

А.Б. Абдрахманова^{1*}, Н.М. Омарова², Е.С. Балташ³, Д.А. Маушанова⁴¹Государственный университет имени Шакарима, Семей, Казахстан^{2,4}Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Нур-Султан, Казахстан³ТОО «Институт аккумуляторов», Нур-Султан, Казахстан(E-mail: ²omarova_nuriya@mail.tu, ³97.elnura@gmail.com, ⁴maushanova.didar@mail.ru)

*Автор для корреспонденции: Zzzk2014@mail.ru

Анодный материал SiO_x для литий-ионных аккумуляторов

Аннотация. Из-за интенсивного выпуска электронных устройств и аппаратов спрос на литий-ионные аккумуляторы растет. К основным требованиям в этих запросах можно отнести большую автономную работу, более безопасную и меньшую по объему, более удобную в использовании. Ученые с целью увеличения емкости аккумуляторов используют метод замещения графита на отрицательном электроде ЛИБ кремнием, теоретическая емкость которого в 10 раз выше. Однако к основным препятствиям при использовании кремния в качестве отрицательного электрода можно отнести: увеличение объема анода в процессе литизации и процессы, протекающие на межфазной границе. Поэтому разработка оксида кремния SiO_x на основе кремния в качестве отрицательного электрода позволит усовершенствовать электрохимические свойства кремния.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, полиметилметакрилат, циклическая вольтамперометрия, этилкарбонат, фторэтиленкарбонат, полиакрилонитрил.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2022-140-3-32-38>**Введение**

Литий-ионные аккумуляторы считаются основным источником накопителей энергии. Для использования литий-ионных батарей необходимо улучшить плотность тока и пропускную способность батареи. К этому времени были подготовлены различные высокоэнергетические электродные материалы. Чистые элементы (Si, Ge, Al, Sn, Sb и др.), их сплавы и некоторые оксиды металлов (Fe₃O₄, CuO, Co₂O₃, TiO₂, SiO и др.) были исследованы в качестве электродов, предназначенных для литий-ионных батарей. В настоящее время кремний считается одним из анодов будущего поколения благодаря высокой теоретической способности (4200 мАс/г, в десять раз выше коммерческого графита 372 мАс /г) [1]. Однако есть несколько внутренних дефектов, в том числе и кремниевый анод с объемным расширением процесса ввода / вывода ионов лития (> 300%) - приводит к стабильной производительности. В литий-ионных аккумуляторах в качестве анодного материала используется нанопроduct из оксида кремния высокой чистоты (SiO_x). Это увеличивает мощность батареи и значительно снижает стоимость батареи [2]. Циклическая стабильность SiO_x лучше, чем чистый кремний. Оксид кремния (SiO_x, 0 < x < 2) является альтернативой из-за большей теоретической мощности, чем возможности графитовых анодов в литий-ионных батареях. Аморфный SiO_x (A-SiO_x) превращается в аморфный сплав LiSi (активная фаза), аморфные Li₄SiO₄ и Li₂O (активные фазы) которые образуются при первом литировании. В практическом применении Li-ионных аккумуляторов, циклическая емкость электрода SiO_x улучшается за счет увеличения значения x восстанавливаемой емкости, происходит необратимая реакция преобразования [3]. В результате SiO_x имеет ограниченную емкость анодного материала и меньшую емкость кремния. В последние годы большой интерес вызвали наноструктуры оксида кремния. Использование анодных материалов на основе углерода помогло решить ряд проблем со слоем твердого электролита. Это была компания SONY. С 2000-х

годов ученые искали новые материалы, взаимодействующие с литием. Такие элементы, как Si, Sn, Sb и т. д., образуют «сплав» с литием при использовании на аноде. Емкость такого электрода в 10 раз превышает емкость графита [4].

Органический растворитель является основным компонентом электролита и тесно связан с работой электролита. Обычно его смешивают с растворителем с высокой диэлектрической проницаемостью и растворителем с низкой вязкостью [5]. Анод, называемый отрицательным электродом, высвобождает ионы лития в электролит, что заставляет их транспортироваться к катоду, называемому положительным электродом, который поглощает ионы во время зарядки. Неудивительно, что в процессе заряда ионы лития переносятся от катода к аноду через электролит. Являясь важным компонентом батареи, анод оказывает значительное влияние на работу всего аккумулятора.

Кандидатный анод на основе кремния для литий-ионных аккумуляторов содержит оксид кремния, характеризующийся циклической стабильностью, низкой стабильностью, низкой стоимостью. В настоящее время это очень важный вопрос, который приводит к значительным изменениям эффективности и процесса разрядки. Кроме того, SiOx может поглощать и хранить большое количество ионов лития, он в два раза прочнее связи Si-Si, поэтому аноды SiOx показывают хороший цикл [6,7].



Рисунок 1. Принципиальная схема механизма реакции интеркаляции лития твердыми электродами и жидким электролитом

Циклическая вольтамперометрия описывает процессы лития при заряде/разряде, образование твердых электролитических межфазных границ, возможное образование на вершине оксида лития и силиката лития кремний-кремний-кремний, тип циклов и связь между потенциалом и мощностью отображается на компьютере [8].

Являясь важной частью литий-ионных аккумуляторов, проводящие добавки играют важную роль в электрохимических характеристиках литий-ионных аккумуляторов. Для увеличения и поддержания электропроводности электрода проводник создает перколяционную линию, что позволяет ему быстрее заряжаться и отключаться. Кроме того, токопроводящие добавки поглощают и накапливают электролит, что обеспечивает прочную связь между ионами лития и активными материалами [9].

Целью данной работы являлось получение коммерчески дешевого отрицательного электрода SiOx (монооксид кремния $x(0,5-2)$) с графитовыми, кремниевыми анодами,

используемыми в литий-ионных батареях, и электрохимическими характеристиками, высокой теоретической емкостью, малым объемным увеличением. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи: 1) измельчение порошка Si для приготовления анода, 2) изготовление анодного материала из обожженного порошка, 3) сбор аккумуляторов от полученных анодов, 4) применение метода электроспиннинга на синтезированном порошке.

Экспериментальная часть. Шаровое фрезерование производится 4 часа со скоростью 600 об / ч. Через 4 часа крышка двух емкостей с кремниевым порошком открывается и поступает воздух. Два образца с впуском воздуха помещали на фрезерование на 12 часов. Затем два сосуда шарового фрезерного устройства были заполнены аргоном и снова плотно закрыты внутри боксера. Образцы выставляли на фрезерование на 4 часа.



Рисунок 2. Измельчение и обжиг кремниевого порошка

На следующем этапе необходимо отправить порошки на обжиг. Для этого перчатку, наполненную аргоном, помещают в тигель с порошками внутри бокса, сверху накрывают фольгой и делают небольшие отверстия в нескольких местах, обжигают в трубчатой печи STF1200 furnace при температуре Ar 600°C.

Параметры изготовления суспензии (таблица 1):

Таблица 1

Состав суспензии

Реагент	Процентное соотношение (%)	Масса (г)
Порошок SiOx	87	0,261
КВ	3	0,009
ПВДФ	10	0,03
Общий объем суспензии 0,3 г.		

Смесь накрывали белой бумагой с обеих сторон фольги с покрытием, измеряли толщину в нескольких местах и брали среднее значение 0,25 мкм, затем пропускали через вальцовый пресс.

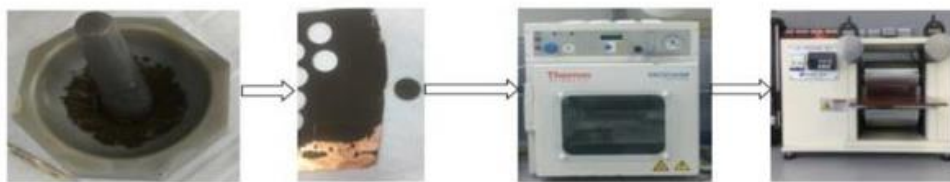


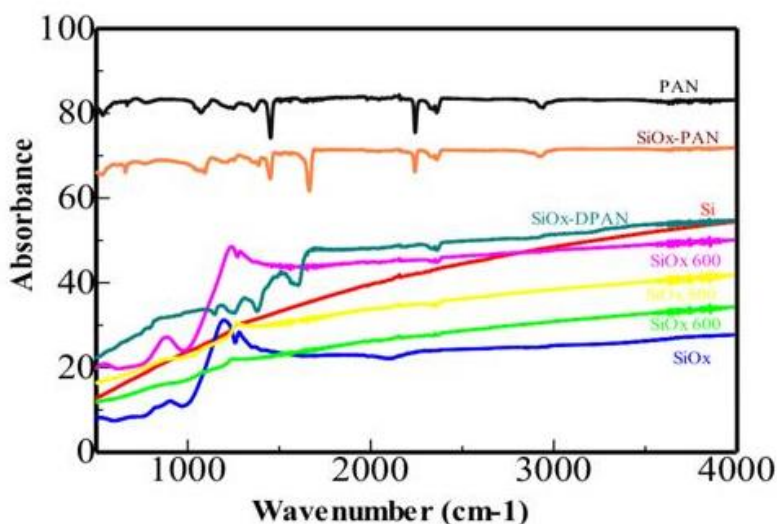
Рисунок 3. Приготовление и сушка слари

Литий (Li) очень активный металл, его следует использовать в воздушной, безводной, инертной атмосфере. Коммерческие электролиты, используемые для ЛИА, являются едкими, летучими, легко воспламеняющимися и горючими. Поэтому батареи, подготовленные для исследования, собирали в перчаточном боксе в атмосфере Ar (99,99%).

К синтезированному порошку SiO_x применяли метод электроформования. Прежде всего готовили 10% раствор ПАН (полиакрилонитрила): 9 мл ДМФА (диметилформамида) растворяли в 1 г полиакрилонитрила, в течение суток перемешивали на магнитной мешалке при скорости 400 об/мин. смесь набирали в шприц и распыляли на медную фольгу в электропрядильном аппарате со скоростью 1 мл/ч. В качестве электрохимических методов применяют вольтамперметрические схемы и циклы цинкования. При испытаниях (прибор Arbin WT-2000) многоканальный аккумулятор для испытаний на циклическую вулканизацию, 3 В 100 циклов — потенциальный тест батареи на вольтметрическом циклическом исследовании при рабочем потенциале был установлен на 0,1 В и 2 В, 3 В и 10 циклов.

Результаты

В физико-химическом анализе применяли ИК-спектроскопию для образцов Si, SiO_x, SiO_x-600, SiO_x-800, SiO_x/ПАН, SiO_x/ДПАН.

Рисунок 4. Модели Si, SiO_x, SiO_x-600, SiO_x-800, SiO_x/ПАН, SiO_x/ДПАН ИК спектры

По результатам ИК-спектроскопии: спектры синтезированного и отожженного монооксида кремния описывают режим колебательного вращения связи Si-O-Si при 800-850 см⁻¹ и режим асимметричного растяжения Si-O от 1100-1200 см⁻¹. см⁻¹, т.е. были получены такие же пики SiO_x

по теоретическому материалу. Характерные пики SiO_x/ДПАН, улучшенные методом электроформования, можно наблюдать в диапазоне 1100-1600 см⁻¹.

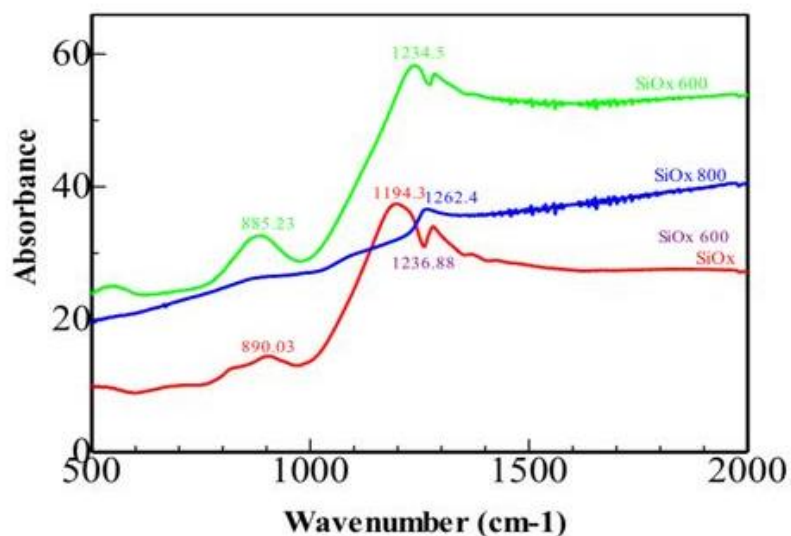


Рисунок 5. Результаты циклической вольтамперметрии

Кривые гальваностатического циклирования Si и SiO показывают, что емкость соответствует теоретической емкости (2400 мА/ч-1 и 4100 мА/ч-1), но после 1 цикла разряда батарея теряет большую емкость за 2 цикла. Гальваностатическое циклирование было установлено на 100 циклов.

Заключение

Таким образом, состав и строение материала описывали физико-химическими методами. Предполагается, что кулоновская эффективность, теоретическая емкость, изменение объема батареи из анодного кремниевого материала SiO_x выше, чем у батареи из технического графита.

Список литературы

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 SiO_x 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 SiO_x as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries //International Journal of electrochemical science. – 2018. – Vol. 13. – P. 5474-5487.
4. Giuseppe A.E., Josef H. A SiO_x-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 SiO_x anode for Li-ion batteries via chemical etching of Si crystallites //Electrochimica acta. – 2017. – Vol. 117. – P. 426-430.
6. Yifan Chen. A critical SiO_x 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 SiO_x anodes for lithium ion batteries //Journal of power sources. – 2017. – Vol. 339. – P. 86-92.

8. Yidan Cao, Craig Bennett J., Dunlap R.A., Obrovac M.N. 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.

9. Zhaohuai Lia, Qiu Hea, Liang Hea, Ping Hua, Wei Lib, Haowu Yana, Xianzhou Penga, Congyun Huangb, Liqiang Maia. Self-Sacrificed Synthesis of Carbon-Coated SiOx Nanowires for High Capacity Lithium Ion Battery Anode //Journal of materials A. – 2017. – Vol. 10. – P. 6-9.

А.Б. Абдрахманова¹, Н.М. Омарова², Е.С. Балташ³, Д.Ә. Маушанова²

¹Шәкәрім атындағы Семей мемлекеттік университеті, Семей, Қазақстан

²Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Нұр-Сұлтан, Қазақстан

³ЖШС «Аккумулятор институты», Нұр-Сұлтан, Қазақстан

Литий-ионды аккумуляторға арналған SiOx анодты материал

Аңдатпа. Электронды құрылғылар мен аппараттардың қарқынды шығарылуына байланысты, литий-ионды аккумуляторларға деген сұраныс өсуде. Бұл сұраныстардағы негізгі талаптарға аккумулятордың көп уақыт жұмыс істеуі, қауіпсіз және көлемі бойынша кіші, қолдануға ыңғайлы болуы. Ғалымдар аккумуляторлардың сыйымдылығын үлкейту мақсатында алғаш шығарылған ЛИБ-дың теріс электродындағы графитті теориялық сыйымдылығы 10 есе жоғары кремниймен алмастыру әдісін қолдануда. Алайда кремнийді теріс электрод ретінде пайдаланудағы ең басты кедергілерге: литийлену процесі кезінде анодтың көлемінің ұлғаюы және фазааралық шекарада өтетін процесстерді жатқызуға болады. Сондықтан кремнийдің электрохимиялық қасиеттерін жетілдіру үшін кремний негізіндегі SiOx кремний оксидін теріс электрод ретінде әзірлеу және оның табиғаты мен қасиеттерін зерттеу.

Түйін сөздер: литий-ионды аккумуляторлар, полиметилметакрилат, циклдік вольтамперометрия, этилкарбонат, фторэтиленкарбонат, полиакрилонитрил.

A.B. Abdrahmanova¹, N.M. Omarova², E.S. Baltash³, D.A. Maushanova²

¹Shakarim State University, Semey, Kazakhstan

²L.N. Gumilyov Eurasian National University, Nur-Sultan, Kazakhstan

³National Laboratory Astana, Nur-Sultan, Kazakhstan

SiOx anode material for lithium-ion accumulators

Abstract. Due to the intensive production of electronic devices and apparatus, there is a growing demand for lithium-ion accumulators. The main requirements in these requests include more battery life, more safe and smaller in volume, and more convenient to use. In order to increase the capacity of batteries, scientists use the method of replacing graphite on the negative electrode of LIB with silicon, the theoretical capacity of which is 10 times higher. However, the main obstacles in using silicon as a negative electrode include an increase in the volume of the anode during lithization and processes occurring at the interface. Therefore, the development of silicon-based silicon oxide SiOx as a negative electrode will improve the electrochemical properties of silicon and study its nature and properties.

Keywords: lithium-ion batteries, polymethyl methacrylate, cyclic voltammetry, ethyl carbonate, fluoroethylene carbonate, polyacrylonitrile.

References

1. George E. The Development and Future of Lithium Ion Batteries, Journal of The Electrochemical Society, 164, 18-25 (2017).
2. Chen T., Qinlin Zh., Xin Su. Recent advancement of SiOx based anode materials, Journal of power sources, 363, 126-144 (2017).
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, 13, 5474-5487 (2018).
4. Giuseppe A.E., Jusef H. A SiOx-based anode in a high-voltage lithium-ion battery, ChemElectroChem., 10, 8-11 (2014).
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, 53, 61-101 (2017).
7. Cuanbo Li, High-performance ball-milled SiOx anodes for lithium ion batteries, Journal of power sources, 339, 86-92 (2017).
8. Yidan Cao, Craig Bennett J., Dunlap R.A., Obrovac M.N. A Simple Synthesis Route for High-Capacity SiOx Anode Materials with Tunable Oxygen Content for Lithium-ion Batteries, Chemistry of materials, 5, 5-8 (2018).
9. Zhaohuai Lia, Qiu Hea, Liang Hea, Ping Hua, Wei Lib, Haowu Yana, Xianzhou Penga, Congyun Huangb, Liqiang Maia. Self-Sacrificed Synthesis of Carbon-Coated SiOx Nanowires for High Capacity Lithium Ion Battery Anode, Journal of materials A, 10, 6-9 (2017).

Сведения об авторах:

Абдрахманова А.Б. – преподаватель кафедры «Химическая технология и экология», Университет имени Шакарима, ул. Глинки, 20 "А", Семей, Казахстан.

Омарова Н.М. – кандидат биологических наук, доцент кафедры химии, факультет естественных наук, Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, ул. Кажымукана, 13, Нур-Султан, Казахстан.

Балташ Е.С. – научный сотрудник ТОО «Институт аккумуляторов», Нур-Султан, Казахстан.

Маушанова Д.А. – магистрант 2 курса специальности «Физическая химия» Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, ул. Кажымукана, 13, Нур-Султан, Казахстан.

Abdrahmanova A.B. – teacher of the Faculty of Chemical Technology and Ecology of Shakarim University, Glinka, 20 "A", Semey, Kazakhstan.

Omarova N.M. – Candidate of Biological Sciences, Associate professor, Faculty of Natural Science, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 13 Kazhymukana str., Nur-Sultan, Kazakhstan.

Baltash E.S. - Research Associate, "National Laboratory Astana", Nur-Sultan, Kazakhstan.

Maushanova D.A. – The 2nd year master's student in Physical Chemistry, Faculty of Natural Science, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 13 Kazhymukana str., Nur-Sultan, Kazakhstan.