

ӘОЖ 54.05

## ЛИТИЙ-ИОНДЫ БАТАРЕЯЛАРҒА АРНАЛҒАН SiOx АНОДТЫҚ МАТЕРИАЛ

**Балташ Елнұры**

[97.elnura@gmail.com](mailto:97.elnura@gmail.com)

7M05306-Физикалық химия мамандығының 2 курс магистранты

Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия Ұлттық Университеті

Нұр-Сұлтан, Қазақстан

Ғылыми жетекшісі – Н.М.Омарова

Энергия біздің күнделікті өміріміздің бір бөлігі. Адам баласының кез-келген жұмыс саласында электронды құрылғылар мен технологиялар қолданылады. Батарея - бұл электр энергиясын өндіру үшін пайдаланылатын құрылғы. Батареялар қашықтықтан басқару пультінде, сағаттарда, балалар ойыншықтарында, ноутбуктер мен смартфондарда болады. Бүгінде тіпті батареяларда сақталған электр энергиясымен жұмыс істейтін автомобильдер ойлап табылды. Бұл электрлік машиналар батареядан толық қуат алады және бензинді пайдаланбайды. Батареялардың бірнеше түрі бар: никельді, сынапты, сутекті, литий-ионды және т.б. [1]

Литий-ионды батареялар (LIB) мобильді телефондар, ноутбуктар және сандық камералар сияқты портативті электронды құрылғыларда кеңінен қолданылады, олардың жоғары сыйымдылығы мен тез кері зарядталуына байланысты көп таралған. Осылайша, жаңа электродты материалдарды әзірлеу осы мәселелерді шешу үшін маңызды шешім болып табылады. Жалпы батареяның жұмысы анод пен катодқа негізделген. Теріс электрод деп аталатын анод электролитке литий иондарын босатады, бұл олардың катодқа тасымалдануына әкеледі. Зарядталу процесінде литий иондары катодтан электролит арқылы анодқа ауысады. Аккумулятордың маңызды құрамдас бөлігі ретінде анод бүкіл батареяның жұмысына

айтарлықтай әсер етеді. Литий-иондық аккумуляторлар энергия сақтау құрылғыларының негізгі көзі болып саналады. Литий-ионды батареяларды қолдану үшін, батареяның ток тығыздығы мен ток өткізу қабілетінің жақсартылуы қажет. Осы уақытқа дейін әртүрлі жоғары қуатталған электродтық материалдар дайындалды. Таза элементтер (Si, Ge, Al, Sn, Sb және т.б.), олардың қорытпалары мен кейбір металл оксидтері ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}$  және т.б.) литий-иондық батареялар үшін арналған электродтар ретінде зерттелді. [2]

Қазіргі уақытта кремний жоғары теориялық қабілеттілігі (4200 мАсағ/г, коммерциялық графиттен он есе жоғары 372 мАсағ/г) арқасында болашақта маңызы бар анодтардың бірі болып саналады. Алайда бірнеше ішкі ақаулар, оның ішінде литий иондарын енгізу/алу процесінің көлемді кеңеюі (> 300%) болатын кремнийлі анод - өте төмен тұрақты өнімділікке әкелетіндігін айтуға болады. Сонымен қатар, үлкен көлемді өзгеріс, сондай-ақ, литий батареясындағы электролит пен литийдің айтарлықтай мөлшерін тұрақсыз қатты электролит интерфазасының (SEI) түзілуі. Кремний литийді қайтымды интеркаляциялауға қабілеті бар және әлемде таралуы бойынша екінші орындағы элемент. Бірақ қуаттың жылдам жоғалуы нәтижесінде кремнийдің анод материалы ретінде қолданысы төмендеген. Кремнийді қарапайым химиялық реакциялар арқылы синтездеу мүмкін болмағандықтан, наноқұрылымды кремнийдің ерекше құрылымы қатаң эксперименталды жағдайларды талап етеді, ауқымды өндірісті қиындатады. Сонымен қатар, таза наноқұрылымды кремний жиі кейбір жанама реакциялармен бірге жүреді. Жақында, таза кремнийдің алмастырғышы ретінде, стехиометриялық  $\text{SiO}_x$  синтезделді. [3,4,5]

Литий-иондық аккумуляторларда анодты материал ретінде жоғары тазалығы бар кремний тотығы ( $\text{SiO}_x$ ) наноөнімі пайдаланылады. Бұл батарея қуатын арттырады және батареяның өзіндік құнын едәуір азайтады.  $\text{SiO}_x$  циклдік тұрақтылығы таза кремнийге қарағанда жақсы. Кремний оксиді ( $\text{SiO}_x$ ,  $0 < x < 2$ ) литий-ион батареяларындағы графиттік анодтардың мүмкіндіктерінен үлкен теориялық қуаттылығына байланысты балама болып табылады. Аморфты  $\text{SiO}_x$  (a- $\text{SiO}_x$ ) аморфты  $\text{LiSi}$  қорытпасына айналады (белсенді фаза), аморфты  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  және  $\text{Li}_2\text{O}$  (белсенді фазалар) бірінші литийлену кезінде түзіледі.  $\text{Li}$ -ионының практикалық қолданылуы, бірақ  $\text{SiO}_x$  электродының циклдік сыйымдылығы қалпына келетін сыйымдылықтың  $x$  мәнін жоғарылату арқылы жетілдірілсе де, қайтымсыз конверсия реакциясы орын алады. Нәтижесінде  $\text{SiO}_x$  анодтық материалдың сыйымдылығы шектеулі және кремний сыйымдылығынан кем. Соңғы жылдары кремний оксиді наноқұрылымдары үлкен қызығушылық тудырды. Олардың физикалық және оптикалық қасиеттеріне көп зерттеулер жүргізілуде.  $\text{SiO}_x$  наноқұрылымдары синтезінің каталитикалық және каталитикалық емес тәсілдері бар. [6,7,8]

## ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

$\text{SiO}_x$  синтездеу үшін аргонмен толтырылған қолғапты бокс ішінде кремний ұнтағы шармен фрезерлеу құрылғысының екі ыдысына цирконий шарларымен қоса салынды, екі ыдыс пленкамен, силиконды клеймен бекітіп, ауа кірмейтіндей жабылды. Шармен фрезерлеу 600 айн/сағ жылдамдықпен 4 сағат жүргізіледі. 4 сағаттан кейін кремний ұнтағы бар екі ыдыстың қақпағы ашылып, ауа кіргізіледі. Ауа кіргізілген екі үлгі 12 сағатқа фрезерлеуге қойылды. Содан кейін шармен фрезерлеу құрылғысының екі ыдысы аргонмен толтырылған қолғапты бокс ішінде қайтадан тығыз жабылды. Үлгілер 4 сағатқа фрезерлеуге қойылды.

Келесі кезеңде ұнтақтарды күйдіруге жіберу қажет. Ол үшін аргонмен толтырылған қолғапты бокс ішінде ұнтақтарды тигельге салып, үстінен фольгамен жабылып, бірнеше жерден кішкентай тесіктер жасалады, STF1200 furnace түтікшелі пешінде Ar атмосферасында 600°C-та 3 сағ күйдірілді.

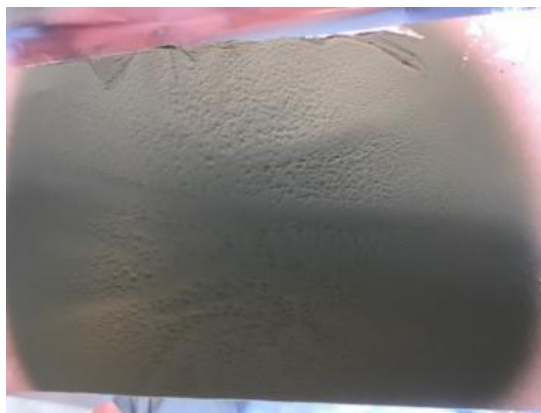
Күйдірілген ұнтақтар агатты ступкаға салынды. Үстіне KB (ketjen black) және ПВДФ(НМП-де ерітілген) қосылып, суспензия біртекті болғанша 15 минуттай араластырылды. Тегіс

шыны тақтайша этанолмен тазартылып, үстіне мыс фольгасы салынады, үстіне суспензия жағылады. Суспензияны фольга бетіне біркелкі жаю үшін, 100 мкм қалыңдықтағы doctor blade-пен бірнеше рет жүргізіледі. Бір күн ауада кебуге қалдырылды. Құрамындағы газдардан арылу үшін вакуумды пеште 60 °С температурада 4,5 сағ кептіріледі.

Литий (Li) өте активті метал болып табылады, оны ауасы, суы жоқ, инертті атмосферада қолдану керек. ЛИБ үшін қолданылатын коммерциялық электролит өткір иісті, ұшқыш, тұтанғыш және күйдіргіш зат болып табылады. Сондықтан зерттеуге дайындалған батареялар Ag атмосферасындағы (99,99%) қолғап боксында (glovebox) жиналды. Ал батареяға қажет кейстер келесі ретпен жоғарғы кейс-спринг-спейсер салынып нүктелік дәнекерлеу әдісімен 2А токпен жұмыс істейтін біріктірілді.

Анодты материалдардың сипаттамаларын композит жасау, басқа материалдармен карбонизациялау, өңдеу арқылы жақсартуға болады. Синтезделген SiOx ұнтағына электроспиннинг әдісі қолданылды. Ол үшін ең алдымен PAN (полиакрилонитрилдің) 10%-ті ерітіндісі дайындалды: 1 г полиакрилонитрилге 9 мл DMF (диметилформамидте) ерітілді. Бір күн магнитті араластырғышта 400 айн/мин қарқынмен араластырылды. 60/40 қатынаста SiOx/PAN 1 күн магнитті араластырғышқа қойылды. 6мл қоспа шприцке жиналып, электроспиннинг аппаратында мыс фольгасына 1 мл/сағ қарқынмен тозаңдандырылды. Мыс фольгасы 2 сағ ауада кептіргеннен кейін, түтікшелі пешке 2 сағ 300°С-та Ag атмосферасында күйдірілді. Күйдіруден электрод дайындалып, батарея жиналды. Батарея жинау барысында электролит LiPF<sub>6</sub> қолданылды.

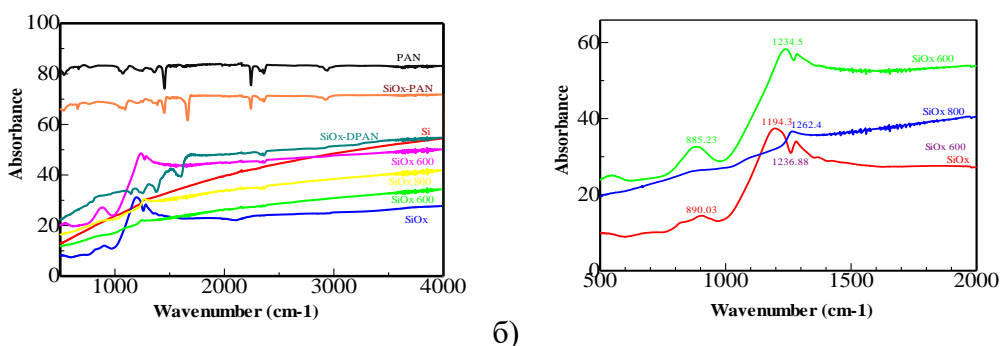
Тәжірибе барысында CR2032 монета тәрізді батареялар (MTI корпусты) жасалды. Батареялар Ag газымен толтырылған қолғапты бокс LABmaster Pro-де жиналды (MBRAUN, Glovebox, H<sub>2</sub>O < 0.1, O<sub>2</sub> < 0.1 ppm). Литийлі металл чипі (99,9%, MTI корпусы) қарсы және анықтамалық электрод болды. Электролит ретінде (4 тамшы) этиленкарбонат, диэтилкарбонат және этилметилкарбон (1: 1: 1 көлем / көлем) қоспасындағы 1M LiPF<sub>6</sub>, сепаратор ретінде кеуекті полипропилен (Celgard 2400) пайдаланылды. Тестілеу Arbin BT-2000 компьютермен басқарылатын аппаратта батареяны бөлме температурасында шамамен 50 мкм-2 ток кезінде 0,1 В-дан сынақтан өткізеді. Электрохимиялық зерттеу әдістері ретінде вольтметрлік схемалары және циклдары қолданылады. Тестілеу кезінде (Arbin WT-2000 құрылғысы), циклдық вольтамперометрия сынақтарының көп арналы аккумуляторы, 3 В 100 циклдегі әлеуетті батарея сынағы пайдаланылды. Вольтамперометрия циклын зерттеу жұмыс жасау аралығы 0,1 В және 2 В, 3 В және 10 циклда орындалды.



Сурет 1. Мыс фольгасы бетіне тозаңдандырылған SiOx/PAN

## НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУЛАР

Физико-химиялық талдауда ИҚ-инфрақызыл спектроскопия қолданылды. Сынама Si, SiO<sub>x</sub>, SiO<sub>x</sub>-600, SiO<sub>x</sub>-800, SiO<sub>x</sub>/PAN, SiO<sub>x</sub>/DPAN үлгілеріне қолданылды.

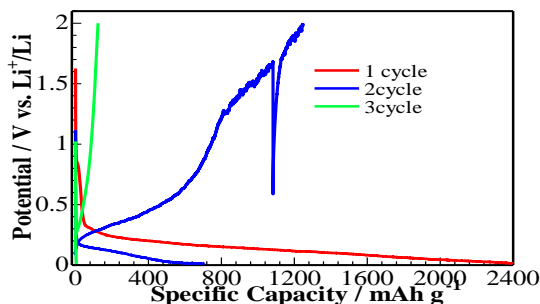


а)

б)

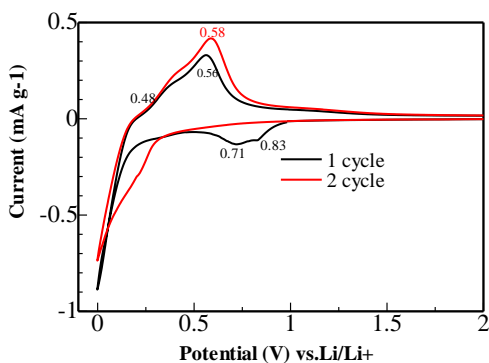
Сурет 2. а) Si, SiO<sub>x</sub>, SiO<sub>x</sub>-600, SiO<sub>x</sub>-800, SiO<sub>x</sub>/PAN, SiO<sub>x</sub>/DPAN үлгілерінің ИҚ спектрлері  
 б) SiO<sub>x</sub>, SiO<sub>x</sub>-600, SiO<sub>x</sub>-800 үлгілерінің ИҚ спектрлері

ИҚ спектроскопияның нәтижесі бойынша: синтезделген және күйдірілген кремний монооксидінің спектрлерінде 800-850 см<sup>-1</sup> кезінде Si-O-Si байланысының осциляторлы бұрылыс режимін және 1100-1200 см<sup>-1</sup>-ден ассиметриялық Si-O созылу режимі сипатталады, яғни теориялық материалға сәйкес SiO<sub>x</sub> шындарс байқалады. Электроспиннинг әдісімен жақсартылған SiO<sub>x</sub>/DPAN өзіне тән шындарын байқауға болад олар 1100-1600 см<sup>-1</sup> аралықта жатыр. 2400 см<sup>-1</sup> аздаған иілу құрамында азотты қосылыс бар екендігінің көрінісі. Себебі бұл шындар полиакрилонитрил спектрінде де көрініп тұр.

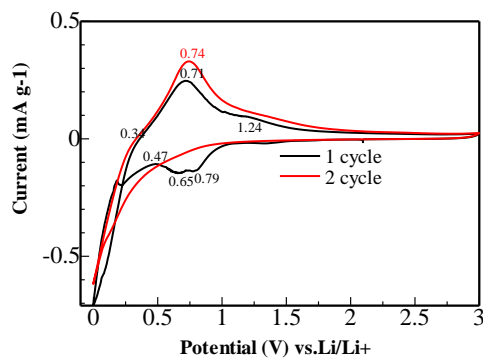


Сурет 3. SiO<sub>x</sub>-600-дің гальваностатикалық циклдену нәтижелері

SiO<sub>x</sub>-600 үлгісінен дайындалған анодтың 1 циклде жалпы сыйымдылық 2400-ге жететіні көрсетілген. Екінші циклдің зарядталу процесі 1300-ге дейін. Бұл көрсетілген қуаттар коммерциялық кремний монооксидінен жоғарырақ.



a)



б)

Сурет 4. а) SiOx-600-дің вольтамперометриялық циклдену нәтижелері б) SiOx-800-дің вольтамперометриялық циклдену нәтижелері

Циклдік вольтамперометрия 0,01 және 2;3 В потенциалдарда жүргізілді. Жалпы сынау 10 циклге қойылды. Деинтеркаляция/разрядталу процесі кезінде литий иондарының кремний оксидімен әрекеттескенін білдіретін 0,48-ден 0,56-ге және 0,34-тен 0,71-ге өсетін шыңдар бақыланады. Графикте сызықтардың потенциалдың жоғарылауына байланысты созылуы қатты электролиттік интерфейсін түзілгенін көрсетеді. Қатты электролиттік интерфейс разрядталу/зарядталу, делитийлену кезінде пайда болады.

#### Қолданылған әдебиеттер тізімі

1. George E., The Development and Future of Lithium Ion Batteries. // Journal of The Electrochemical Society. - 2017. - Vol. 164. - P. 18-25.
2. Chen T, Qinlin Zh, Xin Su., Recent advancement of SiOx based anode materials. // Journal of power sources. - 2017. - Vol. 363. - P. 126-144.
3. Hao Cui, Kai Chen, Yafei Shen, Zhao Wang, Self-sacrificed Synthesis of Amorphous Carbon-Coated SiOx as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. // International Journal of electrochemical science. - 2018. - Vol. 13. - P. 5474-5487.
4. Giuseppe A.E., Jusef H., A SiOx-based anode in a high-voltage lithium-ion battery. // ChemElectroChem. - 2014. Vol. 10. - P. 8-11.
5. Beyoung Chul Yu, Yoon Hwa, A new approach to synthesis of porous SiOx anode for Li-ion batteries via chemical etching of Si crystallites. // Electrochimica acta. - 2017. - Vol. 117. - P. 426-430.
6. Yifan Chen, A critical SiOx layer on Si porous structures to construct highly-reversible anode materials for lithium-ion batteries. // Chem. Commun. - 2017. - Vol. 53. P. 61-101.
7. Cuanbo Li, High-performance ball-milled SiOx anodes for lithium ion batteries. // Journal of power sources. - 2017. - Vol. 339 - P. 86-92.
8. Yidan Cao, J. Craig Bennett, R.A. Dunlap, and M.N. Obrovac, A Simple Synthesis Route for High-Capacity SiOx Anode Materials with Tunable Oxygen Content for Lithium-ion Batteries. // Chemistry of materials. - 2018. - Vol. 5. - P. 5-8.