

КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ МИКРОПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ/УГЛЕРОД ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ СИСТЕМ НАКОПЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ

Зелёно М.В., студент гр.242701

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
г. Минск, Республика Беларусь*

Чубенко Е.Б. – д-р физ.-мат. наук

С использованием магнийтермического восстановления кремния из исходного органического сырья растительного происхождения – рисовой шелухи – получены порошки микропористого кремния и композитного материала микропористый кремний/углерод, на основе которых изготовлены аноды для литий-ионных аккумуляторов и исследованы их электрохимические характеристики. Показано, что полученные порошки обладают микропористой структурой, образованной взаимосвязанными микрочастицами. Введение углерода в микропористый кремний позволило увеличить удельную электрохимическую емкость в два раза до 65,6 мА·ч/г и уменьшить удельное сопротивление материала на порядок до 165,9 Ом·см. Таким образом, показано, что с использованием доступного возобновляемого сырья могут быть получены композитные материалы на основе микропористого кремния для анодов систем накопления энергии, эффективность которых может быть повышена путем модуляции содержания углеродного компонента.

Устройства накопления и хранения электрической энергии востребованы в системах, обеспечивающих устойчивую работу энергосетей, в электротранспорте, а также широкой номенклатуре небольших портативных электронных устройств различного назначения [1, 2]. Литий-ионные батареи являются одним из самых распространенных типов устройств накопления энергии и отличаются малой массой, высокой удельной емкостью, низкой скоростью саморазряда, длительным сроком службы. Однако существенным их недостатком является резкое снижение их характеристик и срока службы при отрицательных температурах по шкале Цельсия [2–6]. Решение этой проблемы достигается разработкой новых материалов для изготовления анодов и катодов. Так, стандартный графит в анодах может быть заменен на композиты кремний/графит, способные продемонстрировать лучшие характеристики при пониженных температурах [7]. Однако для этого необходим как тщательный выбор состава и структуры таких электродов, так и выбор доступного сырья для их изготовления [8]. Поэтому целью данной работы являлось формирование композитных материалов микропористый кремний/углерод на основе доступных и недорогих природных продуктов, таких как рисовая шелуха и крахмал, изготовление анодов на основе этих материалов и измерение их электрохимических характеристик для использования в литий-ионных системах накопления энергии.

Исходное сырье в виде рисовой шелухи с высоким содержанием кремния предварительно выщелачивалось, сушилось и подвергалось отжигу при температуре 700 °С на воздухе для получения диоксида кремния. Кремний восстанавливался из диоксида магнийтермическим методом путем добавления к полученному порошку оксида кремния магния и хлорида натрия в массовом соотношении 1:1:10 с последующим отжигом в инертной атмосфере аргона при температуре 650 °С в течение 5 часов. Полученный продукт для удаления соединений магния и остаточного диоксида кремния промывался в 5 %-ном растворе соляной кислоты, дистиллированной воде, 4,5 %-ном растворе фтористоводородной кислоты и изопропанолем. В результате был приготовлен порошок микропористого кремния. Для получения на его основе композитного материала микропористый кремний/углерод он смешивался с крахмалом в массовом соотношении 1:9. Полученная смесь отжигалась в инертной атмосфере аргона при температуре 650 °С в течение 5 часов.

По данным растровой электронной микроскопии полученный порошок микропористого кремния состоит из отдельных крупных частиц с микропористой структурой, образованной взаимосвязанными микрочастицами неправильной формы (рисунок 1, а), диаметр которых варьируется в пределах от 20 до 40 нм. Наблюдаются поры с различным эквивалентным диаметром от 20 до 100 нм, равномерно распределенные по объему материала. Такая структура обеспечивает большую удельную поверхность и создает свободное пространство, необходимое для компенсации объемного расширения кремния при интеркаляции/деинтеркаляции лития в анодах литий-ионных аккумуляторов. В свою очередь размер крупных частиц находится в пределах 1–5 мкм и, по всей видимости, определяется степенью измельчения исходного оксида кремния. Соотношение концентрации атомов кремния и углерода в порошке микропористого кремния составляет 77,1 к 22,9.

Композитный материал микропористый кремний/углерод также представляет собой частицы с пористой структурой, образованной микрочастицами эквивалентным диаметром 20–40 нм. (рисунок 1, б). На карте распределения элементов в композитном материале, также полученной методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии при сканировании поверхности электронным лучом (рисунок 1, в), кремний и углерод распределены неравномерно: на карте присутствуют области, обогащенные кремнием, и области с локальными скоплениями атомов углерода. Соотношение концентрации атомов кремния и углерода в этом материале – 28,3 к 71,7.

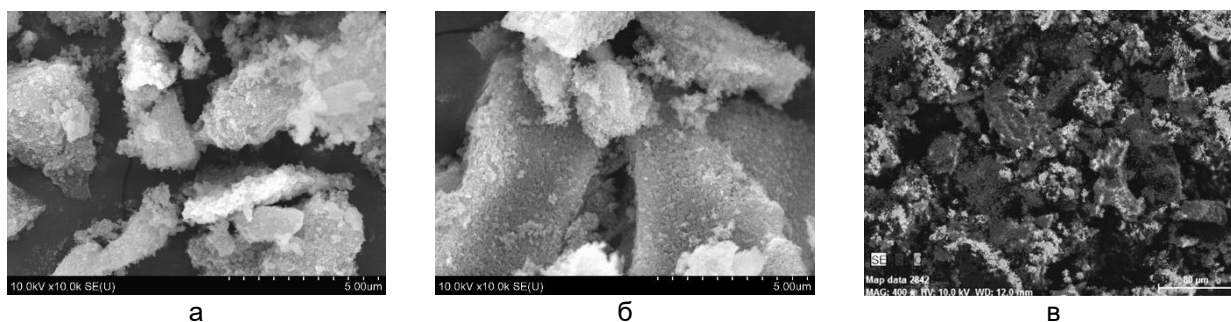


Рисунок 1 – Морфология порошка микропористого кремния (а) и композитного материала микропористый кремний/углерод (б), карта распределения кремния и углерода композитном материале микропористый кремний/углерод (в)

Из полученных порошков микропористого кремния и композитного материала микропористый кремний/углерод были изготовлены электроды и методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического потенциала измерены их характеристики (таблица 1).

Таблица 1 – Характеристики электродов из микропористого кремния и композитного материала микропористый кремний/углерод

Материал	Удельная емкость $Q_{уд.}$, мА·ч/г	Поверхностная емкость $Q_{поверх.}$, мА·ч/см ²	Удельное объемное сопротивление $\rho_{уд.}$, Ом·см	Поверхностное сопротивление $\rho_{поверх.}$, Ом/см ²
Микропористый кремний	31,6	0,038	3015,5	13,1
Микропористый кремний/углерод	65,6	0,078	165,9	3,7

Таким образом, композитный материал демонстрирует более высокие значения удельной и поверхностной емкости по сравнению с чистым микропористым кремнием: $Q_{уд.}$ возрастает с 31,6 до 65,6 мА·ч/г, а $Q_{поверх.}$ – с 0,038 до 0,078 А·с/см². При этом наблюдается значительное снижение измеренных значений удельного объемного и поверхностного сопротивления композита: $\rho_{уд.}$ уменьшается с 3015,54 до 165,88 Ом·см, а $\rho_{поверх.}$ – с 13,1 до 3,7 Ом/см². Полученные данные указывают на положительное влияние углеродной составляющей на электрохимические свойства материала, обеспечивающей повышение способности накапливать электрический заряд и улучшение электропроводности.

Таким образом, в результате проведенной работы был синтезирован композитный материал микропористый кремний/углерод с использованием рисовой шелухи и крахмала в качестве исходного сырья. Применение магнийтермического восстановления позволило получить микропористый кремний с развитой поверхностью, наследуемой от природной структуры прекурсора. Введение углеродной составляющей в композит привело к значительному улучшению электрофизических характеристик материала: повышению емкостных свойств и снижению электрического сопротивления. Полученные результаты подтверждают перспективность использования композитов микропористый кремний/углерод на основе возобновляемого органического природного сырья в качестве анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов.

Авторы выражают благодарность Жигулину Д.В. за помощь в проведении исследований методом растровой электронной микроскопии и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии. Исследования проводились при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований, грант Т24КИТГ-004.

Список использованных источников:

1. Design of safe, long-cycling and high-energy lithium metal anodes in all working conditions: progress, challenges and perspectives / C. Wei [et al.] // *Energy Storage Mater.*, 2021. – P. 157-189.
2. Lithium plating on the anode for lithium-ion batteries during long-term low temperature cycling / G. Zhang [et al.] // *J. Power Sources*, 2021. – P. 229312.
3. A comprehensive review of lithium-ion batteries used in hybrid and electric vehicles at cold temperatures / J. Jaguemont, L. Boulon, Y. Dub'e / *Appl. Energy*, 2016. – P. 99-114.
4. Efficient low-temperature cycling of lithium metal anodes by tailoring the solid-electrolyte interphase / A.C. Thenuwara [et al.] // *ACS Energy Lett.*, 2020. – P. 2411-2420.
5. Challenges and development of lithium-ion batteries for low temperature environments / N. Piao [et al.] // *ETransportation*, 2022. – P. 100145.
6. Nb-doped $Li_4Ti_5O_{12}$ -TiO₂ hierarchical microspheres as anode materials for high-performance Li-ion batteries at low temperature / Q. Meng [et al.] // *J. Alloys Compd.*, 2021. – P. 182139.
7. Markevich, E. Low temperature performance of amorphous monolithic silicon anodes: comparative study of silicon and graphite electrodes / E. Markevich, G. Salitra, D. Aurbach // *J. Electrochem. Soc.*, 2016. – P. A2407-A2412.
8. Diverting exploration of silicon anode into practical way: a review focused on silicon-graphite composite for lithium ion batteries / P. Li [et al.] // *Energy Storage Mater.*, 2021. – P. 550-576.