаагүй нь бүсийн өргөний өөрчлөлт харьцангуй бага болохыг харуулж байна.

Цахилгаан дамжуулах чанарт нөлөөлөх хүчин зүйлүүдийн нэг болох хориотой бүсийн (E_g) өргөнийг зураг 2.9 а,б-д үзүүлсэн $(\alpha hv)^{1/2}$ болон hv хамаарлын муруйд шүргэгч татах аргаар тооцож, дүнг хүснэгт 2.3-г үзүүлэв. Цэвэр *PaniNF* болон *PaniNP*-ийн хувьд бүсийн өргөн 2.83 эВ болон 3.23 эВ байсан ба графен оксидын жингийн 1%-аар хольцлоход бүсийн өргөн 2.82 эВ болон 2.98 эВ болж, улмаар бүсийн өргөн нь хольцын жин 3%-д хүрэхэд 3.01 эВ болон 3.26 эВ болж өргөссөн. Харин хольцын жин 6% болон 10%-д хүрэхэд бүсийн өргөн бага зэрэг буурч байна.

UV-vis хэмжилтийн үр дүнгээс харахад графен оксидоор жингийн 1%-иар хольцлоход бүсийн өргөн хамгийн бага утгатай болж, цахилгаан дамжуулал ихэсч байна. Үүнийг FTIR хэмжилтээр тодорхойлсон полимержилтийн зэрэг буюу эмеральдины давсны концентраци ихэсч, *дамжуулагч шинж чанар* нэмэгдэж байгаа гэж үзэж болно [53]. Түүнчлэн *PaniNF/GO* композит нэгдлийн хориотой бүсийн өргөн E_g утга нь *PaniNP/GO* нэгдэлтэй харьцуулахад бага байна.

Хүснэгт 2.3. *Pani/GO* композит нэгдлүүдийн тооцон олсон бүсийн өргөн (E_g), нүхийн хэмжээ болон хувийн гадаргуугийн талбай (SSA), хувийн цахилгаан багтаамж (C_s)

| Композит нэгдэл | E_g (эВ) | Нүхний хэмжээ (нм) | SSA (m^2/g) |
|-----------------|------------|--------------------|-------------------|
| PaniNF | 2.83 | 14.3 | 29 |
| PaniNF/GO1 | 2.82 | 20.1 | 88 |
| PaniNF/GO3 | 3.01 | 13.5 | 60 |
| PaniNF/GO6 | 2.93 | 6.7 | 62 |
| PaniNF/GO10 | 2.83 | 6.7 | 53 |
| PaniNP | 3.23 | 14.8 | 28 |
| PaniNP/GO1 | 2.98 | 14.8 | 26 |
| PaniNP/GO3 | 3.26 | 14.8 | 27 |
| PaniNP/GO6 | 3.15 | 34.8 | 7 |
| PaniNP/GO10 | 3.10 | 34.8 | 12 |

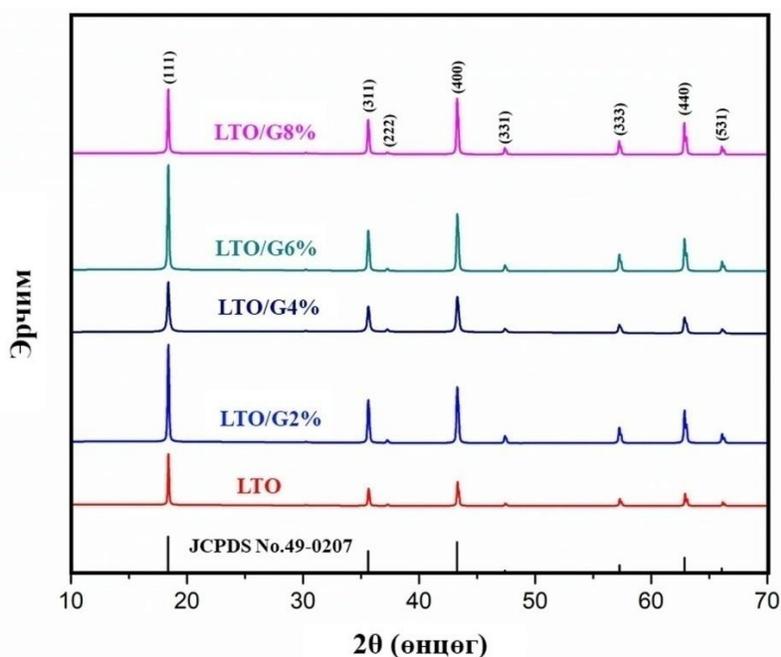
Төслийн үр дүнгийн даалгавар 3. Гарган авсан электродын материалын торын динамик шинж чанар, кристалл бүтцийн фазын хувирлыг синхротрон цацрагийн, нейтроны дифрактометр болон Раман сарнилын аргаар судлах;

БҮЛЭГ III. ГРАФЕНААР ХОЛЬЦОЛСОН АНОД-ШПИНЕЛ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; КАТОД-ОЛИВИН LiFePO_4 -ЫН КРИСТАЛЛ БҮТЭЦ, ШИНЖ ЧАНАРЫН СУДАЛГАА

3.1. Графенаар хольцолсон анод-литийн титанат ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{G}$)

3.1.1. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{G}$ нэгдлийн рентген туяаны дифракц (XRD)-ын хэмжилтийн үр дүн

Графенаар хольцолсон шпинел $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ дээжийн кристалл бүтцийг рентген туяаны дифракцын хэмжилтээр тодорхойлов. Хэмжилтийн үр дүнгээс гидротермийн урвалын аргаар гарган авсан дээж нь цэвэршилт сайтай ямар нэгэн хольц фаз илрээгүй байгаа нь харагдаж байна. Дээжийн рентген туяаны дифракцын спектр болон Ритвельдийн боловсруулалтын үр дүнг зураг 3.1-т харуулав. Босоо тэнхлэгийн дагуу эрчим, хэвтээ тэнхлэгийн дагуу сарнилын өнцгүүдийн хамаарлыг үзүүлэв. Хэмжилтийн үр дүнг Ритвельдийн арга дээр суурилсан Fullprof программыг ашиглан боловсруулсан.



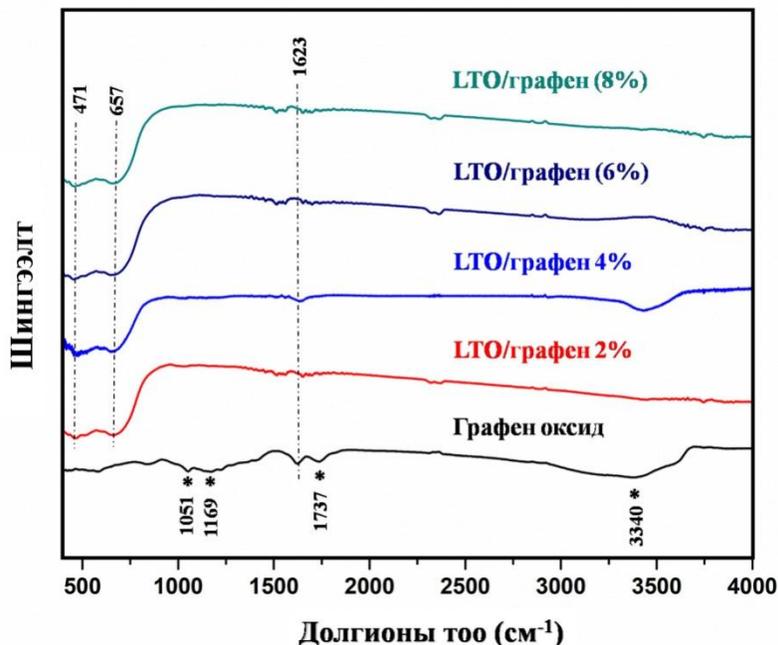
Зураг 3.1. Графенаар хольцолсон шпинел $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ын рентген туяаны дифракцын спектр

Шпинел $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ыг графенаар хольцлоход кристалл бүтцийн хувьд ямар нэгэн өөрчлөлт гараагүй байгаа нь рентген туяаны дифракцын спектрээс харагдаж байна. Энд графен нь маш нимгэн, үет бүтэцтэй тул сул эрчимтэй пик өгдөгтэй холбоотой. Мөн графен нь $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ын кристалл оронд орж суухгүйгээр хуудас хэлбэртэй байгаа учир СУУРЬ СУДАЛГААНЫ ТӨСЛИЙН ТАЙЛАН

шпинел $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ын кристалл бүтцэд ямар нэгэн өөрчлөлт гараагүй байна. Графенаар (жингийн 2, 4, 6 болон 8 %-д) хольцолсон $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ дээжүүдийн эгэл үүрийн торын параметруудийг тодорхойлоход харгалзан 8.347 Å, 8.354 Å, 8.356 Å болон 8.354 Å тус тус гарсан. XRD-ийн анализаас шпинел $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ыг графенаар хольцлоход кристалл бүтцийн хувьд бараг өөрчлөлт гараагүй, өөрөөр хэлбэл кристалл торын ямар нэгэн эвдрэл, дефект, гажилт, хазайлт үүсэхгүй байна.

3.1.2. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{G}$ нэгдлийн нил улаан туяаны шингээлтийн спектроскоп (FTIR)-ийн анализын үр дүн

Гарган авсан графенаар хольцолсон $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ дээжийг нил улаан туяаны (Shimadzu IR Prestige-21) шингээлтийн спектроскопоор давтамжийн $4000\text{-}500\text{cm}^{-1}$ мужид хэмжив. Дээжийн нил улаан туяаны нэвтрүүлэлтийн спектрийг зураг 3.2-т үзүүлэв. Босоо тэнхлэгийн дагуу нил улаан туяаны нэвтрүүлэлт, хэвтээ тэнхлэгийн дагуу долгионы тоон утгыг тус тус үзүүлээ.



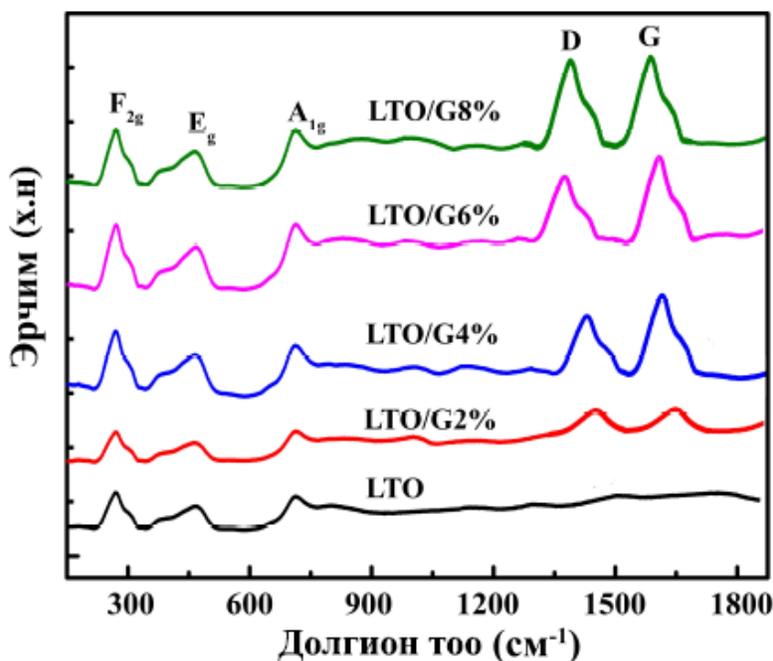
Зураг 3.2. Графенаар хольцолсон шпинел $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ийн нил улаан туяаны нэвтрүүлэлтийн спектр

Хэмжилтэнд графенаар хольцолсон дээжээс гадна туршилтанд ашигласан цэвэр графен оксидыг харьцуулах зорилгоор цуг хэмжсэн. Графен оксидын нил улаан туяаны нэвтрүүлэлтийн спектрээс харахад $1051, 1169, 1737\text{ cm}^{-1}$ утгуудад илэрч байгаа пик нь графен оксидын карбоксил (C-O), алкоксил (C-O), карбонилын (C=O) функциональ

бүлгүүд тус тус илэрсэн. Харин 3340 см^{-1} утгын орчимд илэрсэн пик нь О-Н-ын группыг зааж байна. Графенаар хольцолсон дээжүүдийн хэмжилтийн үр дүнгээс харахад 471 болон 657 см^{-1} утгуудад $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ нэгдлийн TiO_6 октаэдр дэх атомуудын холбоосыг илэрхийлэх пикүүд илэрсэн байна. Ямар нэгэн гадаргуугийн функциональ бүлгийн пикүүд илрээгүй нь туршилтанд гидразиныг ашигласан нь графен оксидын функциональ бүлгүүдийг нь бүрэн салгасан болохыг илтгэж байна. 1623 см^{-1} утгад илэрсэн пик нь sp^2 эрлийзжилттэй $\text{C}=\text{C}$ -ийн холбоосыг зааж байгаа нь шпинел $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ыг графенаар хольцолж чадсаныг батлан харуулж байна.

3.1.3. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{G}$ нэгдлийн Раман спектроскоп (RS)-ийн хэмжилтийн үр дүн

Графенаар хольцолсон шпинел $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ нэгдлийн раман спектроскопийн хэмжилтийн спектрийг зураг 3.3-т үзүүлэв. Хэмжилтийг Хөх хотын Аж үйлдвэрийн их сургуулийн химийн лабораторийн раман спектроскоп багажаар хийж гүйцэтгэв.

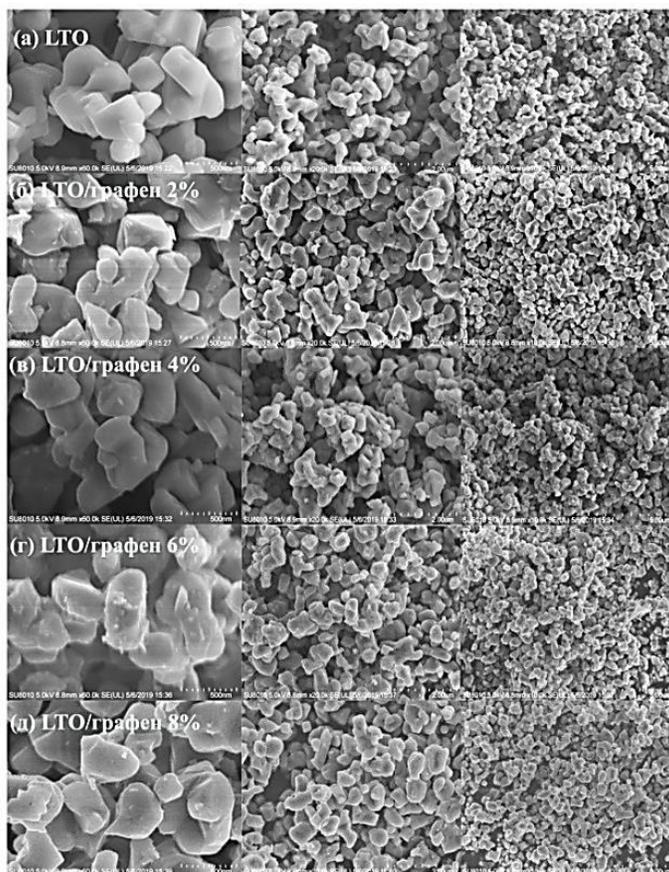


Зураг 3.3. Графенаар хольцолсон шпинел $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ийн Раман спектр

Раман спектрийг $100\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ мужид, тасалгааны температурт хэмжив. Цэвэр шпинел $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ нэгдлийн раман спектрт $233, 270, 344, 429, 676, 753\text{ см}^{-1}$ давтамжийн утгуудад үндсэн 6-н мөчир илэрч байсан бол графенаар хольцолсоны дараа 1350 болон 1598 см^{-1} утгад хос пик илэрсэн. Эдгээр хос пик нь графены бүтцийг илэрхийлэх G болон D холбоосыг илэрхийлж байна.

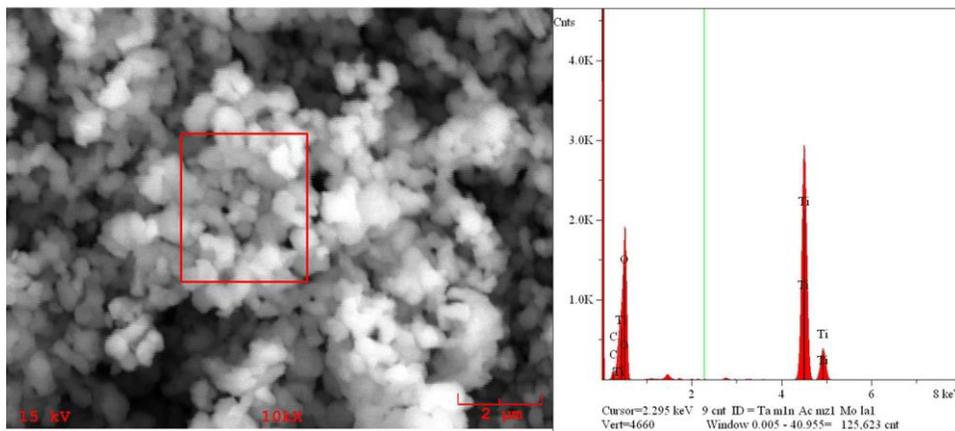
3.1.4. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{G}$ нэгдлийн сканнинг электрон микроскоп (SEM)-ийн үр дүн

Графенаар хольцолсон шпинел $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ нэгдлийн сканнинг электрон микроскопийн хэмжилтийн үр дүнг зураг 3.4 (а-д)-т үзүүлэв. Электрон микроскопийн зургаас харахад графенаар хольцлон гарган авсан дээж нь нэгэн жигд тархалттай, зөв бүтэцтэй, морфологийн хувьд сфер хэлбэртэй болохыг тодорхойлов. Гарган авсан дээжийн морфологийн зургийг тус бүр 10^3 , 20×10^3 , 60×10^3 дахин өсгөн авсан.



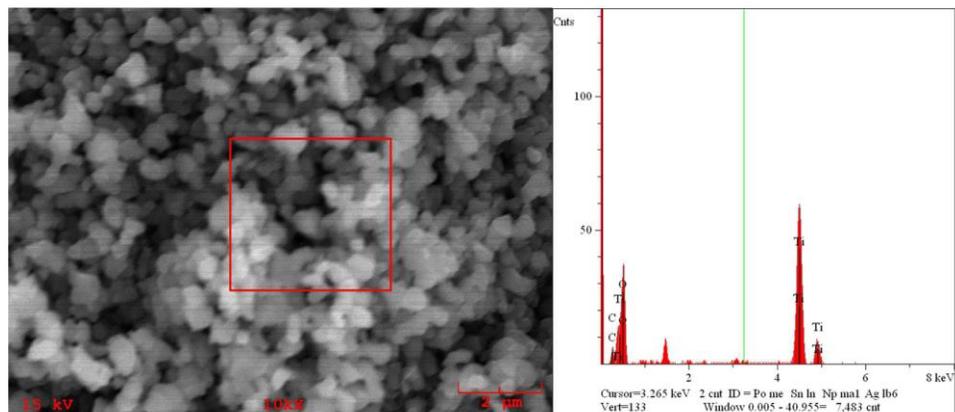
Зураг 3.4. Графенаар хольцолсон шпинел $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ийн сканнинг электрон микроскопийн хэмжилтийн үр дүн

Түүнчлэн $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{G}$ дээжийн элементийн агуулгыг энергийн тархалтын рентген туяаны спектроскоп багажийг ашиглан тодорхойлов. Графен 2%-ийн хольцтой $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ын элементийн агуулгыг тодорхойлсон хэмжилтийн спектрийг зураг 3.5-д үзүүлэв.



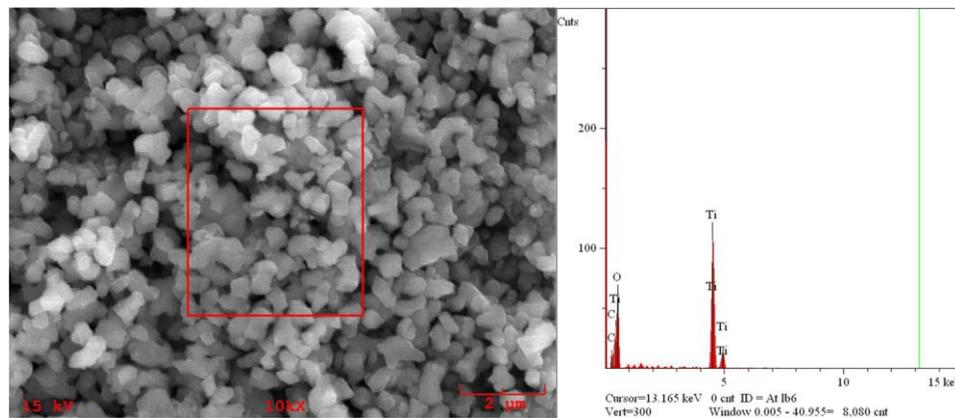
Зураг 3.5. $Li_4Ti_5O_{12}/G$ (2%) нэгдлийн EDS хэмжилтийн спектр

Графен 4%-ийн хольцтой $Li_4Ti_5O_{12}$ -ын элементийн агуулгыг тодорхойлсон хэмжилтийн спектрийг зураг 3.6-д үзүүлэв.



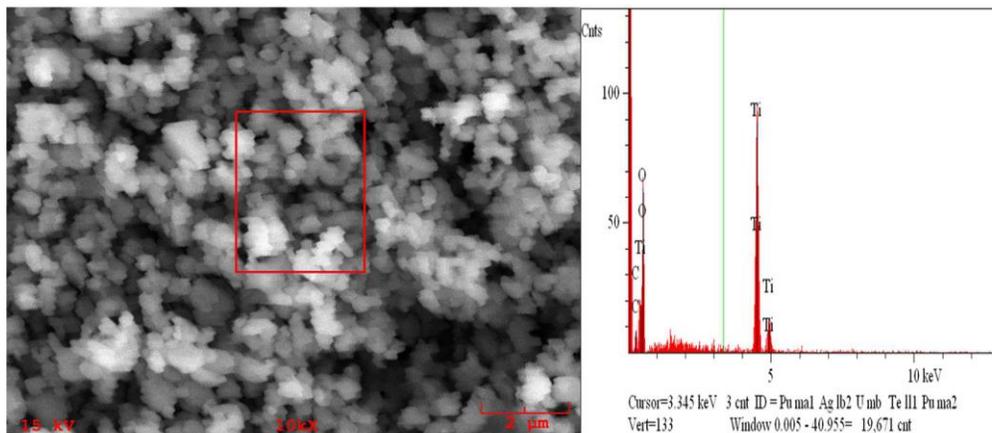
Зураг 3.6. $Li_4Ti_5O_{12}/G$ (4%) нэгдлийн EDS хэмжилтийн спектр

Графен 6%-ийн хольцтой $Li_4Ti_5O_{12}$ -ын элементийн агуулгыг тодорхойлсон хэмжилтийн спектрийг зураг 3.7-д үзүүлэв.



Зураг 3.7. $Li_4Ti_5O_{12}/G$ (6%) нэгдлийн EDS хэмжилтийн спектр

Графен 8%-ийн хольцтой $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 2-ын элементийн агуулгыг тодорхойлсон хэмжилтийн спектрийг зураг 3.8-д үзүүлэв.



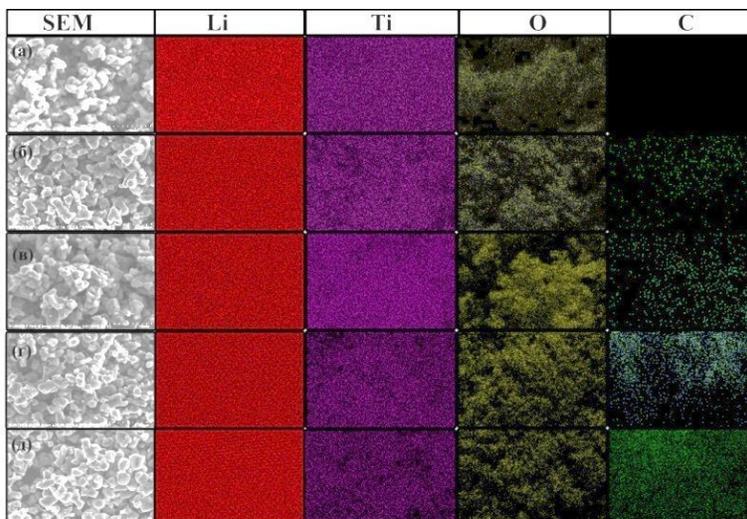
Зураг 3.8. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{G}$ (8%) нэгдлийн EDS хэмжилтийн спектр

Хэмжилтээр тодорхойлсон элементүүдийн агуулгыг хүснэгт 2.1-д харууллаа. Хэмжилтийн спектр нь Li, Ti, O, C гэсэн элементүүдийн агуулгыг атомын жингийн хувиар илэрхийлнэ.

Хүснэгт 3.1. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{G}$ (2-8%) нэгдлийн элементийн агуулга, (ат, %-иар)

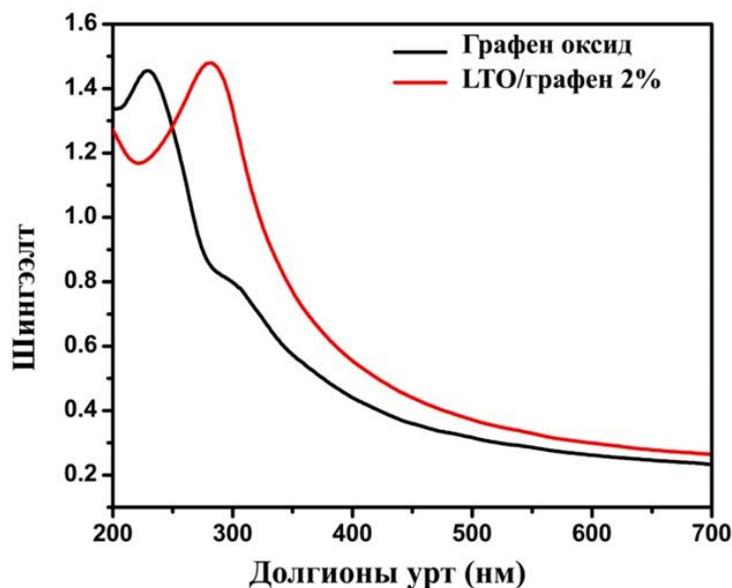
| $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{G}$ | Li | O | Ti | C |
|--|------|-------|-------|------|
| Графен 2% | 5.01 | 46.44 | 46.59 | 1.94 |
| Графен 4% | 5.03 | 43.36 | 46.13 | 5.46 |
| Графен 6% | 5.03 | 42.70 | 45.65 | 6.60 |
| Графен 8% | 5.01 | 41.23 | 45.48 | 8.26 |

Мөн дээжүүдэд агуулагдах элементүүдийн тархалтыг энергийн дисперсийн спектроскопийн аргаар өнгөөр ялган хэмжсэн дүнг зураг 3.9-д харуулав. Хэмжилтийн дүнгээс харахад графенаар хольцолсон дээжүүдийн тархалтын зураг дээр нүүрстөрөгч нүүрстөрөгч илэрсэн байна. Энэ нь дээжид графены хольц байгааг харуулж байна.



Зураг 3.9. Графенаар хольцолсон итинел $Li_4Ti_5O_{12}$ -ийн элементүүдийн тархалт

3.1.5. $Li_4Ti_5O_{12}/G$ нэгдлийн хэт ягаан туяаны спектроскоп (UV)-ийн хэмжилтийн дүн
 Графен оксид (GO) болон $Li_4Ti_5O_{12}/G$ (2%) дээжийн хэт ягаан туяаны (UV) шингээлтийн спектрийг зураг 2.10-т үзүүлэв. Туршилтанд ашигласан графен оксидын хэт ягаан туяаны шингээлтийн спектрийн хэмжилтээс харахад 229 нм орчимд илэрсэн шингээлтийн пик нь графен оксид дахь C-C-ийн хоёрчийн ковалент холбоо (sp^2)-ыг илэрхийлнэ.



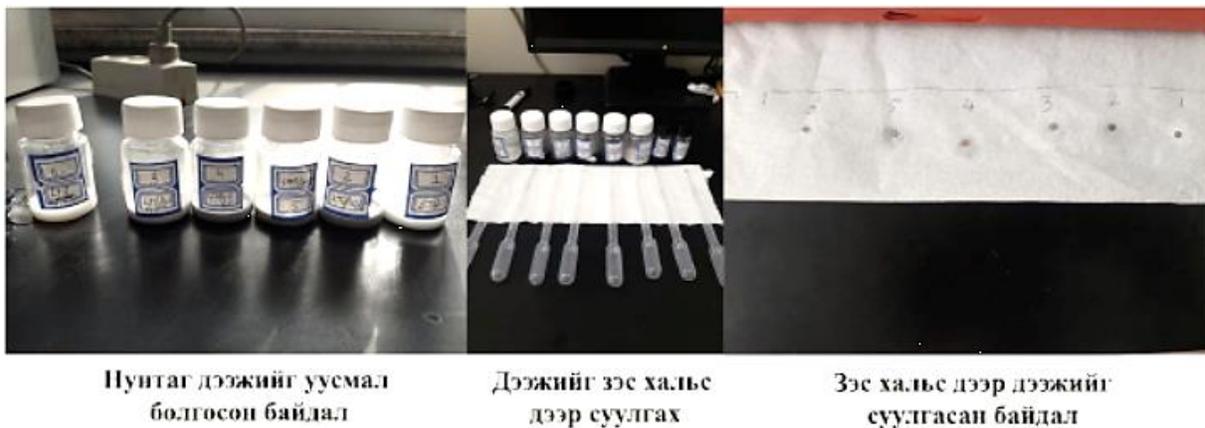
Зураг 3.10. Графенаар хольцолсон итинел $Li_4Ti_5O_{12}$ -ийн хэт ягаан туяаны шингээлтийн спектр

Харин 297 нм-д илэрсэн шингээлтийн пик нь графен оксид дахь С-О-ийн холбоо агуулсан функциональ бүлгүүдийг илэрхийлж байна. Шпинел $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ыг графенаар хольцолсны дараах хэт ягаан туяаны шингээлтийн спектрийг харахад графен оксидын 229 нм орчимд илэрч байсан С-С-ийн пик 281 нм орчимд шилжсэн бөгөөд графен оксидын функциональ бүлгүүдийн пик илрээгүй. Функциональ бүлгүүдийн пик илрэхгүй байгаа нь графен оксид бүрэн ангижирч, дан графен үүссэн болохыг илтгэж байна. Эндээс $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ыг графенаар хольцлох туршилт амжилттай болсон нь харагдаж байна.

3.1.6. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{G}$ нэгдлийн трансмишн электрон микроскоп (ТЕМ)-ийн хэмжилтийн үр дүн

Графенаар хольцолсон $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ дээжийн бөөмийн хэмжээ, хэлбэр, тархалтыг илүү өндөр нарийвчлалтай тодорхойлохын тулд трансмишн электрон микроскопийн хэмжилтийг хийв.

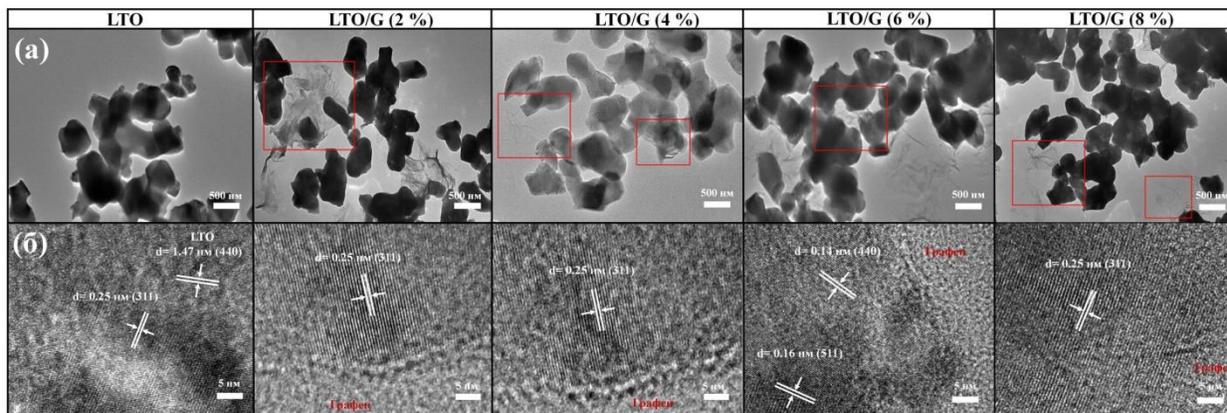
Дээж бэлтгэл: Гарган авсан нунтаг дээжүүдийг хэмжилтэнд бэлдэхдээ дээж бүрээс 0.06 гр-ийг хэмжин авч, тус бүр дээр 3 мл этанолыг нэмж уусмал төлөвт оруулна. Үүний дараа 30 минутын турш хэт авиагаар үйлчлэн дисперсжүүлнэ. Тусгай зориулалтын зэс хальс дээр дээжээс 1 дуслыг дусаан, тасалгааны температурт 24 цаг хатаана (зураг 3.11).



Зураг 3.11. ТЕМ-ийн хэмжилтийн дээж бэлтгэх дараалал

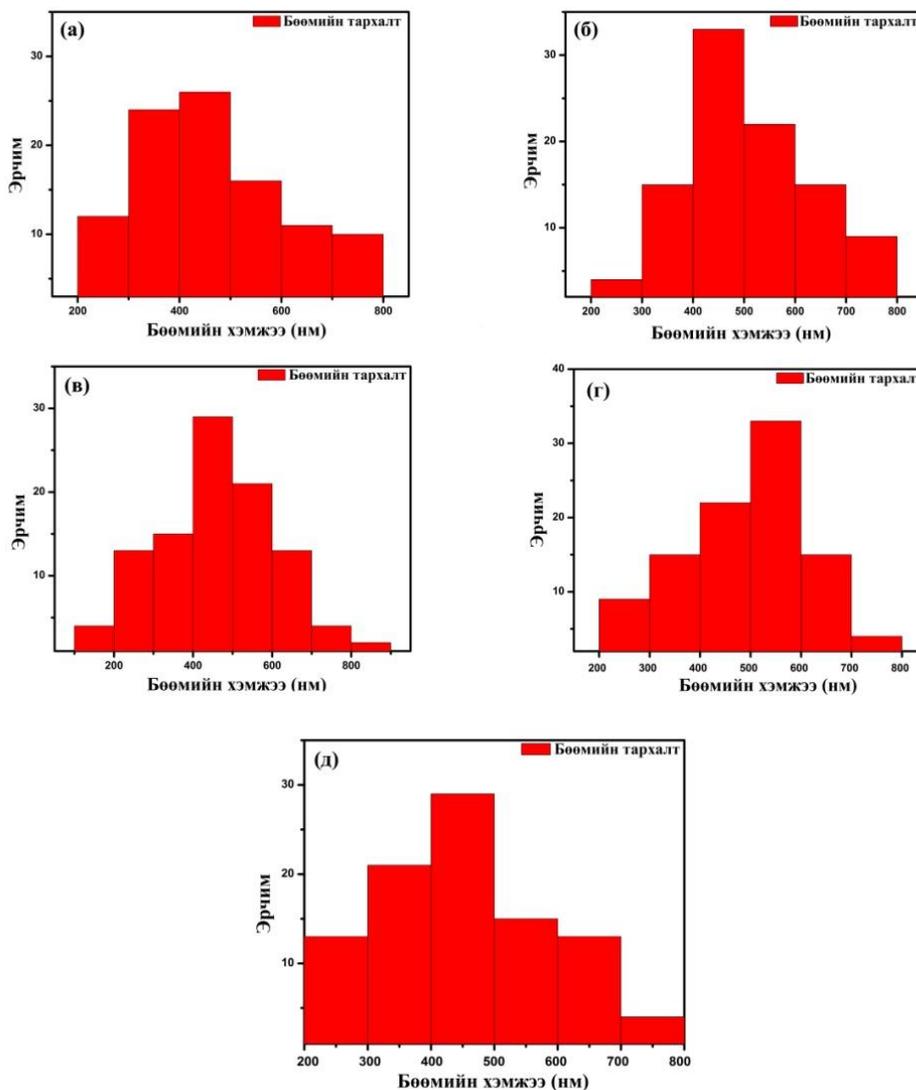
Трансмишн электрон микроскоп нь өндөр нягтаршилтай болон бага нягтаршилтай гэсэн 2 төрлөөр дээжийн бөөмийн дүрсийг буулгадаг. Бага нягтаршилтай дүрс буюу 500 нм-ийн түвшинд гарган авсан дээжийн бөөмүүдийн хэлбэр, хэмжээ, морфологийг тодорхойлдог. Харин өндөр нягтаршилтай буюу 5 нм-ийн түвшинд харах дүрсээс тухайн

дээжийн кристалл бүтцийг нарийн харж чадах бөгөөд кристаллографын хавтгайг тодорхойлох боломжтой. Хэмжилтийн үр дүнг зураг 3.12-т үзүүлээ.



Зураг 3.12. Графенаар хольцолсон шпинел $Li_4Ti_5O_{12}$ -ийн трансмишин электрон микроскопийн хэмжилтийн үр дүн

Микроскопоор буулгасан зургаас харахад дээжүүдэд шпинел $Li_4Ti_5O_{12}$ кристалл (тод) болон графены үе (бүдэг) үүссэн байгаа нь улаан тэгш өнцөгтөөр тэмдэглэсэн хэсэгт тод харагдаж байна. Бөөмийн түгэлтийн гистограммыг *GMS-3* програмыг ашиглан боловсруулав (зураг 3.13).

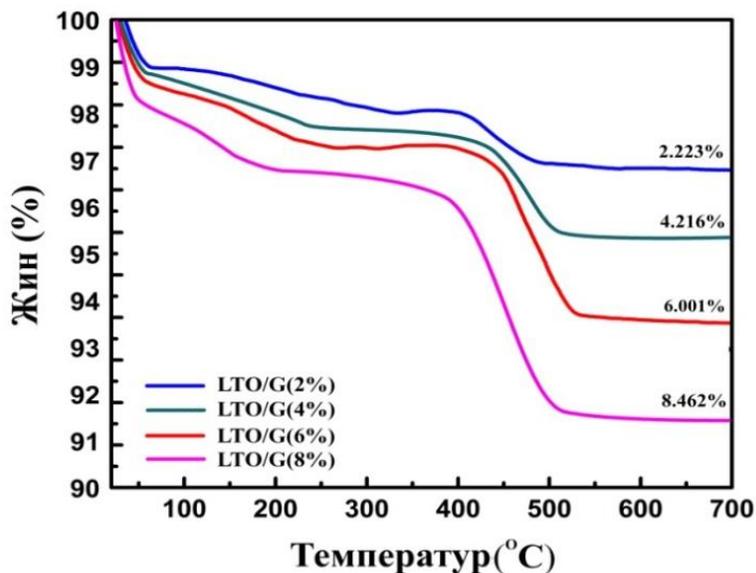


Зураг 3.13. $Li_4Ti_5O_{12}/G$ -ийн бөөмийн тархалтын гистограмм
 (а) цэвэр $Li_4Ti_5O_{12}$; (б) $Li_4Ti_5O_{12}/G$ 2%; (в) $Li_4Ti_5O_{12}/G$ 4%;
 (г) $Li_4Ti_5O_{12}/G$ 6%; (д) $Li_4Ti_5O_{12}/G$ 8%

Эндээс бидний гарган авсан цэвэр $Li_4Ti_5O_{12}$ дээжийн бөөмийн дундаж хэмжээ 431.54 нм; $Li_4Ti_5O_{12}/G$ 2% дээжийн бөөмийн дундаж хэмжээ 466.49 нм; $Li_4Ti_5O_{12}/G$ 4% дээжийн бөөмийн дундаж хэмжээ 477.73 нм; $Li_4Ti_5O_{12}/G$ 6% дээжийн бөөмийн дундаж хэмжээ 487.12 нм; $Li_4Ti_5O_{12}/G$ 8% дээжийн бөөмийн дундаж хэмжээ 490.01 нм тус тус байв. Графены агуулга нэмэгдэхэд бөөмийн хэмжээ ихсэж байгаа зүй тогтол ажиглагдаж байна.

3.1.7. $Li_4Ti_5O_{12}/G$ нэгдлийн термогравиметр (TGA)-ийн хэмжилтийн үр дүн

Термогравиметрийн анализар дээжид агуулагдах графены агуулгыг тодорхой температурын утгад харгалзах жингийн алдагдлаар тодорхойллоо. Графен нь харьцангуй нам температурт 650К буюу 350⁰С-д шатдаг.

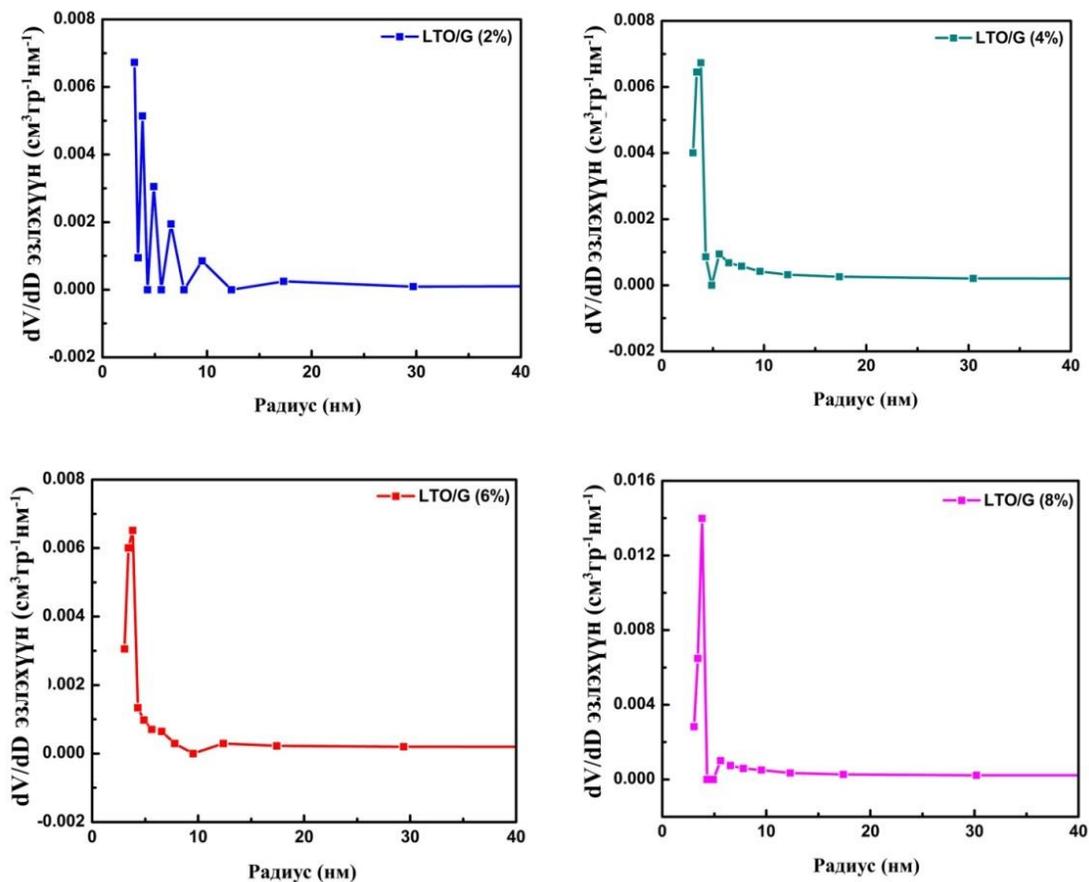


Зураг 3.13. Графенаар хольцолсон шпинел $Li_4Ti_5O_{12}$ -ийн термогравиметрийн хэмжилтийн үр дүн

Хэмжилтийн үр дүнг үзүүлсэн зураг 3.13-аас харахад дээжүүдэд жингийн алдагдал 2.22-8.46% тус тус гарч байгаа нь бидний синтезлэн гарган авахдаа графеныг $Li_4Ti_5O_{12}$ -ын жингийн 2-8%-д хольцолсон утгатай тохирч байна.

3.1.8. $Li_4Ti_5O_{12}/G$ нэгдлийн хувийн гадаргуугийн талбайг тодорхойлсон BET хэмжилтийн дүн

BET хэмжилтээр графенаар хольцолсон $Li_4Ti_5O_{12}$ дээжийн хувийн гадаргуугийн талбайг тодорхойлсон.



Зураг 3.14. ВЕТ хэмжилтийн үр дүн

Бид гарган авсан графенаар хольцолсон литийн титанат ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{G}$)-ын хувийн гадаргуугийн талбайг тодорхойлоход:

| Дээжүүд | $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{G}2\%$ | $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{G}4\%$ | $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{G}6\%$ | $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{G}8\%$ |
|---|---|---|---|---|
| $S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{гр}$ | 6.82 | 9.57 | 11.34 | 13.68 |

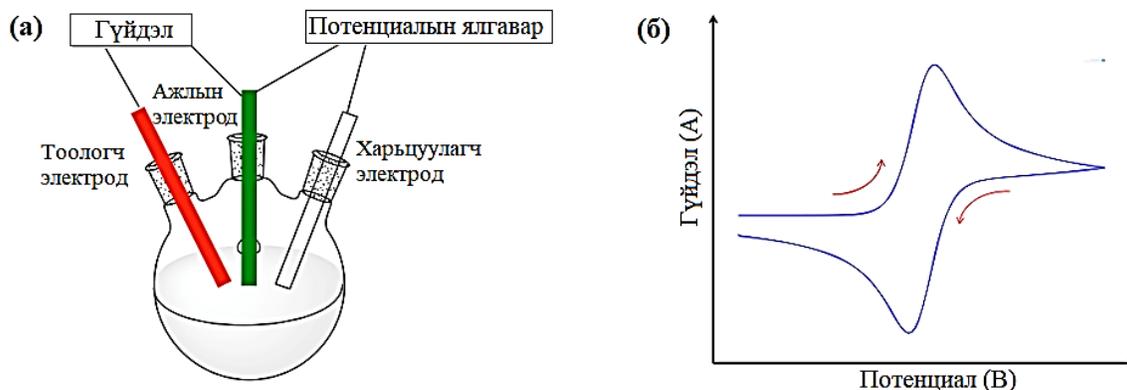
Эндээс харахад графены хольцын хэмжээ ихсэхэд дээжийн хувийн гадаргуугийн талбай ихсэж байгаа нь уг анодын багтаамж болон цахилгаан дамжуулал нэмэгдэж байгааг илтгэж байна.

Төслийн үр дүнгийн даалгавар 4. Электродын материалын цахилгаан химийн үзүүлэлтүүдийг тогтоох;

БҮЛЭГ IV. ЭЛЕКТРОДЫН МАТЕРИАЛУУДЫН ЦАХИЛГААН ХИМИЙН ШИНЖ ЧАНАРЫН СУДАЛГАА

4.1. PaniNF/GO болон PaniNP/GO композит композит нэгдлийн цахилгаан химийн шинж чанарын судалгаа

Эргэх процессын гүйдэл хүчдэлийн хамаарлыг хэмжсэн 3 электрод бүхий цахилгаан химийн системийн ерөнхий схемийг зураг 4.1-т үзүүлэв. Бидний ашигласан 3 электрод бүхий цахилгаан химийн систем нь I зэргийн цахилгаан химийн систем юм. Энэ хэмжилтээр электродын потенциалыг тооцохоос гадна электродын цахилгаан химийн идэвхит гадаргуугийн талбайг тодорхойлдог. Энд ажлын, харьцуулах буюу стандарт, тоологч электродууд байдаг. Харьцуулах болон ажлын электродын хоорондох потенциалын ялгавараар электродын потенциалыг тохируулж, тоологч болон ажлын электродын хоорондох гүйдлийг хэмжих замаар гүйдэл-хүчдэлийн хамаарлын CV- муруйг байгуулна.



Зураг 4. 1. (а) Цахилгаан химийн 3 электродтой хэлхээ, (б) электродын потенциалын CV муруй

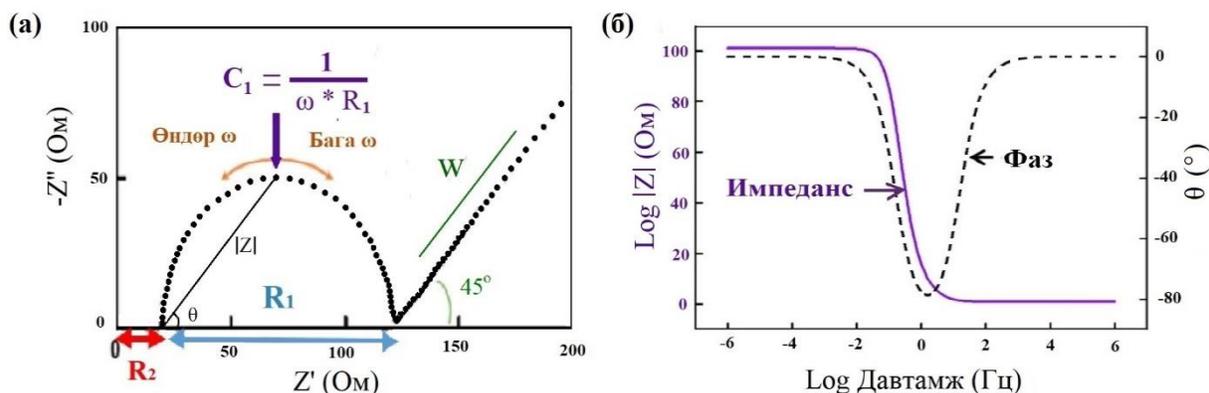
Цахилгаан химийн импеданс (EIS) спектроскопи нь цахилгаан химийн үүр, эсвэл хэлхээгээр гүйх хувьсах гүйдлийн давтамжаас хамаарсан системийн эсэргүүцлийг хэмждэг арга юм. Өөрөөр хэлбэл, хувьсах гүйдлийн давтамжаас хамаарах эсэргүүцлийг импеданс буюу хуурмаг эсэргүүцэл (Z'') гэж ойлгодог (зураг 4.3). Цахилгаан химийн системийн нийт эсэргүүцэл нь хуурмаг болон бодит эсэргүүцлийн (Z') нийлбэр бөгөөд комплекс эсэргүүцлийн утгаар илэрхийлэгддэг.

$$Z(\omega) = Z' + Z'' \quad (1)$$

$$Z' = |Z|\cos\theta \quad Z'' = |Z|\sin\theta \quad (2)$$

Энд $|Z|$ – хуурмаг эсэргүүцлийн абсолют утга, θ – фазын өнцөг.

Импеданс спектроскопийн хэмжилтийн утгуудаар Найквистийн (комплекс) болон Бодийн (вектор) хавтгайг байгуулдаг (Зураг 4.2 а, б). Мэдрэгч сенсорууд, шүүлтүүр, транзистор гэх мэт электроникийн эд ангиудад фазын өөрчлөлтийг ажиглах замаар системийн тогтвортой байдлыг хянах, тогтооход Бодийн муруйг ашигладаг.



Зураг 4.2. Импеданс спектроскопийн (а) Найквистийн болон (б) Бодийн хавтгай

Манай системийн хувьд идеал конденсатор биш учир эквивалент хэлхээ байгуулж, Найквистийн муруйг хэмждэг. Энэ хэлхээнд электролитийн эсэргүүцэл (R_2), цэнэг зөөлтийн эсэргүүцэл (R_1), багтаамж (C_1) болон нэмэлтээр системд явагдах диффузийн процессыг тооцсон Варбургийн эсэргүүцэл (W)-ийг авч үзнэ.

Цэнэг зөөлтийн эсэргүүцэл (R_1) нь цахилгаан химийн урвалын кинетикийг илэрхийлэх бөгөөд энэ нь электродын гадаргуу, фазын шилжилт, хориотой бүсийн өргөн, партиклын хэмжээ зэргээс хамаардаг [54]. Электрод болон электролитийн шүргэлцэх гадаргуу дээр цахилгаан цэнэгийн хос үе үүсэх ба багтаамжийн хэмжээ (C_1) нь электродын гадаргуу, багтаамжийн алдагдал, нэгэн жигд бус түгэлт зэрэг хүчин зүйлүүдээс хамаардаг. Варбургийн эсэргүүцэл (W) нь нам давтамжийн мужид 45° чиглэлд (идеал конденсаторын хувьд 90° чиглэлд) хэмжилтийн муруйгаар илэрхийлэгддэг. Энэ эсэргүүцэл нь давтамжтай урвуу ($1/\sqrt{\omega}$) хамааралтай учир давтамжийн их мужид маш бага хэмжигдэхүүн буюу кинетик процесст тооцох шаардлагагүй байдаг. Зураг 4.2а-д үзүүлсэн хагас дугуйн нум (электрод электролитийн гадаргуу дээр явагдах кинетик процесс)-ны диаметр (Z'' хамгийн

бага байх утга) нь эсэргүүцлийн хэмжээг илэрхийлдэг бол өнцөг давтамж (ω_{\min}) нь багтаамжийг тооцоолоход ашиглагддаг.

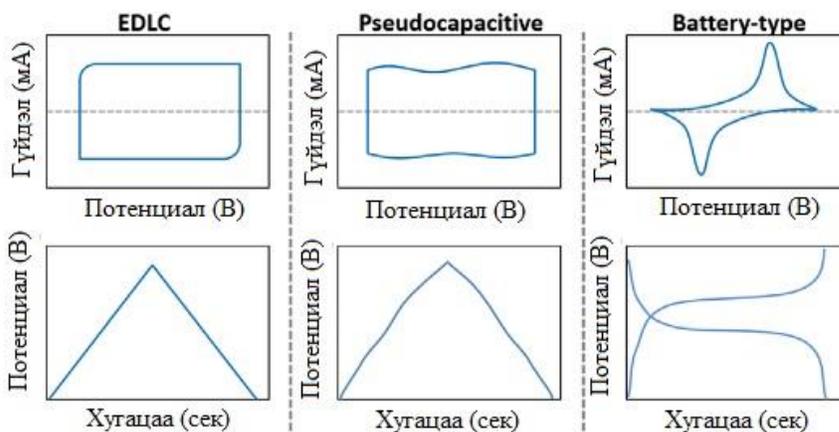
Супер конденсаторыг дотор нь цахилгаан цэнэгийн хос үе дээр суурилсан конденсатор (EDLCs), псевдоконденсатор гэж ангилдаг. EDLCs конденсаторын хувьд электрод-электролитын шүргэлцэх зааг дээр цэнэгүүд цахилгаан статик хэлбэрээр хуримтлагддаг бол псевдоконденсаторын тохиолдолд электродын материалын гадаргуу дээр (эсвэл гадаргуугийн орчимд) эргэх редокс урвал эсвэл цахилгаан-адсорбц (electrosorption)-ийн улмаас цэнэг хуримтлагддаг.

Конденсаторын гол үзүүлэлт болох багтаамж (C)-ыг *цэнэглэгдэх болон цэнэг алдалт* ($CD - charge/discharge$)-ын цикл процессын хэмжилтийн үр дүнгээс тооцоолдог [55]. Электродын хувийн цахилгаан багтаамж (C_s)-ийг дараах томъёогоор тодорхойлдог.

$$C_s = \frac{I * \Delta t}{\Delta V * m} \quad (3)$$

Энд: C_s – хувийн цахилгаан химийн багтаамж, I – цэнэг алдах үеийн гүйдэл, ΔV – цэнэг алдах үеийн потенциалын ялгавар, Δt – цэнэг алдалтын хугацаа, m – электродын идэвхтэй масс.

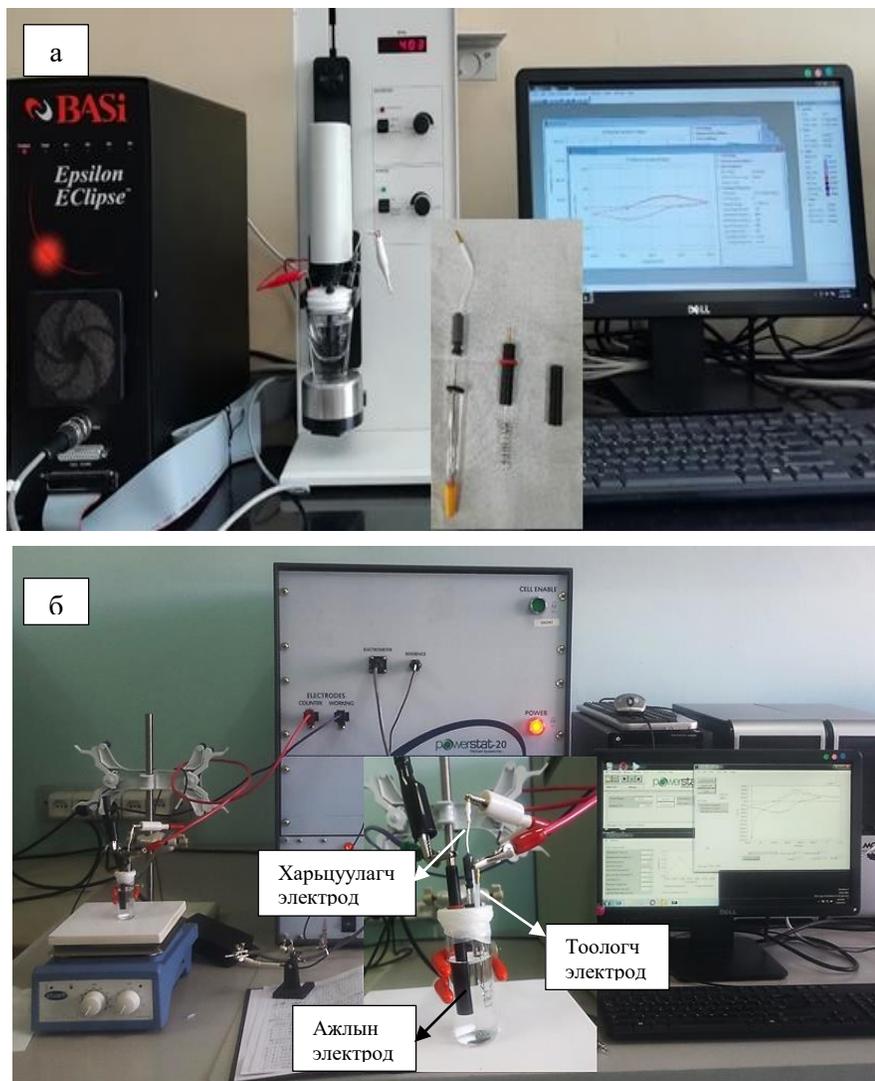
Томъёо 3-т үзүүлснээр гүйдэл тогтмол тохиолдолд конденсатор цэнэглэгдэх үед хүчдэл тогтмол хурдаар ихсэж, цэнэгээ алдах үед буурч байна. Ингэснээр гурвалжин хэлбэрийн цэнэглэгдэх болон цэнэг алдалтын буюу хүчдэл, хугацааны хамаарлын муруй потенциометрт зураг 4.3-т үзүүлснээр бүртгэгдэнэ.



Зураг 4.3. Цахилгаан цэнэгийн хос үе дээр суурилсан конденсатор (EDLCs), псевдоконденсатор, батарейн CV-грам болон цэнэглэгдэх/цэнэг алдалтын муруйнууд

Псевдоконденсаторын хувьд идеал гурвалжинтай төстэй боловч бага зэрэг хазайсан (inflection point) муруй ажиглагддаг.

Хэмжилтэнд ашигласан багаж: PaniNF/GO болон PaniNP/GO композит нэгдлүүдийн цахилгаан химийн шинж чанарыг тодорхойлохдоо эргэдэг дискэн электрод бүхий *Epsilon Eclipse* болон гурван электрод (ажлын, харьцуулагч, тоологч) бүхий *Powerstat 20* маркын цикл вольтамперметр (CV) багажуудыг ашиглалаа (зураг 4.4).



Зураг 4.4.(a) *Epsilon Eclipse* потенциометр (б) *Powerstat 20* потенциометр

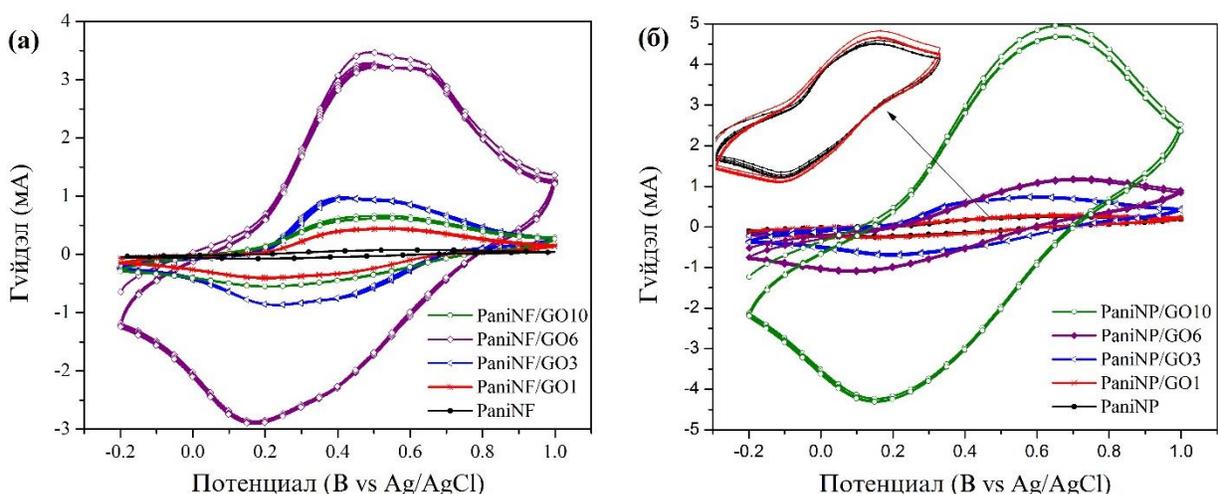
Ажлын электрод бэлтгэх: Ажлын электродод 3мм диаметртэй нүүрс төрөгчийн (glassy carbon) электродыг ашигласан. Инкийг 5мг нунтаг электродын материал, 5мл нафионы уусмалыг (5wt%) 1мл этанолд хийж 20 минут хэт авиагаар үйлчлүүлэн бэлтгэнэ. Үүссэн

инкээр электродын гадаргуу дээр нимгэн үе үүсгэж, потенциалыг 1M H₂SO₄ электролитийн уусмалд, Ag/AgCl харьцуулагч электрод ашиглан тодорхойлов.

Гарган авсан дээжүүдээр ажлын электродыг бэлтгэж гүйдэл хүчдэлийн хамаарал (CV), цэнэглэгдэх/цэнэг алдах (CD) болон цахилгаан химийн импеданс (EIS) спектрокопийн анализыг хийв.

4.1.1. PaniNF/GO болон PaniNP/GO композит нэгдлүүдийн циклик вольтметр (CV)-ийн анализ

PaniNF/GO болон PaniNP/GO композит нэгдлүүдийн гүйдэл хүчдэлийн хамаарлын CV хэмжилтийг -0.2...1В потенциалын мужид 100 мВ/сек алхмын хурдтайгаар гүйцэтгэн хэмжсэн CV муруйг зураг 4.5-д үзүүлээ. Графены оксид нь дангаараа исэлдэн ангижрах урвалын идэвх муу байдаг. CV муруйн тоон утгуудаас харахад PaniNF/GO1%; PaniNF/GO3%; PaniNF/GO6%; PaniNF/GO10% дээжүүдийн хувьд хүчдэл 0.6 В байхад I_{max}=0.4 мА, 1 мА, 3.18 мА, 0.6 мА гүйдлийн утгатай байна. Эндээс графен оксидын концентраци 6%-д хүрэхэд исэлдэн-ангижрах урвалын идэвх хамгийн өндөр буюу редокс пик 10 дахин өссөн байна.



Зураг 4.5. (а) PaniNF/GO болон (б) PaniNP/GO композит нэгдлүүдийн CV-грам

CV анализаас исэлдэх процессын үеийн хүчдэл тогтмол буюу 0.6В байхад дээж тус бүр PaniNF/GO1%; PaniNF/GO3%; PaniNF/GO6%; PaniNF/GO10% харгалзан I_{max}=0.04мА, 0.05мА, 1.18мА, 4.94мА гүйдлийн утгатай, харин ангижрах потенциал 0.1В байхад I_{max}=-0.05мА, -0.04мА, -1.07 мА, -4,25 мА утгатай байна. Эндээс харахад графены оксидын концентраци жингийн 10%-тай байхад исэлдэн ангижрах урвалын идэвх хамгийн өндөр

буюу редокс пик 50 дахин өссөн байна. Энэ нь полианилин болон графены оксидын молекулуудын хооронд цахилгаан таталцлын хүч үйлчилж, π-π давхар холбоо, устөрөгчийн холбоо үүссэн ба илүү сүвэрхэг бүтэц бүхий композит нэгдэл үүсжээ. Композит нэгдэл үүсэхэд полианалины бөөмнөрөл (агломераци) багасч, каталитик шинж чанар сайжирсан байна. Эндээс полианилиныг графены оксидоор хольцолсноор цахилгаан химийн идэвх сайжирсан байна.

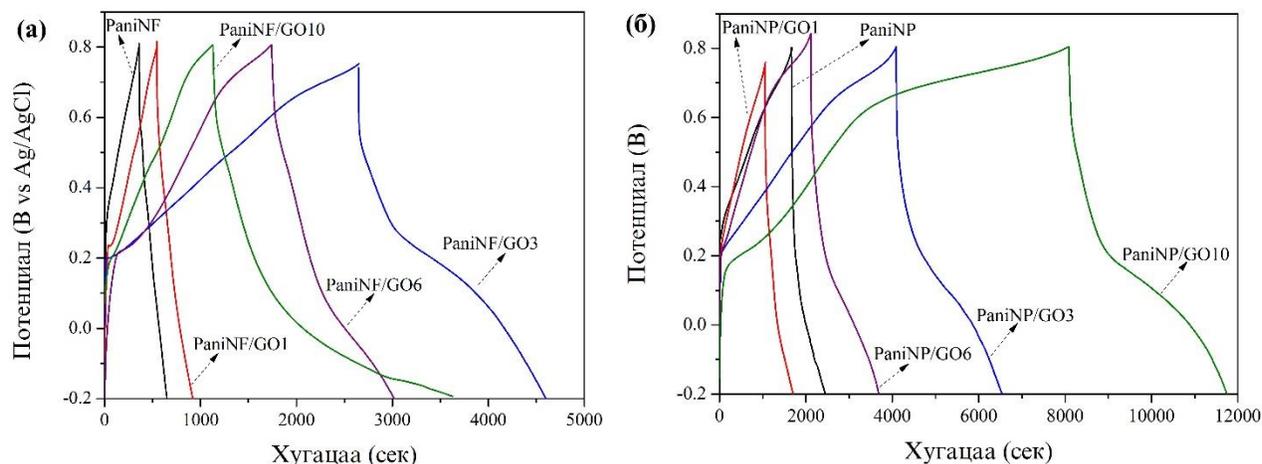
4.1.2. *PaniNF/GO* болон *PaniNP/GO* композит нэгдлүүдийн цэнэглэгдэх/цэнэг алдах (CD) анализ

Гарган авсан PaniNF/GO болон PaniNP/GO композит нэгдлүүдийн цахилгаан химийн багтаамжийг тодорхойлохын тулд цэнэглэгдэх/цэнэг алдах хэмжилтийг -0.2...0.8В потенциалын мужид 0.1 А/гр (Зураг 4.6 а,б) гүйдлийн нягттайгаар хэмжилтийг гүйцэтгэв.

Энд PaniNF/GO1 болон PaniNP/GO1 композит нэгдлүүд нь хамгийн богино хугацаанд цэнэгээ алдаж байгаа бол PaniNF/GO6 болон PaniNP/GO10 дээжний хувьд цэнэглэгдэх/цэнэг алдах процесс хамгийн удаан үргэлжилж байна. Эндээс хувийн цахилгаан химийн багтаамжийг тооцоолоход хольцлоогүй полианилины хувьд 27-30 Ф/г байсан бол PaniNF/GO6 болон PaniNP/GO10 дээжний хувьд хувийн цахилгаан багтаамж 250 Ф/г болон 355 Ф/г болж өссөн байна. Хэмжилтийн муруйгаас тооцож олсон дээж тус бүрийн цахилгаан химийн хувийн багтаамж (C_s)-ийг тооцоход:

| | | | | | |
|-------------|--------|------------|------------|------------|-------------|
| | PaniNF | PaniNF/GO1 | PaniNF/GO3 | PaniNF/GO6 | PaniNF/GO10 |
| C_s (Ф/г) | 30 | 35 | 204 | 250 | 94 |
| | PaniNP | PaniNP/GO1 | PaniNP/GO3 | PaniNP/GO6 | PaniNP/GO10 |
| C_s (Ф/г) | 27 | 68 | 190 | 118 | 355 |

Зураг 4.6 а,б-д үзүүлснээр графен оксидыг 3-10% хольцолсон композит нэгдлүүдэд цэнэг алдах муруйд хазайлт ажиглагдсан нь бидний гарган авсан электродын материал нь псевдоконденсаторын шинж чанарыг үзүүлж байна.

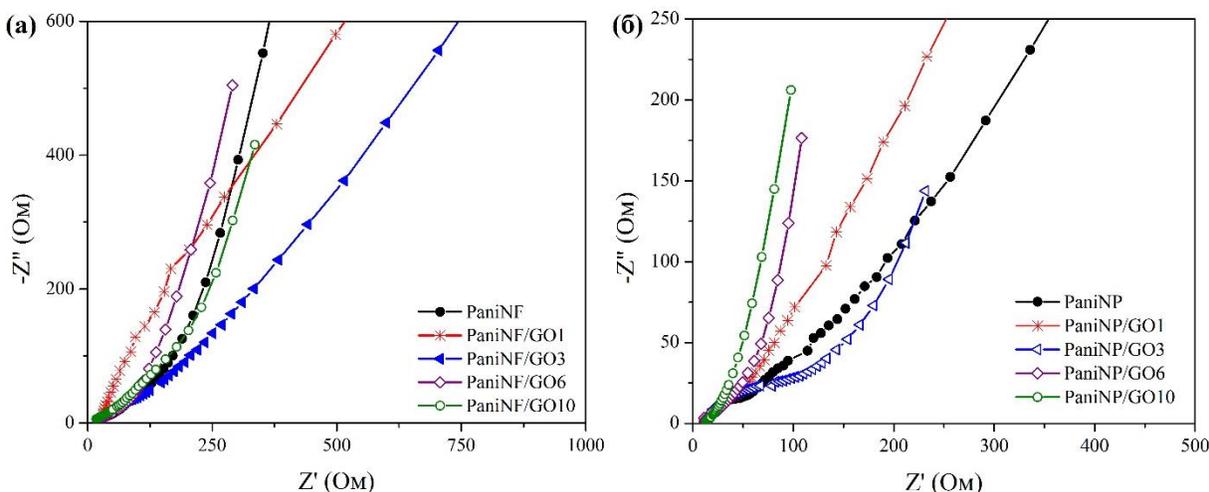


Зураг 4.6. (а) *PaniNF/GO* болон (б) *PaniNP/GO* композит нэгдлүүдийн цэнэглэгдэх болон цэнэгээ алдах муруй

4.1.3. *PaniNF/GO* болон *PaniNP/GO* композит нэгдлүүдийн цахилгаан химийн импеданс (EIS) спектрокопийн анализ

Зураг 4.7-д гарган авсан *PaniNF/GO* болон *PaniNP/GO* композит нэгдлүүдийн Найквистийн хавтгай дээр байгуулсан цахилгаан химийн импеданс спектр (EIS)-ийн муруйг үзүүллээ. Хэмжилтийг 10мГц ... 10 кГц давтамжийн мужид тогтмол гүйдлийн 5В-ийн хүчдэлтэйгээр гүйцэтгэв. Хэмжилтийн муруйнууд хэвтээ тэнхлэгтэй 45° чиглэлд байгаа нь Варбург эсэргүүцэл [56-58] буюу электродын материалын импеданс эсэргүүцлийг заана. Өөрөөр хэлбэл, босоо тэнхлэг нь электродын материалын багтаамжийг, хэвтээ тэнхлэг нь эсэргүүцлийг илэрхийлнэ [59].

PaniNF/GO болон *PaniNP/GO* композит нэгдлийн EIS муруй нь 40-90° чиглэлд босоо шулуун байгаа нь эсэргүүцэл багатай, багтаамж өндөр болохыг харуулж байна. Энд *PaniNF/GO6* болон *PaniNP/GO10* дээжийн хувьд хувийн цахилгаан багтаамж хамгийн их байгаа учир бусад дээжүүдтэй харьцуулахад муруйн налалтын өнцөг өндөр байна.



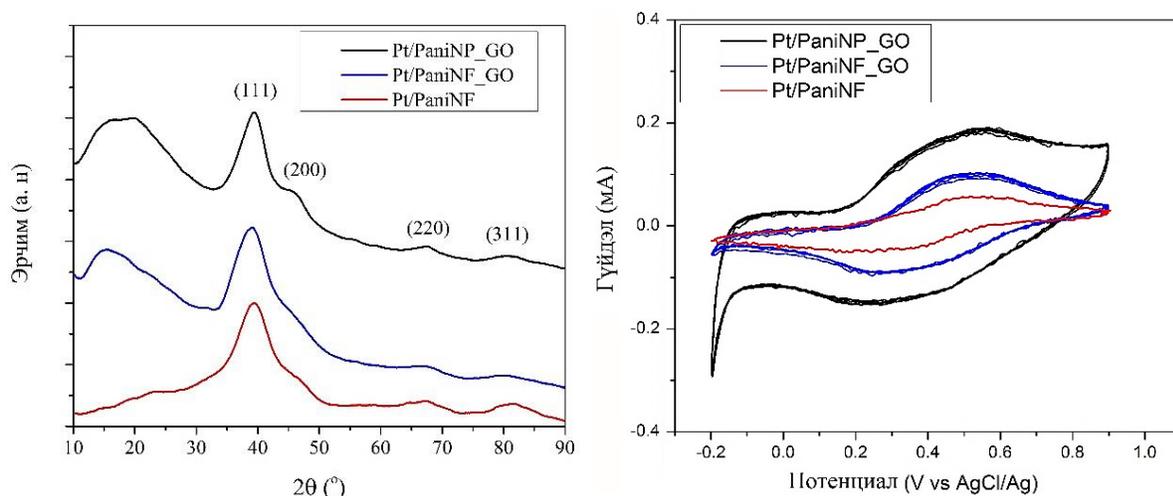
Зураг 4.7. (а) PaniNF/GO болон (б) PaniNP/GO композит нэгдлүүдийн EIS муруй

4.1.4. Pt/PaniNF/GO болон Pt/PaniNP/GO катализаторын XRD болон CV анализ

Гарган авсан PaniNF/GO6 болон PaniNP/GO10 композит нэгдлүүд дээр цагаан алт (Pt) суулгаж гарган авсан катализаторуудын рентген дифракцын спектр болон цахилгаан химийн CV хэмжилтийн үр дүнг зураг 4.8-д үзүүлээ. Рентген дифракцаас харахад полинанилин болон графен нь $2\theta=30^\circ$ -аас урагш бүртгэгдэж, харин цагаан алт $2\theta=39^\circ, 45^\circ, 68^\circ, 81^\circ$ сарнилын өнцгийн мужид Pt(111), Pt(200), Pt(220), Pt(311) хавтгайн пикүүд илэрсэн. Энэ гарган авсан суурь материал PaniNF/GO6 дээр нь цагаан алтны (Pt) партикл суусныг баталж байна. Кристаллитын хэмжээг Шеррерийн тэгшитгэлээр Pt(111) пикийн хувьд тооцоолж, Pt/PaniNF/GO нано-файбер болон Pt/PaniNP/GO нано-партикл электродуудын гүйдэл хүчдэлийн хамаарлыг хэмжиж идэвхт гадаргуун талбай буюу исэлдэн-ангирх урвал явагдаж байгаа талбайг тооцоолж хүснэгт 4.1-т үзүүлээ.

Хүснэгт 4.1. PaniNF/GO болон PaniNP/GO дээжнүүдийн кристаллитын хэмжээ болон электродын идэвхит гадаргуун талбайг тодорхойлсон үр дүн

| Дээжүүд | Кристаллитын хэмжээ (Å) | Идэвхит гадаргуун талбай (м ² /г) |
|---------------|-------------------------|--|
| Pt/Pani-NF | 10.2 ± 0.02 | 12 |
| Pt/Pani-NF/GO | 15.1 ± 0.03 | 23 |
| Pt/Pani-NP/GO | 16.3 ± 0.04 | 52 |



Зураг 4.8. (а) Pt/PaniNF/GO болон Pt/PaniNP/GO катализаторуудын рентгеннограмм (б) CV-грам

Цагаан алт (Pt) нэмсэн нано-файбер катализаторын хувьд идэвхт гадаргуун талбай нь Pani-NF нано-файбер суурь материалын утгаас бага, харин Pani-NP нанопартиклын хувьд гадаргуун талбай нь цагаан алт нэмсний дараа $16 \text{ м}^2/\text{г}$ утгаас $52 \text{ м}^2/\text{г}$ хүртэл өссөн байна. Эндээс бидний сонгосон Pt суулгах этиленгликолиор ангижруулах арга нь полианилины нано-файбер суурь материалын хувьд тохиромжгүй болох нь харагдаж байна.

4.2. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Графен нэгдлийн цахилгаан химийн шинж чанарын судалгаа

Цахилгаан химийн шинж чанарыг сайжруулахад ихэвчлэн электрон бүтцэд өөрчлөлт ордог. Литийн титанат ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)-ын хувьд хориотой бүсийн өргөн нь ихэвчлэн O-2p, Ti-3d энергийн бүсүүдийн оруулсан хувь нэмрээр тодорхойлогдох ба $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ нь тусгаарлагч материал юм. Түүнчлэн Ti ба O атомууд нь хүчтэй холбоогоор холбогдоно. Учир нь O атом нь sp^3 эрлийзжилт үүсгэдэг ба эрлийз орбитууд нь хамгийн ойрын Ti атомын 3d энергийн бүстэй давхацдаг. Энэ ковалент холбоо нь $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ба түүний литижсэн төлөвүүдийн термодинамикийн тогтвортой байдалтай шууд хамааралтай [14].

Иймд $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ын цахилгаан дамжуулах шинж чанарыг сайжруулахад үр дүнтэй аргуудын нэг нь системийг олон валент элементүүдээр (нэмэлт валентын электронууд) хольцлох юм. Хэрэв чөлөөт электронуудыг хольцлох замаар системд нэвтрүүлбэл эдгээр электронууд нь хоосон Ti-3d түвшинг эзэлж, Ферми түвшин дамжуулагч бүсийн эцэс рүү шилжиж, улмаар металл шинж чанартай болно.

Хольцлох арга нь $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ын цахилгаан дамжууллыг сайжруулахаас гадна Li ионуудын нэвчилтийн хурдыг сайжруулдаг хялбар бөгөөд үр дүнтэй арга юм. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ыг

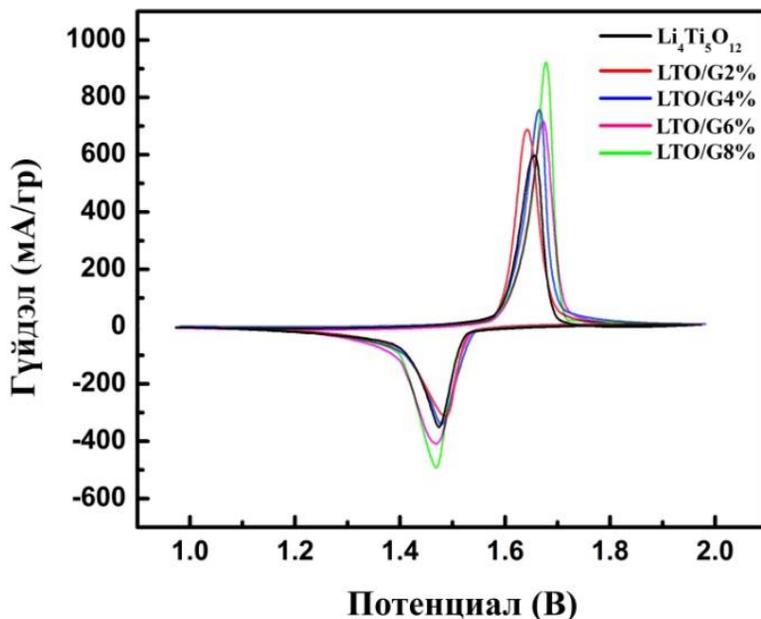
шүлтийн металлын ионууд (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}), шилжилтийн металлууд (V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{4+} , Co^{3+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , Mo^{4+}), мөн газрын ховор элементүүд (La^{3+} , Ru^{4+})-ээр, түүнчлэн анионуудаар (F^- , Br^-) хольцолсон туршилтыг олон арван ажлууд байдаг. Үүнээс гадна цахилгаан химийн үзүүлэлтийг сайжруулах зорилгоор хүчилтөрөгчийн хоосон зай үүсгэх, устөрөгчөөр хольцлох зэрэг аргуудыг ашигладаг.

Лю., нар [19] нь анх ab initio тооцооллыг ашиглан $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ыг катионуудаар хольцлох замаар (Mg, Cr, Ni, эсвэл Fe) үүсэх электрон бүтцийн өөрчлөлтийг урьдчилан таамаглажээ.

4.2.1. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{G}$ нэгдлийн циклик вольтметр (CV)-ийн хэмжилтийн үр дүн

Графенаар хольцолсон нунтаг шпинел $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ дээжийг цахилгаан химийн шинж чанарыг хэрхэн сайжирсан болохыг хольцлоогүй цэвэр $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -тай харьцуулах зорилгоор электродын нимгэн хальс болгон бэлтгэж гүйдэл хүчдэлийн хамаарлыг циклик вольтметр багажийн тусламжтай хэмжив. Хэмжилтийн алхмыг 0.1 мВ/с хурдтайгаар явуулж, үр дүнг зураг 4.9-д харуулав.

Хэмжилтээр ойролцоогоор 1.5В орчимд исэлдэх болон ангижрах үеийн шовх хэлбэртэй пикүүд илэрсэн. Цэвэр $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ болон графенаар хольцолсон $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{G}$ дээжүүдийн аль аль нь цахилгаан химийн урвалын кинетик сайн байлаа.



Зураг 4.9. Графенаар хольцолсон шпинел $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ын циклик вольтметрийн хэмжилтийн үр дүн

*Хүснэгт 4.2. $Li_4Ti_5O_{12}$ болон $Li_4Ti_5O_{12}/G$ нэгдлийн
циклик вольтметрийн хэмжилтийн үр дүн*

| Анодууд | E_{pa} (В) | E_{pk} (В) | ΔE_p (мВ) |
|-----------------------------|--------------|--------------|-------------------|
| $Li_4Ti_5O_{12}$ | 1.63 | 1.46 | 162 |
| $Li_4Ti_5O_{12}/$ Графен 2% | 1.61 | 1.48 | 134 |
| $Li_4Ti_5O_{12}/$ Графен 4% | 1.61 | 1.45 | 201 |
| $Li_4Ti_5O_{12}/$ Графен 6% | 1.65 | 1.45 | 211 |
| $Li_4Ti_5O_{12}/$ Графен 8% | 1.68 | 1.46 | 217 |

Анод дээрх пикийн хүчдэлийн утга 1.7В орчимд, харин катод дээрх пикийн хүчдэлийн утга 1.5В орчимд илэрч байв. Графены агуулга ихсэхэд электродын хүчдэлийн утга өссөн. Хүснэгт 4.2-т хольцолсон ($Li_4Ti_5O_{12}/G$) болон хольцлоогүй ($Li_4Ti_5O_{12}$) электродуудын анод болон катод дээрх хүчдэлийн утгуудын зөрүүг үзүүллээ. Энд анод болон катод дээрх потенциалын зөрүү бага гарч байгаа нь бидний гарган авсан электрод дээр туйлшрал бага явагдаж байгааг илтгэж байна. Мөн графены агуулга нэмэгдэхэд пик өргөсөн, эрчим нь өсч байгаа зүй тогтол ажиглагдаж байв.

Төслийн үр дүнгийн даалгавар 5. Li-батарейн материал дахь динамик процессыг онолоор тооцон, туршлагаар (синхротрон цацраг болон нейтроны сарнилын тусламжтай) тогтоож, анод, катод-оор литийн ионы загвар батарейг гарган авах.

V. ОНОЛЫН ЗАГВАРЧЛАЛ, ЗАГВАР БАТАРЕЙ ГАРГАН АВАХ

5.1. Лити ионы батарейн анодын кристалл болон электрон бүтцийн онолын загварчлал

5.1.1. Шпинел $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ нэгдлийг шилжилтийн металаар хольцолсон онолын загварчлал

Судалгааны ажлын онолын хэсгийг Нягтын Функционалын Онол (НФО)-д тулгуурласан *Quantum Espresso Package* программ ашиглан параллель компьютерийн кластерын тусламжтайгаар хийж гүйцэтгэлээ. Энэ программд хавтгай долгионы ойролцоолол ашигласан. Тооцоололд шпинел $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ын 56 атомтай эгэл үүрийг сонгон авч, түүний кристалл болон электрон бүтцийн шинж чанарыг онолоор тодорхойлов. Бид энэ ажлаараа нягтын функционалын онолын хүрээнд кулоны харилцан үйлчлэлийг нэмж тооцсон ерөнхий градиент ойролцоолол (GGA+U) ашиглаж шпинел $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ын кристалл бүтэц, дундаж хүчдэл, электрон бүтцийн шинж чанарын судалгааг хийлээ. Эхлээд бид туршлагын утгууд дээр бэхлэгдсэн торын параметрүүдийг ашиглаж, уг нэгдлийн үндсэн төлөвийн энергийг тооцоолсон бөгөөд энэ тооцооны явцад төлөвийн нягт, бүсийн өргөнийг мөн бодлоо. Энэ онолын дүн нь туршлагын ажилтай сайн тохирч байв.

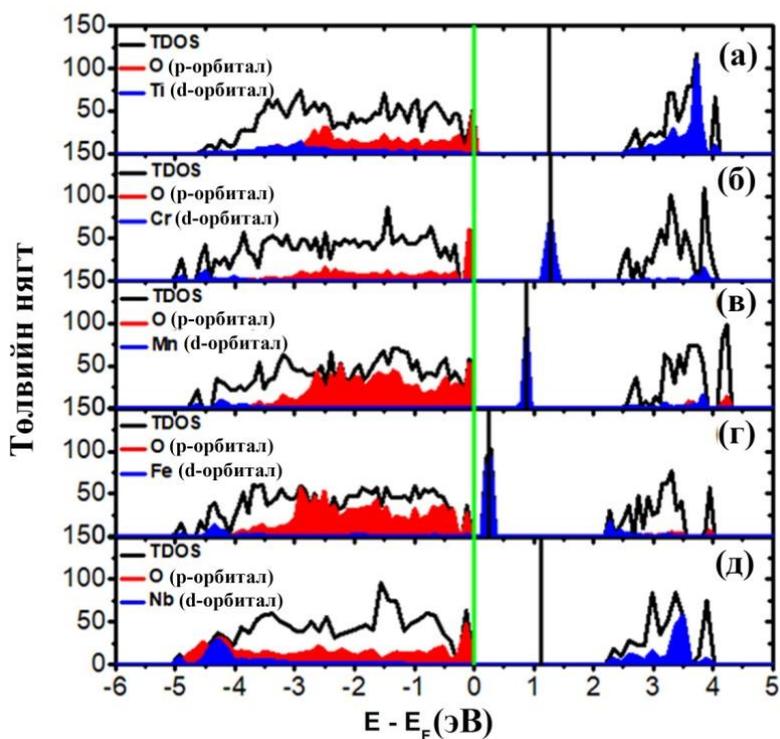
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ нь цэнэглэгдэх болон цэнэг алдах процессын үед шпинел $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ фазаас $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ фазуудын хооронд шилжиж байдаг. Энэ үед бүтцийн параметр болон электрон бүтцэд хэрхэн өөрчлөлт гарахыг таамаглахын тулд бид $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ фазын хувьд онолын тооцоог хийж гүйцэтгэн үр дүнг [5] ажилд хэвлүүлсэн болно.

Энэ суурь судалгааны төслийн хүрээнд шпинел $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ыг зарим шилжилтийн металлууд болох Cr, Fe, Mn, Nb зэрэг элементүүдээр хольцолж, кристалл болон электрон бүтцийн шинж чанарыг тодорхойлсон юм.

Цэвэр $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ын бүтцийг загварчлахдаа базис функцээр Li ($1s^2 2s^1$), Ti ($3s^2 3p^6 3d^2 4s^1$), O ($2s^2 2p^4$) валентын электронуудыг сонгож авсан бол харин шилжилтийн металлуудаар хольцолсон бүтцийг загварчлахдаа базис функцээр Cr ($3d^5 4s^1$), Mn ($3d^5 4s^2$), Fe ($3d^6 4s^2$) and Nb ($4d^4, 5s^1$) валентын электронуудыг тус тус сонгож авав. Энд тайралтын энерги 30 Ry ба тохирох *Monkhrost-Pack* системийг 56 атомтай системд $5 \times 5 \times 5$ гэж сонгож авсан.

Түүнчлэн торын параметр, ионы байрлал, эгэл үүрийн эзлэхүүнийг ашиглан ерөнхий градиентын аргаар бүрэн релаксацид оруулан тооцлоо. Тооцоог бүх релаксацид орсон атомууд дээрх хүч 0.05 эВ/Å -аас бага болох үед зогсоохоор тохируулав. Мөн тооцооны явцад тохирох Кулоны харилцан үйлчлэлийн гишүүн U параметрын утгыг оновчтой тодорхойлохын тулд $4\text{-}8\text{эВ}$ хүртэл утгуудад бодолтыг явуулсан.

Загварчлалын үр дүнгээс харахад шилжилтийн металлуудаар хольцлох үед шпинел $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ын хориотой бүсийн өргөн багасч байв. Энэ нь уг нэгдлийн цахилгаан дамжуулал сайжирч байгааг илтгэнэ. Шилжилтийн металлуудаар хольцолсон бүтцүүдийн төлөвийн нягтыг зураг 5.1-д үзүүллээ.



Зураг 5.1. Шилжилтийн металлуудаар хольцолсон шпинел $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ нэгдлийн төлөвийн нягт

Төлөвийн нягтын тооцооны үр дүнгээс харахад Ферми энергийн мужид шинэ төлөв үүссэн байна. Эдгээр шинэ төлөвүүд нь хольц металлуудын $3d$ орбиталын төлөвийн нягттай харгалзаж байв. Уг тооцооны үр дүнгээс харахад Ферми түвшин дэх $3d$ орбиталын оролцоо нь Cr -ын атомын хувьд Mn болон Fe ийн атомаас их байлаа. Энэ нь шпинел $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ нэгдлийг Cr -оор хольцлох нь Fe , Mn -аар хольцлохоос илүү үр дүнтэйг харуулж байна. Харин Nb -ын атомаар хольцлох үед p орбиталын оролцоо Ферми энергийн

түвшинд илүү байсан бөгөөд хориотой бүсийн өргөн 2.22 эВ болж багассан үр дүн үзүүлсэн. Хүснэгт 5.1-т шилжилтийн металлуудаар хольцлох үед кристалл бүтцийн параметрууд хэрхэн өөрчлөгдсөнийг харуулав.

Хүснэгт 5.1. Шпинел $Li_4Ti_5O_{12}$ нэгдлийг шилжилтийн металлуудаар хольцолсон онолын загварчлалын дүн

| Бүтэц | Торын параметр (Å) | Хориотой бүсийн өргөн (эВ) |
|---|--------------------|----------------------------|
| <i>Хольц шилжилтийн металлууд ($M = Cr, Mn, Fe, Nb$)</i> | | |
| $Li_4Ti_5O_{12}$ | 8.47 | 3.54 |
| $Li_4Ti_4Cr_1O_{32}$ | 8.48 | 2.40 |
| $Li_4Ti_4Mn_1O_{32}$ | 8.45 | 2.49 |
| $Li_4Ti_4Fe_1O_{32}$ | 8.43 | 2.19 |
| $Li_4Ti_4Nb_1O_{32}$ | 8.51 | 2.22 |

Энд шилжилтийн металлуудаар хольцлох үед шпинел $Li_4Ti_5O_{12}$ нэгдэл дэх Li-O болон Ti-O холбоосын атом хоорондын зайг тодорхойлоход маш бага өөрчлөлт гарч байлаа. Энэ нь шилжилтийн металлуудаар хольцлоход шпинел $Li_4Ti_5O_{12}$ -ын кристалл бүтцэд бараг өөрчлөлт гарахгүй болохыг харуулж байна. Энэхүү онолын тооцооны үр дүнд суурилан цаашид шпинел $Li_4Ti_5O_{12}$ -ыг зарим шилжилтийн металлуудаар хольцлох туршилтын ажлыг хийж гүйцэтгэх бүрэн боломжтой.

5.1.2. Шпинел $Li_4Ti_5O_{12}$ нэгдлийн (001) болон (111) хавтгайг графены дан үеэр хольцолсон онолын загварчлал

Тооцоололд шпинел $Li_4Ti_5O_{12}$ -ын 56 атомтай эгэл үүрийн 111 (hkl) болон 001 (hkl) кристаллографийн хавтгайг сонгон авч торын параметрт тохирох графены дан үеэр хольцолж кристалл болон электрон бүтцийн шинж чанарыг онолоор загварчлалаа.

Энэ ажилд бид цэвэр $Li_4Ti_5O_{12}$ -ын бүтцийг загварчлахдаа базис функцээр Li ($1s^22s^1$), Ti ($3s^23p^63d^24s^1$), O ($2s^22p^4$) валентын электронуудыг сонгож авсан. Харин графенаар хольцолсон бүтцийг загварчлахдаа базис функцээр C ($2s^12p^2$) валентын электронуудыг сонгон, тайралтын энергийг 40 Ry, цэнэгийн нягтын тайралтыг 320Ry болгож сонгон авсан.

Monkhrost-Pack системийг $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(001)/\text{G}$ нэгдлийн онолын загварын 66 атомтай системд $3 \times 2 \times 1$ болгон сонгож авсан бол $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(111)/\text{G}$ нэгдлийн хувьд 102 атомтай системд $1 \times 3 \times 2$ болгон сонгон авав.

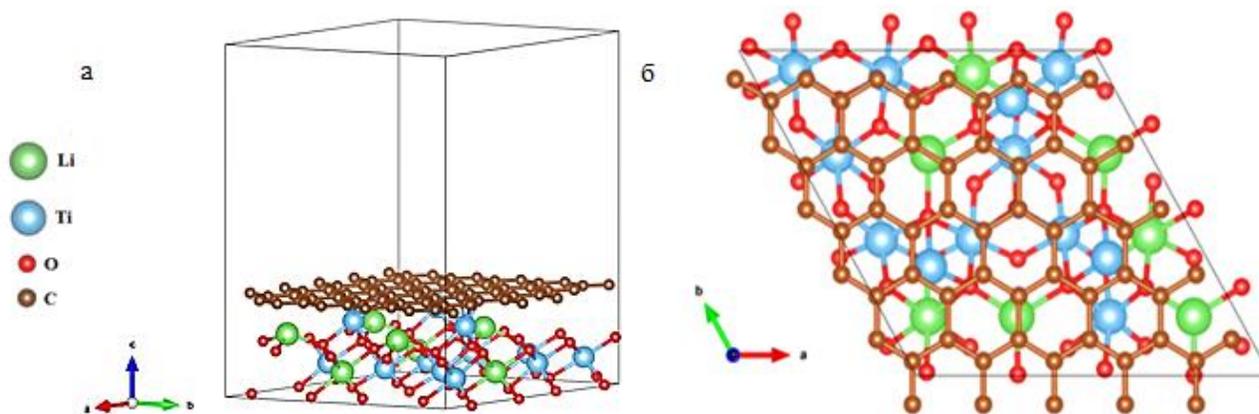
Бид торын параметруудыг бэхэлж релаксацид бүрэн орох хүртэл тооцоог явуулав. Тор дотор явагдах ионы харилцан үйлчлэл болон ионы байрлалын өөрчлөлтийг Ерөнхий градиентын аргаар (GGA) бүрэн релаксацид оруулав. Тооцоог бүх релаксацид орсон атомууд дээрх хүч нь $0.001 \text{ эВ}/\text{Å}$ -аас бага болох үед зогсохоор тохируулсан. Мөн тооцооны явцад тохирох Кулоны харилцан үйлчлэлийн гишүүн U параметрийн утгыг 8 эВ байхаар сонгон авч бодолтыг явуулав.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(111)/\text{G}$ нэгдлийн онолын загварчлал: Дан үет графен болон $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(111)$ хавтгайн торын параметрыг тохируулгыг хүснэгт 5.1-д үзүүлэв.

Хүснэгт 5.1. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(111)$ болон дан үет графены торын параметр

| | a(Å) | b(Å) | γ |
|---|-------|-------|-------------|
| $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(111)$ | 12.16 | 12.16 | 120° |
| G (дан үет графен) | 12.28 | 12.28 | 120° |
| $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(111)/\text{G}$ | 12.22 | 12.22 | 120° |

Графенаар хольцолсон $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ нэгдлийн кристалл бүтцийг онолоор хэрхэн загварчлан байгуулсаныг зураг 5.1 а,б-д харуулав.



Зураг 5.1. а - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(111)/\text{G}$ нэгдлийн кристалл бүтэц, б - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(111)/\text{G}$ нэгдлийн кристалл бүтэц (дээд талаас)

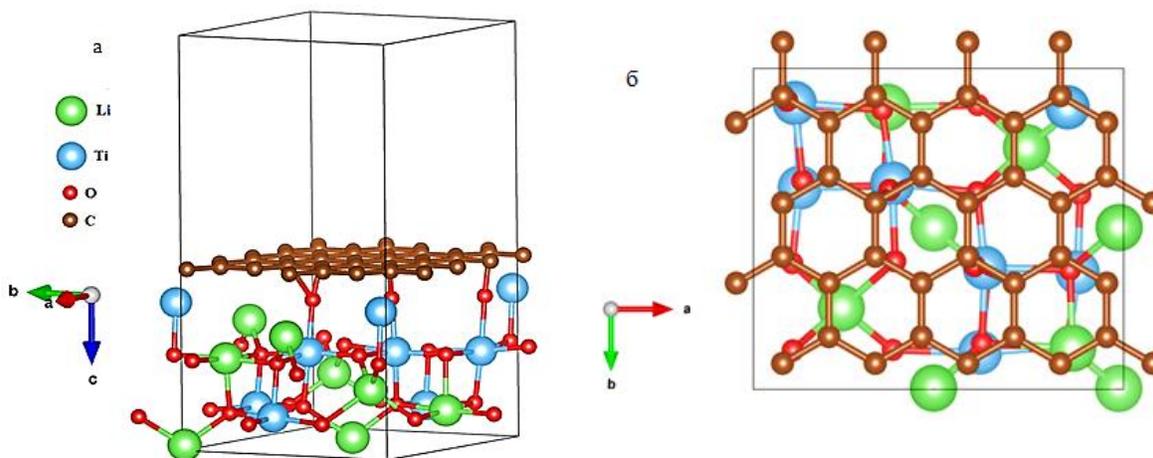
Энд $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(111)$ -ын титаны атом нь дан үет графентай холбогдоно гэж үзэв. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(111)/\text{G}$ нэгдлийн онолын загварчлалын нийт эзлэхүүн нь 2484.6 \AA^3 байв. Онолын загварчлалд үелэх захын нөхцөл тооцохгүй гэж 16 \AA -ийн зузаантай вакуум үүсгэн тооцоог хийж гүйцэтгэв. Хольцлохоос өмнө дан үет графены C-C атомуудын хоорондын зай нь 1.418 \AA байсан бол $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(111)/\text{G}$ кристалл бүтцийг байгуулахад C-C атом хоорондын зай нь 1.419 \AA байв. Үүнээс харахад торын параметрт үүсэх зөрүү маш бага буюу 0.14 \AA ($\sim 1.4\%$) байна. Энэ онолын загварчлал нь $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(111)$ болон дан үет графены торын параметрын өөрчлөлт хамгийн бага, гажилт бараг үүсэхгүй болохыг харуулж байна.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(001)/\text{G}$ нэгдлийн онолын загварчлал: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(001)$ -д дан үет графеныг хольцлон торын параметрыг хүснэгт 5.1-т үзүүлснээр тохируулав. Энд $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(001)$ -ын хүчилтөрөгчийн атом нь дан үет графентай холбогдоно гэж үзэв. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(001)/\text{G}$ нэгдлийн нийт эзлэхүүн нь 1337.3 \AA^3 байв. Онолын загварчлалд үелэх захын нөхцөл тооцохгүй гэж 16 \AA -ийн зузаантай вакуум үүсгэн тооцоог хийж гүйцэтгэв.

Хүснэгт 5.2. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(001)$ болон дан үет графены торын параметр

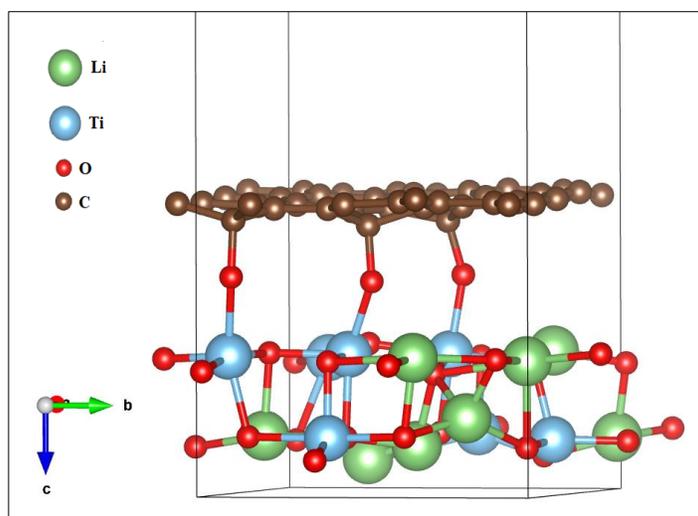
| | a(Å) | b(Å) | γ |
|---|------|------|------------|
| $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(001)$ | 8.69 | 8.69 | 90° |
| G (дан үет графен) | 9.82 | 8.50 | 90° |
| $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(001) / \text{G}$ | 9.82 | 8.50 | 90° |

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(001) / \text{G}$ нэгдлийн кристалл бүтцийн онолын загварыг зураг 5.2 а, б-д харуулав.



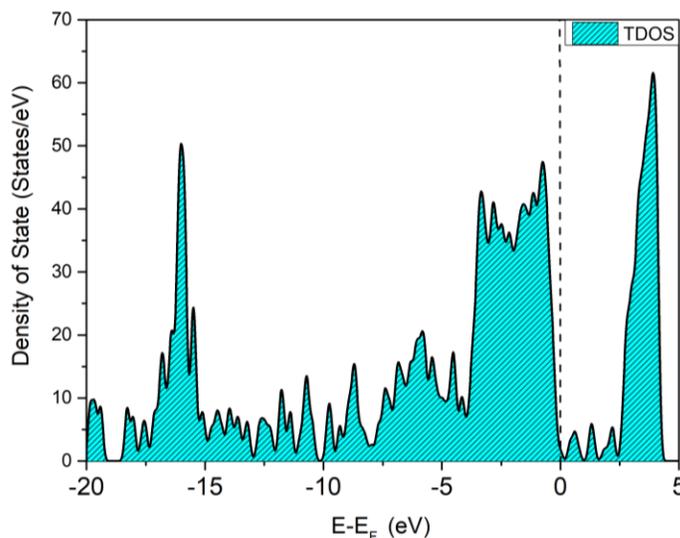
Зураг 5.2. а - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(001) / \text{G}$ нэгдлийн кристалл бүтэц, б - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(001) / \text{G}$ нэгдлийн кристалл бүтэц (дээд талаас)

Бид $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(001)/\text{G}$ нэгдлийн торын параметруудийг тохируулахдаа дан үет графены торын параметрээр анхны утгыг сонгон авсан ба энэ нэгдлийн хувьд торын параметрт үүсэх зөрүү нь a параметрын хувьд 1.13 \AA байсан. Харин b параметрын хувьд үүсэх зөрүү нь -0.19 \AA байв. Үүнээс үзэхэд a параметрын дагуу тэлэлт явагдаж, b параметрын дагуу агшсан байна. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(001)/\text{G}$ нэгдлийн торын параметрт үүсэх зөрүү нь 0.94 \AA ($\sim 9.4\%$) байна. Энэ нэгдэл нь тэгш өнцөгт бүтэцтэй байгаа учир онолын тооцооны явцад релаксаци хурдан явагдана гэж тооцов. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(001)/\text{G}$ нэгдлийн торын параметрыг бэхэлж хүчийг нь 0.001 эВ/\AA -ээс бага болох хүртэл релаксацид оруулахад атомуудын байрлалд бага зэрэг өөрчлөлт орсон байна (Зураг 5.3).



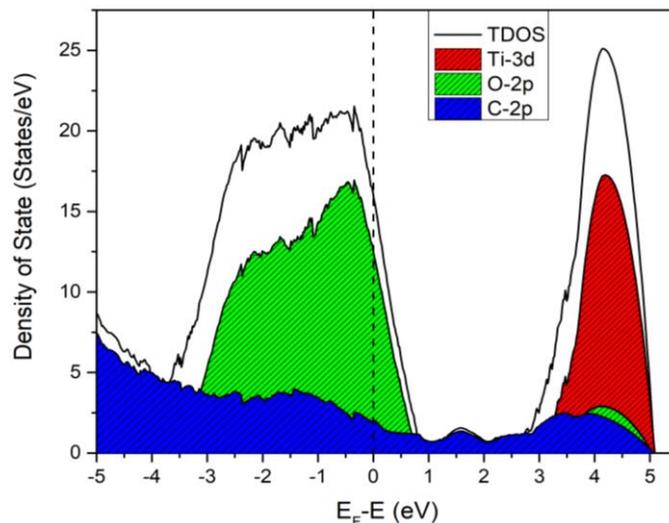
Зураг 5.3. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(001)/\text{G}$ бүтцийн релаксацид орсон байдал

Энд дан үет графены атомууд хүчилтөрөгчийн гурван атомтой холбогдсон байна. C-O атом хоорондох зай 1.97 \AA болсон бөгөөд өмнөх загварчлалын утгаас маш бага зөрж байгаа нь харагдсан. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(001)$ -ыг дан үет графенаар хольцлон электрон бүтцийг онолоор тооцоход металл шинж чанар үзүүлж байгаа нь цахилгаан дамжуулал сайжирч байгааг илтгэнэ. Дан үет графенаар $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(001)$ -ыг хольцолсон бүтцийн нийт төлөвийн нягтыг зураг 5.4-д үзүүллээ.



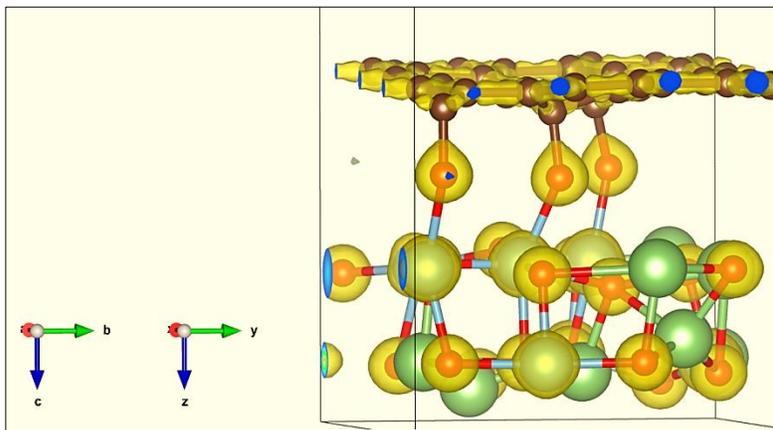
Зураг 5.4. Дан үет графенаар хольцолсон $Li_4Ti_5O_{12}$ (001) нэгдлийн нийт төлөвийн нягт

$Li_4Ti_5O_{12}$ (001)/G нэгдлийн Ферми түвшинг шүргэж буй Ti-3d, O-2p, C-2p орбитал болон нийт төлөвийн нягтыг тооцож зураг 5.5-т үзүүлэв.



Зураг 5.5. Ti-3d, O-2p, C-2p болон нийт $Li_4Ti_5O_{12}$ (001)/G нэгдлийн төлөвийн нягт

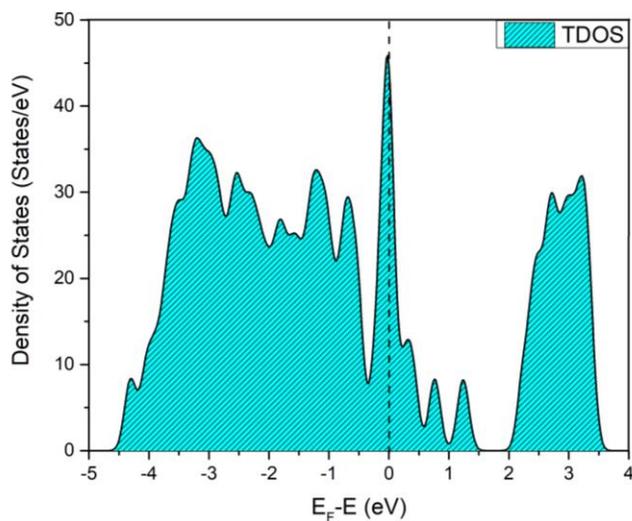
Төлөвийн нягтын тооцооны дүнгээс харахад Ферми энергийн мужид шинэ төлөв үүссэн байна. Эдгээр шинэ төлөвүүд нь дан үет графен болон O-2p, Ti-3d орбиталын төлөвийн нягттай харгалзаж байна. $Li_4Ti_5O_{12}$ (001)/G нэгдлийн хувьд онолын тооцоогоор хориотой бүсийн өргөн 0 eV гарсан нь металл шинж чанартай болохыг харуулж байна. Энэ нэгдлийн цэнэгийн нягтын түгэлтийг тооцож зураг 5.6-д үзүүлэв.



Зураг 5.6. $Li_4Ti_5O_{12}(001)/G$ нэгдлийн цэнэгийн нягтын түгэлт

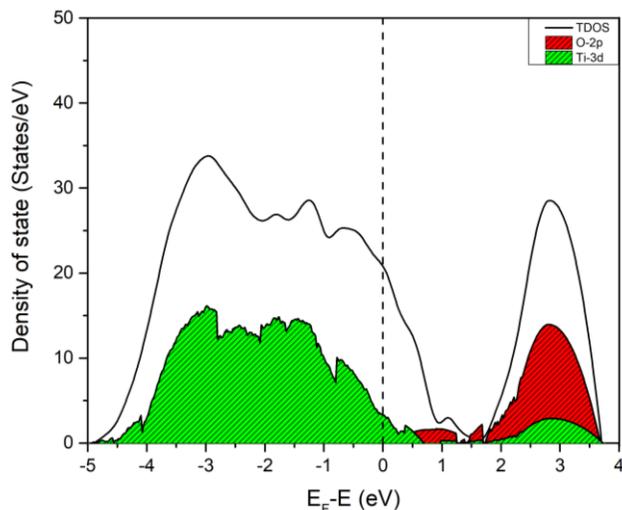
$Li_4Ti_5O_{12}(001)$ болон дан үет рафены бүтцийн онолын тооцоог хийж, тус бүрт нь төлөвийн нягт болон хориотой бүсийн өргөнийг тооцов. Тооцооллыг хийхдээ Кулоны харилцан үйлчлэлийн гишүүн U параметрын утгыг 8эВ дээр бодолтыг явуулав.

Monkhrost-Pack системийг $2 \times 3 \times 1$ -ээр сонгон авч тооцоог явуулан, $Li_4Ti_5O_{12}(001)$ бүтцийн нийт төлөвийн нягтыг зураг 5.7-д үзүүлээ.



Зураг 5.7. $Li_4Ti_5O_{12}(001)$ нэгдлийн төлөвийн нягт

Графикаас харахад $Li_4Ti_5O_{12}(001)$ металл шинж чанар үзүүлж байна. Мөн $Li_4Ti_5O_{12}(001)$ O-2p болон Ti-3d орбиталын хувьд төлөвийн нягтыг зураг 5.8-д үзүүлэв.



Зураг 5.8. Ti-3d, O-2p болон нийт $Li_4Ti_5O_{12}$ (001) нэгдлийн төлөвийн нягт

Төлөвийн нягтын тооцооны үр дүнгээс харахад Ферми түвшний энергийн мужид O-2p болон Ti-3d орбиталууд харгалзаж байна. $Li_4Ti_5O_{12}$ нэгдлийн 001 хавтгайг сонгож тооцоог гүйцэтгэхэд хориотой бүсийн өргөн 0 eV буюу металл шинж үзүүлж байна.

5.2. Литийн ионы загвар батарейг гарган авах

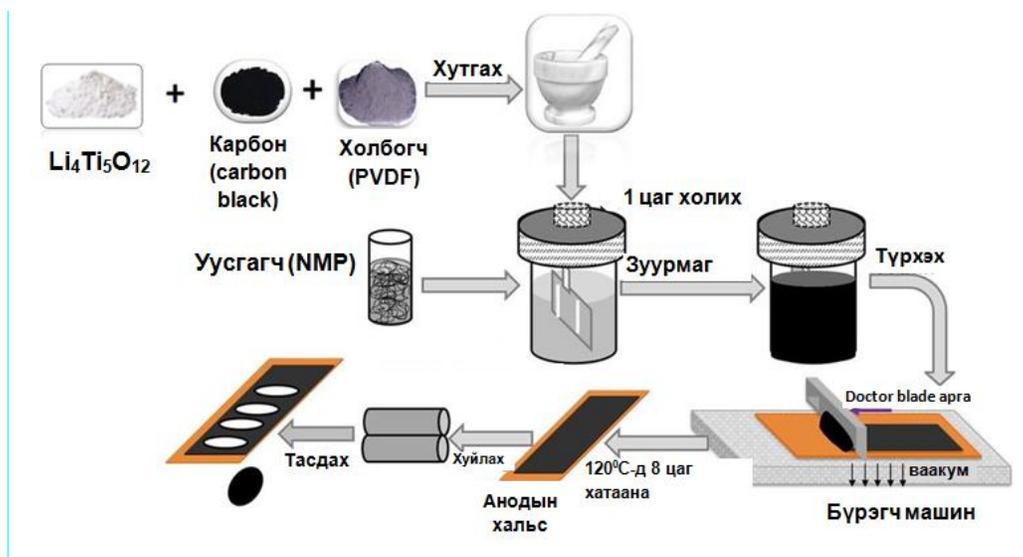
5.2.1. Электродын нимгэн хальс гарган авах туршилт

Дахин цэнэглэгддэг литийн ионы батарейн анод болгон ашиглахын тулд гарган авсан нунтаг $Li_4Ti_5O_{12}$, графенаар хольцолсон $Li_4Ti_5O_{12}/G$ нэгдлийг золь гелийн аргыг ашиглан нимгэн хальс болгоно. Электродын материалын зуурмаг бэлтгэхэд шаардлагатай бодисуудын жингийн агуулгыг хүснэгт 5.3-т үзүүлснээр тооцон авлаа.

Хүснэгт 5.3. Электродын материалын зуурмаг бэлтгэх бодисуудын массын харьцаа

| Ашигласан бодис, урвалж | Жингийн, (%) |
|--|--------------|
| Литийн титанат/Графен ($Li_4Ti_5O_{12}/G$) | 85% |
| Карбон хар (carbon black) | 10% |
| ПВДФ (poly vinylidene flouride) | 5% |

Электродын зуурмаг бэлдэх процессын дарааллыг зураг 5.8-д үзүүлэв.



Зураг 5.8. Графенаар хольцолсон $Li_4Ti_5O_{12}$ анодын нимгэн хальс бэлтгэх дараалал

Электродын нимгэн хальсыг гарган авахдаа:

- Өөрсдийн гарган авсан графенаар хольцолсон литийн титанат ($Li_4Ti_5O_{12}/G$) болон карбон хар (carbon black), поливинилиденфторидыг (poly vinylidene flouride) нэгдлүүдийг массын харьцаагаар жигнэн авч холино.
- Дээрх холимог руу 2-метилпирролидон уусгагчаас зуурмаг үүстэл нэмнэ.
- Үүссэн хар өнгөтэй зуурмагийг 30 минут хэт авиагаар үйлчилж, дисперсжүүлнэ.
- Вакуум холигчид зуурмагийг хийж 1 цагийн турш холино.
- Зэс хальс дээр зутанг түрхэж, уусгагчийг ууршуулна. Вакуум хатаагчинд 8 цагийн турш $120^{\circ}C$ -т хатаана.
- Хатааж ууршуулсны дараа электродын нимгэн хальс бэлэн болно.

5.2.2. LIR2032 маркын дахин цэнэглэгддэг товчин батарей гарган авах туршилт

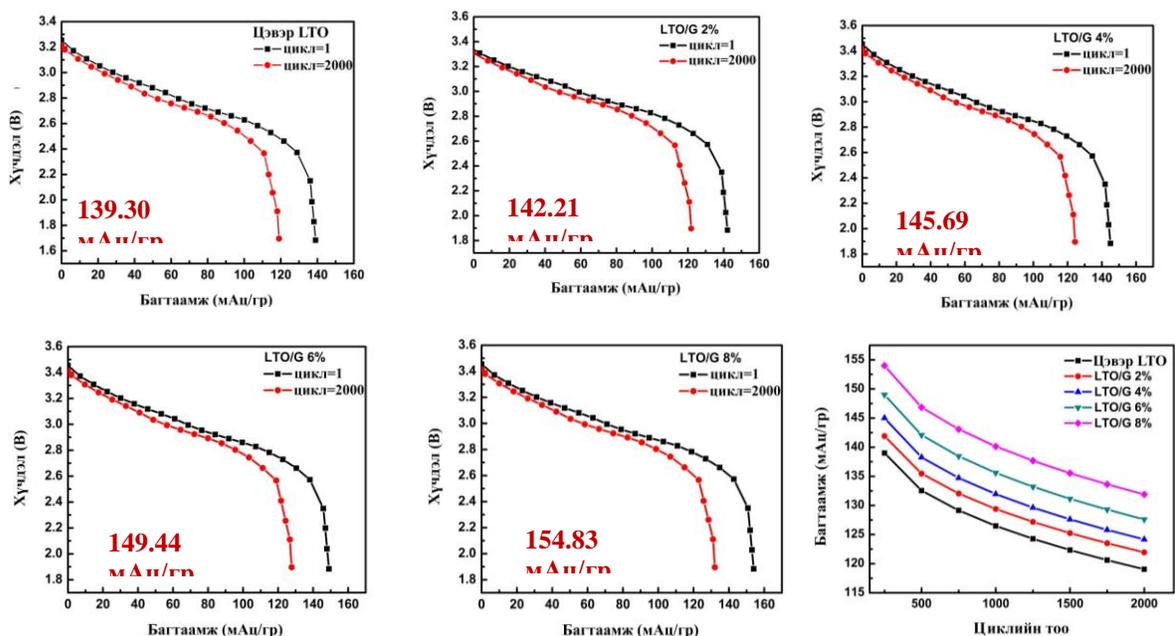
Графенаар хольцолсон литийн титанат ($Li_4Ti_5O_{12}/G$)-аар электродын нимгэн хальсыг бэлтгэсэний дараа LIR2032 маркын дахин цэнэглэгддэг товчин батарейн хагас элементийг угсарлаа (зураг 5.9).



Зураг 5.9. LIR2032 маркын литийн ионы товчин батарейн хагас элемент

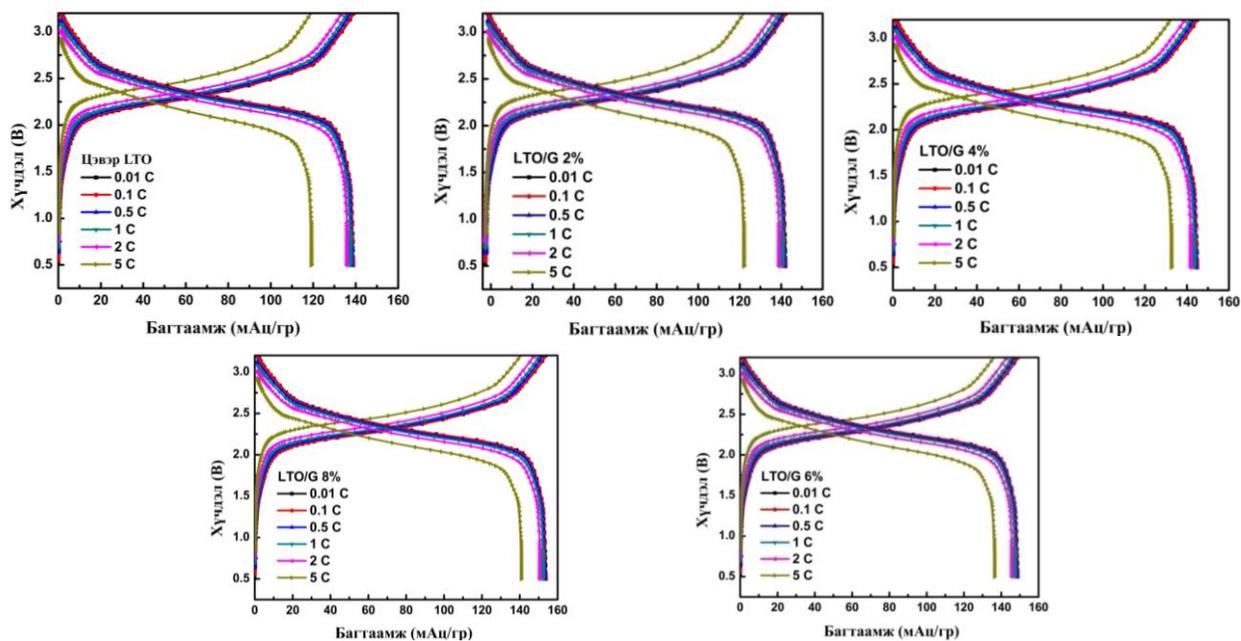
5.2.3. Батарейн хагас элементийн цахилгаан химийн хэмжилтийн үр дүн

Графенаар хольцолсон болон хольцлоогүй $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ нунтаг нэгдлийг анодын нимгэн хальс болгон бэлтгэж, 2032 маркын товчин батарейн хайрцагт угсарч хагас элемент болгосон. Батарейн хайрцагт угсарсны дараа тасалгааны температурт 24 цаг байлгаж тогтворжуулан, батарейн хамгийн чухал үзүүлэлт болох багтаамжийг *CT2001A батарей тестер* багажны тусламжтайгаар хэмжив. Хэмжилтийг графенаар хольцолсон болон хольцлоогүй $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ батарейн хагас элемент тус бүрт явуулсан. Батарейд гаднаас өгөх гүйдлийн утгыг 0.01C байхаар сонгож, батарейн хүчдэлийн утгыг 0.5-3.4В завсарт цэнэглэх болон цэнэг алдуулах хэмжилтийг явууллаа. Цэнэглэх болон цэнэг алдуулах цикл процессыг 1-2000 удаа давтан явуулсан. Графенаар хольцолсон болон хольцлоогүй $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ын анодыг ашиглан угсарсан батарейн хагас элементийн багтаамжийн хэмжилтийг зураг 5.10-т харуулав. Хамгийн эхний циклийн үед хольцлоогүй $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ анодыг ашиглан угсарсан хагас элементийн багтаамжийн утга 139.30 мАц/гр байсан бөгөөд 2000 дахь циклийн үед 119.03 мАц/гр болж буурсан байна. Хэмжилтийн үед гүйдэл болон хүчдэлийн утгыг тогтмол байхаар тохируулсан.



Зураг 5.10. Графенаар хольцолсон болон хольцлоогүй $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ батарейн хагас элементийн багтаамжийг тодорхойлсон хэмжилтийн үр дүн

Жингийн 2 болон 4%-д графеныг хольцолсон анодыг ашиглан угсарсан батарейн хагас элементийн хувьд харгалзан анхны циклийн үед багтаамжийн утга 142.21 мАц/гр болон 145.69 мАц/гр байсан бол 2000 дахь циклийн үед 121.84 мАц/гр болон 123.82 мАц/гр болж тус тус буурсан. Харин жингийн 6 болон 8%-д графеныг хольцолсон хагас элементийн багтаамжийн утга харгалзан эхний циклийн үед 149.44 мАц/гр болон 154.83 мАц/гр байсан бол 2000 дахь циклийн үед 127.75 мАц/гр болон 132.05 мАц/гр болж тус тус буурах үзэгдэл ажиглагдсан. Үүний дараа ачаа буюу гүйдлийн утгыг өөрчлөхөд батарейн багтаамж хэрхэн өөрчлөгдөж байгааг судлах зорилготойгоор хэмжилтийн үеийн гүйдлийн утгыг 0.01C, 0.1C, 0.5C, 1C, 2C, 5C болгон өөрчилж хэмжилтийг явуулав. Графенаар хольцолсон болон хольцлоогүй $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ батарейн хагас элементийн цэнэглэх болон цэнэг алдуулах үеийн хэмжилтийг зураг 5.11-т үзүүлэв.



Зураг 5.11. Графенаар хольцолсон болон хольцлоогүй $Li_4Ti_5O_{12}$ батарейн хагас элементийн багтаамж болон хүчдэлийн хамаарал

Хэмжилтээс харахад гүйдлийн утгыг нэмэгдүүлэх тусам багтаамжийн алдагдал илүү их явагдаж байгаа бөгөөд хамгийн бага гүйдлийн утгад харгалзах багтаамжийн утга 139.54 мАц/гр байсан бол хамгийн их гүйдлийн утгад харгалзах багтаамжийн утга 118.15 мАц/гр болж буурсан байна. Үүний дараа мөн жингийн 2, 4, 6, 8%-д графенаар хольцолсон батарейн хагас элементийн хэмжилтийн үеийн гүйдлийн утгыг 0.01C, 0.1C, 0.5C, 1C, 2C, 5C болгон өөрчилж хэмжилтийг явуулсан. Энэ тохиолдолд мөн адил гүйдлийн утгыг нэмэхэд багтаамжийн утга буурах үзэгдэл ажиглагдсан. Графеныг жингийн 2%-д хольцолсон батарейн хагас элементийн хувьд 0.01C гүйдлийн утгад харгалзах багтаамжийн утга 142.75 мАц/гр байсан бол хамгийн их гүйдлийн утга буюу 5C утгад харгалзах багтаамжийн утга 122.28 мАц/гр болж буурсан. Харин графеныг жингийн 4%-д хольцолсон батарейн хувьд 0.01C гүйдлийн утгад харгалзах багтаамжийн утга 145.41 мАц/гр байсан бол хамгийн их гүйдлийн утга буюу 5C утгад харгалзах багтаамжийн утга 132.70 мАц/гр болж мөн адил буурсан. Графеныг жингийн 6%-д хольцолсон батарейн хагас элементийн хувьд 0.01C гүйдлийн утгад харгалзах багтаамжийн утга 149.53 мАц/гр байсан бол хамгийн их гүйдлийн утга буюу 5C утгад харгалзах багтаамжийн утга 136.33 мАц/гр болж буурсан. Графеныг жингийн 8%-д хольцолсон батарейн хагас элементийн хувьд 0.01C гүйдлийн утгад харгалзах багтаамжийн утга 154.49 мАц/гр байсан бол

хамгийн их гүйдлийн утга буюу 5С утгад харгалзах багтаамжийн утга 140.45 мАц/гр болж буурч байгаа үр дүн гарсан.

Багтаамжийн алдагдлыг хувиар илэрхийлэхэд графен хольцлоогүй цэвэр $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ хагас элементийн хувьд хамгийн их гүйдлийн утгад харгалзах багтаамжийн алдагдал 15.32%, жингийн 2%-д графеныг хольцолсон $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ анодыг ашиглан угсарсан батарейн хагас элемент нь хамгийн их гүйдлийн утгад харгалзах багтаамжийн алдагдал 14.33% байв. Жингийн 4%-д графеныг хольцолсон $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ анодыг ашиглан угсарсан батарейн хагас элементийн хэмжилтийн үр дүнгээс харахад хамгийн их гүйдлийн утгад харгалзах багтаамжийн алдагдлын утга 8.74%, харин жингийн 6%-д графеныг хольцолсон $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ анодыг ашиглан угсарсан батарейн хагас элементийн хамгийн их гүйдлийн утгад харгалзах багтаамжийн алдагдлын утга 8.82% байсан. Жингийн 8%-д графеныг хольцолсон $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ анодыг ашиглан угсарсан батарейн хагас элементийн хувьд хамгийн их гүйдлийн утгад харгалзах багтаамжийн алдагдал 9.08% тус тус байв. Хэмжилтийн үр дүнгээс харахад цэвэр $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ анодыг ашиглан угсарсан батарейн хагас элементийн багтаамжийн алдагдал 15.32% байсан бол графенаар хольцолсны дараах багтаамжийн алдагдал дунджаар 8% болсон нь графенаар хольцлоход багтаамжийн алдагдал ойролцоогоор 2 дахин буурч байв. Мөн эндээс графеныг жингийн 4%-д хольцолсон батарейн хагас элементийн багтаамжийн алдагдал бусад хагас элементтэй харьцуулахад хамгийн бага буюу 8.74% байв.

ДҮГНЭЛТ

Шпинел $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ыг графенаар хольцлох:

- Цэвэр $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ дээжийн хувийн гадаргуугийн талбай нь $4.56 \text{ м}^2/\text{гр}$ байсан ба хольцолсон графены агуулгаас хамаарч хувийн гадаргуугийн талбай $13.67 \text{ м}^2/\text{гр}$ болж өссөн. Энэ нь цахилгаан химийн хагас элементийн багтаамжийн үзүүлэлт ($139.5 \dots 153.9 \text{ мАц/гр}$) нэмэгдэх шалтгаан болж байв.
- Гарган авсан анодын хагас элементийн хүчдэлийн утгууд $1.4\text{-}1.5\text{В}$ байв. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ын жингийн 8%-д графенаар хольцолсон анодын хүчдэл хамгийн их буюу 1.57В байлаа. Түүнчлэн цахилгаан химийн урвалын үед анод болон катод дээрх хүчдэлийн утгын зөрүү харьцангуй бага ($162\text{-}217 \text{ мВ}$) байгаа нь электродын туйлшрал бага байгааг харуулж байна.
- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ анодыг ашиглан угсарсан цахилгаан химийн хагас элементийн гүйдлийн утгыг 0.01С -ээс 5С хүртэл ихэсгэхэд багтаамжийн алдагдал 15.32% байлаа. Харин графен (жингийн 4%)-аар хольцолсон анодын хагас элементийн багтаамжийн алдагдал дунджаар 8.74% болж, багтаамжийн алдагдал ойролцоогоор 2 дахин буурч байв.
- Нягтын функциональ онолын тооцооны үр дүнгээс цэнэг алдах төлөв буюу $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ нь тусгаарлагч, цэнэглэгдэх төлөв буюу $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ нь металл шинж чанартай болохыг тогтоов. Энэхүү онолын тооцоогоор хориотой бүсийн өргөн 3.54эВ байгаа нь туршлагын утга (3.58эВ)-тай ойролцоо байна.
- Төлөвийн нягтын тооцооны дүнгээс харахад Ферми энергийн мужид шинэ төлөв үүссэн байна. Эдгээр шинэ төлөвүүд нь дан үет графен болон $\text{O-}2\text{p}$, $\text{Ti-}3\text{d}$ орбиталын төлөвийн нягттай харгалзаж байна. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (001)/G нэгдлийн хувьд онолын тооцоогоор хориотой бүсийн өргөн 0eV гарсан нь металл шинж чанартай болохыг харуулж байна.
- Хольцлохоос өмнө дан үет графены C-C атомуудын хоорондын зай нь 1.418Å байсан бол $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (111)/G кристалл бүтцийг байгуулахад C-C атом хоорондын зай нь 1.419Å байв. Үүнээс харахад торын параметрт үүсэх зөрүү маш бага буюу 0.14Å ($\sim 1.4\%$) байна. Энэ онолын загварчлал нь $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (111) болон дан үет графены торын параметрын өөрчлөлт хамгийн бага, гажилт бараг үүсэхгүй болохыг харуулж байна.
- Туршилт тавилгүйгээр $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ нэгдлийг шилжилтийн металлууд (Cr, Fe, Mn, Nb)-аар хольцлон төлөвийн нягтыг тооцоход $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ нэгдлийн хориотой бүсийн өргөн багасч байв. Энд хром (Cr)-оор хольцлох үеийн цахилгаан дамжуулал бусад металлуудаас өндөр байв.

Гарган авсан анодын материал $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ болон $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{G}$ нь ажиллах хугацаа урттай, тогтвортой бүтэцтэй, аюулгүй байгаа нь практикт нэвтэрсэн батарейн анодын материалтай өрсөлдөхүйц материал гэж үзэж байна.

Полианилиныг графены оксидоор хольцлох:

- Полианилиныг графены оксидоор (жингийн 1, 3, 6 10 %) хольцлоход графены оксидын хуудсан үе хооронд полианилин нэвчин орж суусан нь полианилины бөөмнөрөл багасч, каталитик шинж чанар сайжрах нөхцөлийг бүрдүүлж байна.
- Гарган авсан композит нэгдэлд полианилин болон графены оксидын молекулууд нь цахилгаан таталцлын хүчээр, эсвэл химийн π - π давхар холбоо, устөрөгчийн холбоогоор холбогдож илүү сийрэг, сүвэрхэг бүтэц, гадаргууг үүсгэжээ.
- Электродын гүйдэл, хүчдэлийн хамаарлын CV анализаас PANi/GO дээжүүдийн исэлдэн ангижрах процессын үед хүчдэл тогтмол байхад гүйдэл тасралтгүй өсөж байгаа нь графены оксидоор хольцлоход цахилгаан химийн идэвх сайжирч байна.
- Цэнэглэгдэх/цэнэгээ алдах анализ болон импедансийн хэмжилтийн үр дүнгээс харахад хувийн цахилгаан багтаамж 27 Ф/г-аас 355 Ф/г, налалтын өнцөг 38°-аас 75° хүртэл өсөв.
- Графенаар хольцолсон полианилины цагаан алтан катализаторын (Pt/Pani/GO) хувьд идэвхт гадаргуугийн талбай 12 м²/г-аас 52 м²/г хүртэл ихсэж, хориотой бүсийн өргөн 3.26-аас 2.82 эВ болж багассан.

Энэ ажлын үр дүнгээс полианилиныг графены оксидоор хольцлоход цахилгаан химийн шинж чанар сайжирч, улмаар түлшний элементийн катализатор, конденсаторт ашиглах бүрэн боломжтой болох нь харагдаж байна.

АШИГЛАСАН НОМ ЗҮЙ

- [1]. Graphenea, Learn about graphene, (2017), USA, 1.
- [2]. J.Besenhard, J.Yang, M.Winter, Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries? *J. Power Sources* 68, 87–90 (1997)
- [3]. M.Obrovac, L.Christensen, Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction. *Electrochem. Solid State Lett.* 7, A93–A96 (2004)
- [4]. M.Obrovac, L.Krause, Reversible cycling of crystalline silicon powder. *J. Electrochem. Soc.* 154, A103–A108 (2007)
- [5]. L.Sarantuya, G.Sevjidsuren, P.Altantsog, N.Tsogbadrakh, Synthesis, structure and electronic properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium ion batteries, *J of Solid State Phenomena*, ISSN: 1662-9779, Vol. 271, (2018) pp 9-17. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.271.9.
- [6]. Altairnano company. <http://www.altairnano.com/>. Retrieved 20 June 2018
- [7]. Microvast company. <http://www.microvast.com/>. Retrieved 20 June 2018
- [8]. Saft batteries company. <https://www.saftbatteries.com/>. Retrieved 20 June 2018
- [9]. Toshiba company. <http://www.scib.jp/en/>. Retrieved 20 June 2018
- [10]. T.Ohzuku, A.Ueda, N.Yamamoto, Zero-strain insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4]$ for rechargeable lithium cells. *J. Electrochem. Soc.* 142, 1431–1435 (1995)
- [11]. MTI corporation. <http://www.mtixtl.com/>. Retrieved 30 Oct 2017
- [12]. K.Xu, A. von Cresce, U.Lee, Differentiating contributions to “ion transfer” barrier from interphasial resistance and Li^+ desolvation at electrolyte/graphite interface. *Langmuir* 26, 11538–11543 (2010)
- [13]. Y.Ishihara, K.Miyazaki, T.Fukutsuka, T.Abe, Kinetics of lithium-ion transfer at the interface between $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin films and organic electrolytes. *ECS Electrochem. Lett.* 3, A83–A86 (2014)
- [14]. T.-F. Yi, Y. Xie, Y.-R. Zhu, R.-S. Zhu, H. Shen, Structural and thermodynamic stability of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium ion battery. *J. Power Sources* 222, 448–454 (2013)
- [15]. D.Young, A.Ransil, R.Amin, Z.Li, Y.M.Chiang, Electronic Conductivity in the $\text{Li}_4/3\text{Ti}_5/3\text{O}_4$ – $\text{Li}_7/3\text{Ti}_5/3\text{O}_4$ system and variation with state-of-charge as a Li battery anode. *Adv. Energy Mater.* 3, 1125–1129 (2013)
- [16]. R.N.Nasara, P.C.Tsai, S.K.Lin, One-step synthesis of highly oxygen-deficient lithium titanate oxide with conformal amorphous carbon coating as anode material for lithium ion batteries. *Adv. Mater. Interfaces.* 4, 1700329 (2017)

- [17]. C.Jiang, M.Ichihara, I.Honma, H.Zhou, Effect of particle dispersion on high rate performance of nano-sized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode. *Electrochim. Acta* **52**, 6470–6475 (2007)
- [18]. S.Huang, Z.Wen, X.Zhu, Z.Lin, Effects of dopant on the electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as electrode material for lithium ion batteries. *J. Power Sources* **165**, 408–412 (2007)
- [19]. D.Liu, C.Ouyang, J.Shu, J.Jiang, Z.Wang, L.Chen, Theoretical study of cation doping effect on the electronic conductivity of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. *Phys. Status Solidi b* **243**, 1835–1841 (2006)
- [20]. E.Kang, Y.S.Jung, G.H.Kim, J.Chun, U.Wiesner, A.C.Dillon et al., Highly improved rate capability for a lithium-ion battery nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ negative electrode via carbon-coated mesoporous uniform pores with a simple self-assembly method. *Adv. Funct. Mater.* **21**, 4349–4357 (2011)
- [21]. G.-N. Zhu, H.-J. Liu, J.-H. Zhuang, C.-X. Wang, Y.-G. Wang, Y.-Y. Xia, Carbon-coated nano-sized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanoporous micro-sphere as anode material for high-rate lithium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* **4**, 4016–4022 (2011)
- [22]. Y.Chen, C.Ouyang, L.Song, Z.Sun, Lithium ion diffusion in $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: from ab initio studies. *Electrochim. Acta* **56**, 6084–6088 (2011)
- [23]. Z.Zhi-Yong, N.Zheng-Xin, D.Yan-Lan, O.Chu-Ying, S.Si-Qi, L.Min-Sheng, Ab initio studies on n-type and p-type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. *Chin. Phys. B* **18**, 2492 (2009)
- [24]. T.-F. Yi, Y. Xie, Y.-R. Zhu, J. Shu, A.-N. Zhou, H.-B. Qiao, Stabilities and electronic properties of lithium titanium oxide anode material for lithium ion battery. *J. Power Sources* **198**, 318-321 (2012)
- [25]. Н.Төвжаргал, Физик ухааны доктор (PhD)-ын диссертаци, МУИС, (2012), Улаанбаатар.
- [26]. H.Wang, J.Lin, Z.X.Shen, Polyaniline (PANi) based electrode materials for energy storage and conversion, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* **1** (2016) 225-255.
- [27]. K.Zhang, L.Zhang, S.Zhao, J.Wu, Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes, *Chem. Mater.* **22** (2010) 1392–1401.
- [28]. F.Ettingshausen, A.Weidner, S.Zils, A.Wolz, J.Suffner, M.Michel, C.Roth, Alternative Support Materials for Fuel Cell Catalysts, *ECS Transactions* **25** (2009) 1883-1892.
- [29]. G.A.Snook, P.Kao, A.S.Best, Conducting polymer based supercapacitor devices and electrodes, *J. Power Sources* **196** (2011) 1-12.
- [30]. H.Silva, N.A.Galiote, F.Hunguenin, E.Teixeira-Neto, V.R.Constantino, M.L.Temperini, Spectroscopic, morphological and electrochromic characterization of layer-by-layer hybrid films of polyaniline and hexaniobate nanoscrolls, *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 14052-14060.
- [31]. Y.Li, Y.Zheng, Preparation and electrochemical properties of polyaniline/reduced graphene oxide composites, *J. Appl. Polym. Sci* **135** (2018) 46103-46111.

- [32]. J.C.Chiang, A.G.MacDiarmid, 'Polyaniline': Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime, [Synthetic Metals](#) 13 (1986) 193-205.
- [33]. J.Stejskal, R.G.Gilbert, Polyaniline preparation of a conducting polymer, *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 857-867.
- [34]. M.M.Sk, C.Y.Yue, Synthesis of polyaniline nanotubes using the self-assembly behavior of vitamin C: A mechanistic study and application in electrochemical supercapacitors, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 2830-2838.
- [35]. M.Ayad, S.Zaghlol, Nanostructured crosslinked polyaniline with high surface area: Synthesis, characterization and adsorption for organic dye, *Chemical Engineering Journal* 204 (2012) 79–86.
- [36]. Z.Chen, L.Xu, W.Li, M.Waje, Y.Yan, Polyaniline nanofiber supported platinum nanoelectrocatalysts for direct methanol fuel cells, *Nanotechnology* 17 (2006) 5254–5259.
- [37]. M.Michel, F.Ettingshausen, F.Scheiba, A.Wolz, C.Roth, Using layer-by-layer assembly of polyaniline fibers in the fast preparation of high performance fuel cell nanostructured membrane electrodes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 3796–3801.
- [38]. Б. Бумаа, Э. Уянга, Г. Сэвжидсүрэн, П. Алтанцог, Графены оксидоор хольцолсон полианилин (Pani/GO) композит материалын бүтэц, шинж чанарын судалгаа, *Физик, технологийн хүрээлэн Бүтээл №46* (2019) 33–41.
- [39]. D.He, C.Zeng, C.Xu, N.Cheng, H.Li, S.Mu, M.Pan, Polyaniline-functionalized carbon nanotube supported platinum catalysts, *Langmuir* 27 (2011) 5582–5588.
- [40]. G.A.Rimbu, C.L.Jackson, K.Scott, Platinum / carbon / polyaniline based nanocomposites as catalysts for fuel cell technology, *Journal of Optoelectronics and Advanced materials* 8 (2006) 611–616.
- [41]. X. Lu, H. Dou, S. Yang, L. Hao, L. Zhang, L. Shen, F. Zhang, Xiaogang Zhang, Fabrication and electrochemical capacitance of hierarchical graphene/polyaniline/carbon nanotube ternary composite film, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 9224–9232.
- [42]. U. R. Farooqui, A. L. Ahmad, N. A. Hamid, Graphene oxide: a promising membrane material for fuel cells, *Renew Sust Energ Rev* 82 (2018) 714–733.
- [43]. D.R.Dreyer, S.Park, C.W.Bielawski, The chemistry of graphene oxide, *Chem Soc Rev* 39 (2010) 228–240.
- [44]. Z.Wang, J.-Jun Han, N.Zhang, D.-Dan Sun, T.Han, Synthesis of polyaniline/graphene composite and its application in zinc-rechargeable batteries, *Journal of Solid State Electrochemistry* 23 (2019) 3373–3382.

- [45]. W.S.Hummers, R.E.Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *Journal of the American Chemical Society* 80 (1958) 1339.
- [46]. J.Stejskal, R.G.Gilbert, Polyaniline preparation of a conducting polymer, *Pure Appl. Chem.* 74 (2002) 857–867.
- [47]. N.Chen, Y.Ren, P.Kong, L.Tan, H.Feng, Y.Luo, In situ one-pot preparation of reduced graphene oxide/polyaniline composite for high-performance electrochemical capacitors, *Applied Surface Science* 392 (2017) 71–79.
- [48]. R.Vinoth, S.G.Babu, V.Bharti, V.Gupta, M.Navaneethan, S.V.Bhat, C.Muthamizhchelvan, P.C.Ramamurthy, C.Sharma, D.K.Aswal, Y.Hayakawa, B.Neppolian, Ruthenium based metallopolymer grafted reduced graphene oxide as a new hybrid solar light harvester in polymer solar cells, [Scientific Reports](#) 7 (2017) 1–13.
- [49]. Q.Fan, Y.Yang, Y.Hao, X.Zhao, Y.Feng, Preparation of three-dimensional PANI/GO for the separation of Hg (II) from aqueous solution, *Journal of Molecular Liquids* 212 (2015) 557–562.
- [50]. H.Fang, L.Wenhai, Z.Ji, M.Wei, Effect of graphene oxide as a dopant on the electrochemical performance of graphene oxide/polyaniline composite, *Journal of Materials Science & Technology* 30 (2014) 321-327.
- [51]. Z.F.Li, H.Zhang, Q.Liu, Y.Liu, L.Stanciu, J.Xie, Covalently-grafted polyaniline on graphene oxide sheets for high performance electrochemical supercapacitors, *Carbon* 71 (2014) 257 – 267.
- [52]. S.L.Patil, M.A.Chougule, S.G.Pawar, S.Sen, V.B.Patil, Effect of Camphor Sulfonic Acid Doping on Structural, Morphological, Optical and Electrical Transport Properties on Polyaniline-ZnO Nanocomposites, *Soft Nanoscience Letters* 2 (2012) 46-53.
- [53]. B.Butoi, A.Groza, P.Dinca, A.Balan, V.Barna, Morphological and Structural Analysis of Polyaniline and Poly(o-anisidine) Layers Generated in a DC Glow Discharge Plasma by Using an Oblique Angle Electrode Deposition Configuration, *Polymers* 9 (2017) 732–749.
- [54]. W.Choi, H.-Cheol Shin, J.M. Kim, J.-Young Choi, W.-Sub Yoon, Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-ion Batteries, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, 11 (2020) 1-13.
- [55]. D.Gui, C.Liu, F.Chen, J.Liu, Preparation of polyaniline/graphene oxide nanocomposite for the application of supercapacitor, *Applied Surface Science* 307 (2014) 172–177.
- [56]. N.M.Soudagar, V.K.Pandit, R.B.Pujari, K.B.Chorghade, C.D.Lokhande, S.S.Joshi, Chemically Synthesized Polyaniline Supercapacitor, *International Journal of Engineering Research and Technology* 10 (2017) 587–594.

- [57]. P.Zhu, T.Yu, S.Kang, S.Guan, One-step synthesis of spherical polyaniline/graphene composites by microemulsion for supercapacitors, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11 (2016) 9019–9029.
- [58]. T.Fan, S.Tong, W.Zeng, Q.Niu, Y.Liu, C.Kao, J.Liu, W.Huang, Y.Min, A.J.Epstein, Self-assembling sulfonated graphene/polyaniline nanocomposite paper for high performance supercapacitor, *Synthetic Metals* 199 (2015) 79–86.
- [59]. H.Gul, A.A.Shah, U.Krewer, S.Bilal, Study on direct synthesis of energy efficient multifunctional polyaniline–graphene oxide nanocomposite and its application in aqueous symmetric Supercapacitor Devices, *Nanomaterials* 2020, 10, 118.

ТӨСЛИЙН ҮР ДҮНГЭЭР ХЭВЛҮҮЛСЭН БҮТЭЭЛ

(2018-2020)

Олон улсын хянан магадлагаатай сэтгүүлд: 3

1. L.Sarantuya, G.Sevjidsuren, P.Altantsog, E.Enkhjargal, "Crystal and electronic structure of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ " Proceedings of of Institute of Physics and Technology, Mongolian Academy of Science №45, p. 67-74, Ulaanbaatar, 2018.
2. L.Sarantuya, P.Taivansaikhan, G.Sevjidsuren, P.Altantsog, N.Tsogbadrakh, G.Munkhsaikhan, E.Enkhjargal "Effect of metal doping on electronic conductivity of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ " Proceedings of "First International Conference on Applied Sciences and Engineering", p. 481-486. Ulaanbaatar, 2019.
3. L.Sarantuya, E.Enkhjargal, N.Tsogbadrakh, G.Sevjidsuren, P.Altantsog, " Carrier and transition metal (M = Cr, Mn, Fe and Nb) doping effects on electronic structure in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel " Proceedings of International Conference of Material Science, page 73-78, 2019.
4. ***L.Sarantuya, N.Tsogbadrakh, E.Enkhjargal, G.Sevjidsuren, P.Altantsog, "Structural and electronic properties of the spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ " Mongolian Journal of Chemistry, 20(46), 7-12, 2019.***
5. L.Sarantuya, G.Sevjidsuren, P.Altantsog, A.Munkhbaatar, "Study of graphene doped spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ " Proceedings of of Institute of Physics and Technology, Mongolian Academy of Science №46, p. 53-61, Ulaanbaatar, 2019.
6. L.Sarantuya, E.Enkhjargal, G.Sevjidsuren, P.Altantsog, " $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Graphene composite as an anode for Li-ion battery, Монголын Физикийн Нийгэмлэгийн хурлын эмхэтгэл, 2019.
7. ***L.Sarantuya , G.Sevjidsuren, P.Altantsog, N.Tsogbadrakh, " Synthesis, structure and electronic properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium ion batteries" Journal of Solid State Phenomena, ISSN: 1662-9779, Vol. 271, pp 9-17, 2018.***
8. ***L.Sarantuya, G.Sevjidsuren, P.Altantsog, N.Tsogbadrakh, "Carrier and transition metal (M=Cr, Mn, Fe and Nb) doping effects on electronic structure in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel" Journal of Solid State Phenomena, 2020.***
9. L.Sarantuya, N.Tsogbadrakh, A.Munkhbaatar, G.Sevjidsuren, P.Altantsog, " $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /graphene composite as anode for li-ion batteries", Mongolian Journal of PHYSICS, ISSN 2414-9756, pp 40, 2020.
10. Б.Бумаа, Э.Уянга, Г.Сэвжидсүрэн, П.Алтанцог. Графенаар хольцолсон катализатор гарган авах, түүний шинж чанарын судалгаа. МУИС, Эрдэм шинжилгээний бичиг, Физик 2018 №27(495), хуудас 56-60.

11. Б.Бумаа, Э.Уянга, Г.Сэвжидсүрэн, П.Алтанцог. Графены оксидоор хольцолсон полианилин (PANI/GO) композит материалын бүтэц, шинж чанарын судалгаа. ШУА, Физик, Технологийн Хүрээлэнгийн бүтээл №46, 2019, хуудас 33-41.
12. В.Вумаа, Е.Уянга, Г.Севжидсүрэн, Р.Алтанцог. Evolution of electrochemical properties of graphene doped pani. Proceedings of the international scientific conference on Nanomaterials and Technologies – VIII, 2019, Ulan-Ude, pp 70-72.
13. Б.Бумаа, Б.Болормаа, Э.Уянга, Г.Сэвжидсүрэн, П.Алтанцог. PANi/GO композит нэгдлийн цахилгаан химийн шинж чанарын судалгаа. МУИС, Эрдэм шинжилгээний бичиг, Физик 2020 №31(536), хуудас 31-36.