

Creation of the anode of lithium-ion batteries and the study of electrochemical characteristics

A. Dossymbekova*

Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

*Corresponding author: dossymbekovaa01@gmail.com

Abstract. In connection with the energy crisis in the world, scientists are considering various alternative sources of energy. Environmental pollution and lack of fossil resources are pushing scientists and engineers to develop new, more efficient ways to obtain and store energy without polluting the environment. Currently, lithium-ion batteries are an alternative energy storage medium and have been well studied. Lithium-ion batteries have a small size, light weight, long service life, high power density, low discharge rate, and no residual memory effect. The ability to efficiently store and release lithium ions in the anode material determines the capacity, specific power and service life of the battery. The electrochemical characteristics of these anode materials are carefully analyzed using cyclic voltammetry, galvanostatic cyclic charge/discharge methods. These description methods determine the electrochemical characteristics of anode materials, including charge/discharge capacity. Due to its environmental friendliness, relatively energy intensity and stable performance, lithium-ion batteries are used in many industries. Researchers are conducting research in the direction of increasing the price, capacity, small size, length of service life of lithium-ion batteries. The anode material was obtained from Activated Carbon, which was made by processing rice husks in two stages to obtain it. Carbonization of rice husks in the first stage and chemical activation in the second. To obtain the electrochemical characteristics of the electrode, a coin-shaped CR2032 brand battery was developed. The resulting material was examined using a scanning electron microscope and X-ray phase analysis.

Keywords: lithium-ion batteries, activated carbon anode, electrode, electrochemical characteristics, capacity.

1. Кіріспе

Литий-ионды батареялар - қайта зарядтағыштардың жылдам дамып келе жатқан түрінің бірі. Оларды электроника жабдықтарында, электромобильдерде, электросамокаттарда, электромотоциклдерде көптеп қолданады. Литий-ионды батареялар аноды, заряд пен разряд циклдары кезінде, литий иондарының қайтымды жинақталуы мен бөлінуі үшін түйін ретінде қызмет етеді және қалдық жад әсері жоқ. Анод әдетте графит сияқты көміртекті материалдан жасалады, ол литийдің қайтымды және қайтымсыз процесінде маңызды рөл атқарады. Бұл анодты материалдардың электрохимиялық сипаттамалары циклдік вольтамметрия, гальваностатикалық циклдік заряд/разряд әдістерді қолдану арқылы мұқият талданады. Бұл сипаттау әдістері анодты материалдардың электрохимиялық сипаттамасы, соның ішінде заряд/разряд сыйымдылығын анықтайды.

2. Зерттеу әдістері мен материалдар

Батарея - шектеулі мөлшерде электр энергиясын сақтайтын химиялық қуат көзі. Батарея құрамындағы химиялық заттарды әдетте бірнеше апта, ай тіпті жылдар ішінде бөлінетін электр энергиясы баяу түрлендіреді. Батарея ішіндегі негізгі қуат бірлігі ұяшық деп аталады және үш негізгі бөліктен тұрады. Олардың арасында екі электрод (анод және катод) және электролит деп

аталатын химиялық зат бар. Біздің ыңғайлылығымыз бен қауіпсіздігіміз үшін бұл заттар әдетте металл немесе пластикалық сыртқы корпустың ішіне оралады.

Батареялар әртүрлі пішіндерде, өлшемдерде, кернеулерде және сыйымдылықтарда болады. Олар әртүрлі химиялық электролиттер мен электродтардан жасалуы мүмкін болса да, іс жүзінде тек екі негізгі түрі бар: біріншілік және екіншілік.

Бірінші реттік батареялар - зарядтауға болмайтын қарапайым бір реттік батареялар, яғни ішкі реакция тек бір бағытта жүреді, сондықтан батареяның қызмет ету мерзімі бір циклден кейін аяқталады. Батареялардың бұл түрінің артықшылығы - олардың энергия тығыздығының жоғары болуында. Бұл батареялар бүкіл әлемде фонариктерде, ойыншықтарда, радиоқабылдағыштарда, CD ойнатқыштарда және цифрлық камераларда қолданылады. Үш негізгі түрі - мырыш-көміртекті, сілтілі және литий. Оларда сұйықтық болмағандықтан, оларды көбінесе құрғақ ұяшықтар деп атайды.

Екінші реттік батареяларды кейде жүздеген рет қайта зарядтауға болады. Қосымша батареяларды олар арқылы тоқты әдетте ағып кететін бағыттан қарама-қарсы бағытқа (ол таусылған кезде) өткізу арқылы қайта зарядтауға болады. Мысалы, ұялы телефонды қуаттаған кезде батарея (және оның ішіндегі химиялық реакцияларды) кері бағытта іске қосылады. Бұл батареяларға қорғасын-қышқыл, никель-кадмий, никель-металл гидриді, литий-ионды, отын элементтері жатады.

Соның ішінде мен литий-ионды батареяны қарастырамын.

Литий-ионды батареялар - зарядтағыштардың жылдам дамып келе жатқан түрі. Литий-ионды батареялар электроника мен электромобильдер, әскери және аэроғарышта қолданылады [1]. Литий-ионды батареялар төрт негізгі бөліктерден тұрады. Олардың біріншісі литий негізіндегі металл оксидінен жасалатын оң электродты катод. Екінші бөлігі көміртек, графиттен жасалатын теріс электродты анод. Үшіншісі элементтің ішіндегі екі электродтың арасында орналасатын электролит. Жақсы иондық өткізгіш және электронды окшаулағыш болып, этилен карбонаты, диэтилкарбонат сияқты органикалық карбонаттардың қоспасы. Төртінші бөлігі анод пен катод арасында екі электродтың жанасуын болдырмау үшін орнатылатын сепаратор. Сепаратордың қызметі екі электрод арасындағы қысқа тұйықталуды болдырмау және зарядтау мен разрядтау процесінде литий-ионды тасымалдауды қамтамасыз ету болып табылады [2].

Батареяның жұмыс істеу кезіндегі іске асатын процесстер:

Интеркаляция. Литий-ионды аккумулятордағы литий иондарының электродқа ену процесі.

Деинтеркаляция. Бұл литий иондары электродтан алынған кезде пайда болатын кері процесс, яғни олар кері шығады.

Литий-ионды батареялардың артықшылықтары:

Экологиялық таза. Литий-ионды аккумуляторларда қорғасын қышқылы және никель-кадмий (NiCd) батареялары сияқты аккумуляторлардың басқа түрлерінде кездесетін улы ауыр металдардың қоспасы салыстырмалы түрде төмен. Кадмий, қорғасын және сынап көптеген жылдар бойы сенімді қуат көзі болды, бірақ бұл металдарға ұзақ уақыт әсер ету және оларды жеткіліксіз жою адамдарға, жануарларға, өсімдіктерге зиянды. Литий-ионды аккумуляторлар көптеген басқа батарея түрлеріне қарағанда қауіпсіз болғанымен, олар әлі де дұрыс жоюды қажет етеді [3].

Жеңіл және жинақы. Салмағы аз болғанымен көп қуат береді. Литий-ионды аккумуляторларда жиі электродтарда қолданылатын литий және көміртегі салмағы жеңіл материал. Бұл қорғасын-қышқылды аккумуляторлар сияқты ескі аналогтарына қарағанда әлдеқайда кішірек және жеңіл батареялар жасауға мүмкіндік береді. Салыстыру үшін әдеттегі 51Асағ (ампер-сағат) литий-ионды аккумулятордың салмағы 24Асағ (шамамен 6-7 кг) қорғасын-қышқылды аккумулятормен бірдей, бірақ сыйымдылығы екі есе артық. Литий-ионды аккумуляторлардың бұл ерекшелігі фанарларда ыңғайлы, өйткені біз батарея көлемі мен салмағын арттырмай, жарық тиімділігі мен жұмыс уақытын едәуір арттырамыз [3].

Энергия тығыздығы жоғары немесе үлкен соққы. Литий - бұл жоғары реактивті элемент, ол көп мөлшерде энергия бөліп, жинақтай алады, бұл литий-ионды батареяларға аз мөлшерде жоғары қуат сыйымдылығын сақтауға мүмкіндік береді. Бұл литий-ионды батареялардың жоғары өнімділік деңгейін сақтай отырып, басқа қайта зарядталатын батареяларға қарағанда ұзағырақ қызмет етуіне әкеледі. Әдеттегі литий-иондық батареяда ұяшықтың орташа кернеуі 3,6В,

ал никель-металл гидридті ұяшықтың (NiMH) орташа кернеуі 1,2В [3].

Қосымша зарядтау циклы. Сапалы литий-ионды аккумуляторлар шамамен 1000 толық зарядтау циклына жетеді. Толық зарядтау циклі - бұл батарея толық зарядсызданғанға дейін таусылып, содан кейін толық зарядталуы. Сондықтан батареяны 75% сыйымдылыққа дейін пайдалану, содан кейін зарядтағышқа қосылу толық зарядтау циклі емес. Батарея толығымен қайта зарядталғаннан кейін, батареяны қайта зарядтағанға дейін қалған сыйымдылықтың 75% пайдаланылады. Осыдан кейін ғана батарея толық зарядтау циклынан өтеді.

Төмен разряд жылдамдығы. Литий-ионды аккумуляторлардың өздігінен разряд жылдамдығы да салыстырмалы түрде төмен. Өздігінен разряд - бұл батареялар үшін табиғи, қайтымсыз құбылыс, онда батареялардың ішіндегі химиялық реакциялар батарея пайдаланылмаған кезде де олардың сыйымдылығын төмендетеді. Литий-ионды аккумуляторлардың өздігінен зарядсыздану жылдамдығы батареяны зарядтағаннан кейінгі алғашқы 24 сағат ішінде шамамен 5% ға жетеді, содан кейін айына 1-2%-ға дейін төмендейді. Салыстыру үшін, никель негізіндегі аккумуляторлар зарядталғаннан кейін сыйымдылығының шамамен 10-15% және айына тағы 10-15% жоғалтады. (ЛИБ батареялардың басқа түрлерімен салыстырғанда өздігінен разряд жылдамдығы өте төмен. ЛИБ өздігінен разрядтау жылдамдығы алғашқы 4 сағатта шамамен 4,5% құрайды, содан кейін айына 1-2% дейін күрт төмендейді.)

Литий-ионды батареялардың қалдық жад әсері жоқ. Бұл зиянды процесс, онда қайталанатын ішінара разряд-зарядтау циклы батареяның аз сыйымдылықты істете сақтауына әкелуі мүмкін. Бұл әсерді көрсететін Ni-Cd-ден де, NiMH-ден де артықшылығы. Литий - ионды аккумуляторлардың өздігінен разрядтау жылдамдығы да төмен-айына шамамен 1.5-2%. Олардың құрамында улы кадмий жоқ, бұл оларды Ni-Cd батареяларымен салыстырғанда жоюды жеңілдетеді.

Жоғары кернеу. ЛИБ разрядқа дейін 3.6В тұрақты кернеуді қамтамасыз етеді, ал басқа батареялар бір ұяшыққа 1.5-тен 2 Вольтқа дейін кернеуді қамтамасыз етеді. Бұл бір ұяшыққа жоғары кернеуді пайда болуына ықпал етеді және бір ұяшық смартфонның энергия қажеттіліктерін қанағаттандыра алады.

Жылдам зарядтау мүмкіндігі бар.

Қайта зарядтау кезінде өздігінен разрядтауға жол бермейді.

Сымсыз зарядтау және разрядты қолдау.

Литий-ионды батареялардың кемшіліктері:

Батареяны басқару жүйесіне қойылатын талаптар.

ЛИБ батареялардың қауіпсіз жұмыс шегінде жұмыс істеуін қамтамасыз ететін кіріктірілген қорғаныс схемасын қажет етеді. Бұл батареялар шамадан тыс зарядтаудан және шамадан тыс зарядсызданудан қорғауды қажет етеді.

Ескіру. Бұл ЛИБ-тің негізгі кемшілігі және ескіру тек уақытқа ғана емес, сонымен қатар зарядтау-разрядтау циклының санына да байланысты. ЛИБ-ті пайдаланғанына немесе пайдаланбағанына қарамастан ескіреді.

Құны. Әдетте кәдімгі ЛИБ жасау құны никель-кадмий батареясынан 40% қымбаттырақ. Демек, жаппай

өндірілетін тұтыну тауарларының жалпы құны артады. Мұны электромобильдердің қазба отынмен жұмыс істейтін нұсқаларына қарағанда әлдеқайда қымбат екендігімен жақсы түсінуге болады.

Қоршаған ортаға әсері. Литийді алу және оны өндіру процесі қоршаған ортаға теріс әсер етеді, ал никель, кобальт, магний және т.б. сияқты улы металдардың қолданылуы жағдайды одан әрі нашарлатады.

Литий-ионды батареялар бір принципте жасалады. Олар материалына, электролитіне, пішініне, өлшемдеріне байланысты әр түрлі болады. Мысалы, литий ионды батарея, қатты күйдегі электролит, литий кобальт оксиді, литий марганец оксиді, литий темір фосфаты, литий титанаты және т.б. Материалы әр түрлі болған соң атаулары өзгеріп отырады.

Анод бастапқы элементтің теріс зарядталған электроды болып табылады және әрқашан сыртқы тізбекке электрондардың бөлінуімен бірге жүретін тотығу реакциясымен байланысты. Екінші элементте анод разряд кезінде теріс зарядталған, ал заряд кезінде оң зарядталған болады. Литий-ионды батареялардың анодты материалына қойылатын негізгі талаптар материалдың заряд/разряд процесінде пайда болатын оңтайлы өнімділік пен қауіпсіздік үшін деңгейі жоғары және жұмыс температурасының кең ауқымындағы тұрақтылығы [4].

Анодтың белсенді материалы литий-ионды аккумуляторлардың төмен температуралы электрохимиялық сипаттамасында шешуші рөл атқарады. Жалпы, анодтағы заряд/разряд процесін беттік және көлемдік процестерге бөлуге болады:

1) беттік процестерге қатты фазалы электролит ішіндегі литий иондарының кинетикасы және анод бетіндегі зарядты тасымалдау механизмдері,

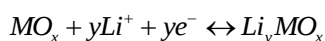
2) диффузия коэффициенттерімен анықталатын көлемдік процестер (интеркаляция/деинтеркаляция). Төмен температурада беттік және көлемдік процестер поляризация жоғарылайтындай етіп өзгереді, бұл сыйымдылықтың төмендеуіне және литий жабынының жоғары қауіпіне әкеледі.

Кеңінен қолданылатын және зерттелген графит анодтарынан басқа, салмағы мен ауданы бойынша меншікті қуаттың жоғарылауын және Li/Li^+ пен салыстырғанда жоғары жұмыс кернеуін қамтамасыз ететін бірнеше перспективалы материалдар мен композиттер әзірленді, бұл төмен температурада поляризацияның жоғарылауында тиімді және жоғары энергия тығыздығына әкеледі.

Төмен температуралы анодты материалдарды зерттеу олардың электронды және иондық өткізгіштігін арттыруға бағытталған, олар жоғары жылдамдықтар немесе төмен температура сияқты қатал жағдайларда толық литиализацияға қол жеткізу үшін қажет

Интеркаляциялық типтегі анодтар. Графит сияқты анодты материалдар, керісінше, литийді интеркаляция/деинтеркаляция механизмі арқылы жинайды. Литий иондары негізгі құрылымға енгізіледі және сәйкесінше литиализация және бөліну процесінде одан алынады, бұл материалдың негізгі құрылымын өзгертпестен көлемнің аз өзгеруіне әкеледі. Сондықтан интеркаляциялық типтегі анодтар жақсы циклдік тұрақтылық пен жоғары өнімділікті көрсетеді.

Интеркаляция/деинтеркаляция процесін келесі реакциямен сипаттауға болады:



мұндағы М-металл. Графит, графен, көміртекті нанотүтікшелер, наноталшықтар және литий титанаты және титан диоксиді сияқты титан негізіндегі материалдар литий-ионды батареяларда анодтар ретінде қолданылатын интеркаляциялаушы типтегі ең көп таралған материалдар болып табылады.

Көміртек негізіндегі материалдар жоғары меншікті сыйымдылықты, жақсы кулондық тиімділікті және ұзақ қызмет ету мерзімін қамтамасыз ететін коммерциялық ЛИБ анодты материалдар ретінде кеңінен қолданылады. Ең көп таралған көміртегі анодынан, графиттен басқа, әртүрлі микроқұрылымы, құрылымы, кристалдылығы және морфологиясы бар әртүрлі көміртекті материалдар әзірленді. Графен, көміртекті нанотүтікшелер (CNTs) және нано талшықтар (CNFs) сияқты наноөлшемді көміртекті материалдар электрохимиялық өнімділіктің жоғарылауын қамтамасыз ете алатын балама электродтық материалдар болып табылады.

Көміртек негізіндегі интеркаляциялық анод материалы: Графит.

Графит 1994 жылы графит анодымен алғашқы коммерциялық ЛИБ-тен бері ең танымал анод материалы болып табылады, оның төмен құны, молдығы және төмен жұмыс кернеуі (Li/Li^+ салыстырғанда ≈ 0.1 В). Литиализация процесі кезінде Li иондары графен қабаттарының аралық қабаттарының ішіндегі бос кеңістікке интеркаляцияланып, 372 мАс/г және 850 мАс/см^3 меншікті және көлемдік сыйымдылығы бар графитпен бай Li фазасын құрайды, онда бір Li қабаты мен бір графен қабаты қабаттасқан кезде бір-бірімен ауысады.

Алайда, графит төмен температурада нашар электрохимиялық сипаттамаларға ие және оның негізгі себептері пассивті қабаттың, көлемді электродтың кедергісінің жоғарылауы және литий диффузиясының төмендеу жылдамдығымен бірге электрод немесе электролит бөліну шекарасында зарядтың тасымалдануы болып табылады. Нәтижесінде жоғары поляризация электродты интеркаляция процесі аяқталғанға дейін Li тұндыру потенциалына жақындауға мәжбүр етеді. Төмен температурада нашар электрохимиялық өнімділіктен басқа, қауіпсіздік мәселелері графит бетіне литий металының тұндыруынан туындайды, олар біртіндеп өсіп, оң электродқа жетіп, қысқа тұйықталуды тудыратын литий дендриттерін түзеді.

Интеркаляциялық анод: Графен

Әртүрлі морфологиялары бар көміртегі негізіндегі материалдар ұзақ уақыт бойы перспективалы физикалық және химиялық қасиеттеріне байланысты ықтимал анодты материалдар ретінде қарастырылды. Шынында да, графит өте әсерлі электрлік ($\sim 10^{-4} \text{ С/см}$) және жылу ($\sim 3000 \text{ Вт/мК}$) өткізгіштікке ие, бұл оны коммерциялық литий-иондық элементтерде ең көп қолданылатын анодты материал етеді. Қатпарланған графитінен алынған электр өткізгіштігі мен механикалық беріктігі жағынан бірдей әсерлі графен қабатты көміртектегі, сондай-ақ композициялық қабатты көміртекті материалдардағы литийдің

интеркаляция/деинтеркаляция әрекетін зерттеуге модульдік тәсілді қамтамасыз етеді.

Графен қалыңдығы бір атомды, екі өлшемді парақтарға біріктірілген sp^2 көміртек атомдарынан тұрады. Жақсы электр өткізгіштігінің, механикалық беріктігінің, зарядтың жоғары қозғалғыштығының және бетінің ауданының арқасында графен литий-ионды аккумулятор үшін қолайлы анодты материал болып саналады. Тұтастай алғанда, ажыратылған графен парақтары (көп қабатты) электролиттің енуін жақсарту және белсенді материалдардың ішіндегі иондардың диффузиялық қашықтығын азайту арқылы литийді сақтау сыйымдылығын едәуір арттыра алады, тіпті бір қабатты графенмен ұсталатын литий мөлшері графитпен салыстырғанда аз болса да (372 мАс/г) .

Графиттен айырмашылығы, графеннің теориялық мүмкіндіктері өте қарама-қайшы және графен бетіндегі литийдің жинақталу механизмдеріне қатты тәуелді екені анық. Бұл кезеңде графендегі литий иондарын сақтау механизмі туралы әлі де көп нәрсе білуге болады. Тәжірибелік тұрғыдан алғанда, ақаулар сияқты литий-ионды аккумуляторларды сақтауға арналған қосымша белсенді орталықтардың болуына байланысты графен парақтары әдетте 790-1050 мАс/г диапазонында жоғары гравиметриялық сыйымдылықты қамтамасыз етеді. Алайда, реттелмеген құрылым әдетте графеннің нашар электр өткізгіштігіне, демек, қуаттың төмен тығыздығына әкеледі. Нәтижелер сонымен қатар графеннің өнімділігі, соның ішінде ақаулардың тығыздығы мен электр өткізгіштікке байланысты бетінің ауданы графенді өңдеу әдістеріне қатты тәуелді литий сақтау сыйымдылығына қатты әсер ететінін көрсетті .

Графен негізіндегі материалдар келесі буын литий-ионды аккумуляторлар үшін анод ретінде кейбір перспективаларға ие болғанымен, олар күрделі мәселелерге тап болады. Көршілес қабаттар арасындағы Ван-дер-Ваальс күштерінен туындаған графенді толтыру материалдың меншікті бетінің төмендігіне, демек, меншікті сыйымдылықтың төмендігіне әкеледі. Графен негізіндегі материалдарға кеуектілікті енгізу бұл мәселені шешудің тиімді әдісі болып табылады, ол қол жетімді аумақты ұлғайта алады және графендегі литий иондарының тасымалдануын тездетеді.

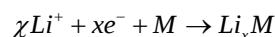
Жалпы, кеуектерді жеке парақтардың ішіндегі жазықтықтардағы тесіктер түрінде немесе іргелес парақтар арасындағы аралық кеңістік ретінде енгізуге болады. Көп жағдайда электрмен жабдықтаудың бұл түрлерін графен негізіндегі материалдарға енгізуге болады, бұл электрохимиялық өнімділікті одан әрі арттырады. Графен негізіндегі материалдардың тағы бір проблемасы-бастапқы разряд/зарядтау циклі кезінде сыйымдылықтың салыстырмалы түрде жоғары қайтымсыз жоғалуы, бұл төмен кулондық тиімділікке әкеледі. Өкінішке орай, бұл мәселе графеннің үлкен беткі қабатымен байланысты, өйткені лититті графен анодындағы электролиттермен одан әрі реакциялардан қорғау үшін (катодтан литийді тұтынатын) элемент жұмыс істеп тұрған кезде қатты фазааралық электролиттің қабатын қалыптастыру қажет.

Соңғы зерттеу жұмыстары графеннің жоғары бетінің, механикалық беріктігінің және жақсы электр өткізгіштігінің артықшылықтарын пайдалана отырып, кремний, қалайы немесе өтпелі металл оксидтері сияқты

басқа анодты материалдар үшін жаңа негіз ретінде графенді зерттеуге бағытталған. Мұндай гетерогенді, графен негізіндегі гибриді анодты материалдарда SnO_2 немесе Si сияқты тасымалдаушы бөлшектер арасында графен наноқабаттарын біркелкі бөлу арқылы айтарлықтай бос орындары бар нано-кеуекті үш өлшемді құрылым жасалады. Бұл құрылым механикалық беріктігімен бірге тасымалдаушы бөлшектерді қоршаған графен парақтарымен ұстай алады, бұл литий интеркаляциясы кезінде көлемдік кеңеюді тиімді шектейді, ал бос орындар разряд және зарядтау циклдры кезінде көлемнің өзгеруін сіңіру үшін буферлік кеңістік ретінде әрекет ете алады. Сонымен қатар, графеннің жақсы электр өткізгіштігі электродтардың қуат тығыздығын жақсарту үшін өткізгіш желіні қамтамасыз ете алады. Бұл сенімді тәсіл графен негізіндегі композициялық материалдардың өткізу қабілетін және сыйымдылығын сақтауға көмектессе де, бұл будандардың ұзақ мерзімді тұрақтылығы оларды коммерциялық мақсатта пайдалану үшін әлі де жақсартуды қажет етеді .

Легируленген анодтар: жоғары сыйымдылықты Si, Sn, P.

Интеркаляция процесінен басқа анодтар үшін тартымды механизмдердің екі түрі бар: легирлеу және конверсия механизмдері. Легирлеу механизмі жалпы



2¹ реакциясына ие, мұнда М типтік мысалдар: Si, Ge, Sn, P. Бұл материалдар графиттен бірнеше есе көп литий-ионды сақтау сыйымдылығына ие болуы мүмкін. Мысалы, Si меншікті сыйымдылығы 4200 мАс/г құрайды, бұл графиттен шамамен 11 есе көп. Гравиметриялық сыйымдылықтан басқа, кеңейтілген (литийленген) күйдегі көлемдік сыйымдылық портативті көліктер мен электромобильдерде қолдану үшін де маңызды фактор болып табылады. Тағы бір маңызды параметр - олардың бөліну потенциалы, ол толық элементтердегі разряд кернеуін барынша арттыру үшін төмен болуы керек. Делитация потенциалы литация понетциалына қарағанда маңыздырақ. Легирлеу механизмі ең күрделі мәселелердің бірі болып табылады. Олардың біріншісі - көлемді кеңейту және жою. Материалдардағы литийдің үлкен сақтау сыйымдылығы литизация кезінде көлемнің өсуіне әкеледі, мысалы: Si-де 4 есе, Ge-де 3.7 есе, Sn-де 2.6 есе, P-де 3 есе. Үлкен көлемді кеңейту жеке бөлшектердің механикалық бұзылуына әкелуі мүмкін, бұл электр байланысының жоғалуына және сыйымдылықтың төмендеуіне әкеледі. Олардың екіншісі - фазааралық қабаттың тұрақсыздығы қатты электролит. Литиализация кезінде көлемнің кеңеюі және бөліну кезінде қысылу бөлшектер мен электролит арасындағы бөліну шекарасының қозғалысын тудырады және осылайша тұрақты қатты электролиттің фазааралық қабатын қалыптастыруды қиындатады. Үшіншісі - электрод деңгейіндегі ісіну. Жеке бөлшектердің көлемінің ұлғаюы бүкіл электрод деңгейінде ісінуге әкеледі, сондықтан батарея элементтерін жобалау кезінде қиындықтар туындайды .

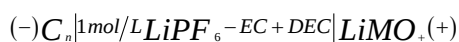
Конверсиялық анод: өтпелі металл оксиді .

Түрлендіру механизмі жалпы реакцияға ие: $M_xO_y + 2yLi^+ + 2ye^- \rightarrow yLi_2O + xM$. Конверсиялық

материалдар потенциалы төмен оксидтер, фторидтер және сульфидтерді қоса алғанда, қосылыстардың кең ауқымында қолданылады. Анодтар ретінде конверсиялық оксидтердің меншікті сыйымдылығы 700-1200 мАсағ/г және көлемдік сыйымдылығы 4000-5500 мАсағ/см³.

Қорытпа анодтары сияқты, конверсиялық анодтар да материалды жеке бөлшектер деңгейінде ұнтақтауда, қатты электролиттің фазааралық қабатының тұрақсыздығында және бүкіл электрод деңгейінде морфология мен көлемнің өзгеруінде қиындықтарға тап болады. Алайда, түрлендіру механизмінің қосымша күрделі аспектісі заряд/разряд кезінде баяу процестерді көрсететін ~ 1в үлкен кернеу гистерезисі (заряд/разряд кернеуі арасындағы айырмашылық). Бөліну потенциалы 1-ден 2 В-қа дейін өзгереді, бұл элементтің толық кернеуін төмендетеді және оны болашақта жою қажет болады. Үлкен кернеу гистерезисі көптеген қатты фазалардың әртүрлі құрылымдармен өзара өзгеруінің нәтижесі болуы мүмкін, бұл күшті химиялық байланыстардың үзілуіне әкеледі. Оксидтерді конверсиялау циклін жүзеге асыру үшін көптеген қатты фазаларды өзара түрлендіру үшін наноөлшемді материалдарды әзірлеу қажет. Нанокұрылымдардың шағын мөлшері қатты түрлендіру кезінде деформацияны және атомдардың диффузиясы үшін қашықтықты азайтады. Бастапқы морфология мен MO_x құрылымы электродтардың айналуында маңызды рөл атқарады

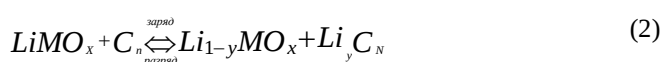
Литий-ионды батареялардың жұмыс принципін төмендегідей жазып көрсетуге болады:



мұндағы С көміртекті материалды, ал М металды білдіреді. Анодта келесі реакция жүреді:



Жалпы реакция мынандай болады:



Зарядтау процесінде литий иондары қабатты құрылымы бар катодтан деинтеркаляцияланады, содан кейін электролиттегі кеуекті сепаратор арқылы тасымалданады және көміртекті анодқа интеркаляцияланады. Разряд процесінде литий иондары анодтан деинтеркаляцияланады және катодтағы қабаттар арасындағы бос жерлерге қайта интеркаляцияланады (1-сурет).

Батареяның сыйымдылығы белгілі бір жағдайларда зарядтау және разрядтау процестері арқылы алуға болатын заряд мөлшері ретінде анықталады. Батареяның теориялық сыйымдылығы берілген белсенді электрод материалының мөлшерімен анықталады:

$$C_0 = 26.8n \frac{m_0}{M} = \frac{1}{q} m_0 (\text{Ah}) \quad (3)$$

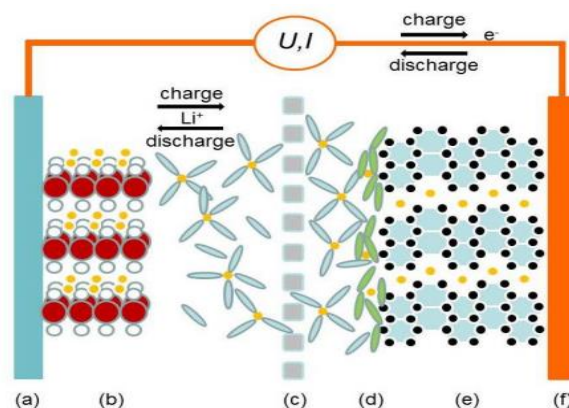
мұндағы C₀ (Ah) – теориялық сыйымдылық, m₀ – электрохимиялық реакцияға қатысатын белсенді материалдың массасы, M (г/моль) – белсенді материалдың молярлық массасы, n – реакцияға

қатысатын электрондар саны және q – электрохимиялық эквиваленттілік.

Мысалы, жиі қолданылатын LiC₆ графит анодының теориялық сыйымдылығы келесідей есептеледі:

$$\text{LiC}_6 \rightarrow \text{Li}^+ + \text{C}_6 + e \quad (4)$$

$$\text{LiC}_6 = 26.8 \times \frac{1}{78.94} \times 1000 = 339.50 (\text{mAh/g}) \quad (5)$$



Сурет 1. ЛИБ схемасы: (а) алюминий ток тартқышы; (б) металл оксиді катодының белсенді материалы; (с) органикалық электролиттегі кеуекті сепаратор; (д) қатты электролит шекарасындағы қабат; (е) графит анодының белсенді материалы және (ф) мыс ток тартқышы

Тұрақты токтағы батареяның нақты сыйымдылығы анықталады:

$$C = i \cdot t \quad (6)$$

немесе

$$C = \frac{1}{R} \int_{t_1}^{t_2} V dt \quad (7)$$

тұрақты кедергі кезінде.

Батареяның теориялық энергетикалық мәні - бұл алуға болатын максималды мән:

$$W_0 = C_0 V_0 \quad (8)$$

мұндағы V₀ - стандартты потенциал.

Батареяның бере алатын максималды қуаты былай анықталады:

$$P_0 = IV_0 \quad (9)$$

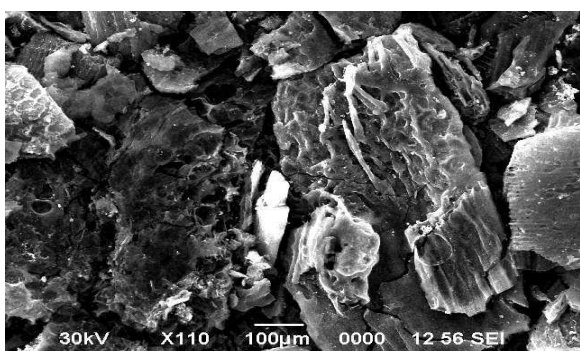
Нақты энергия мен қуат жұмыс кернеуін сәйкесінше (8) және (9) теңдеулерге қою арқылы анықталады.

Белсендірілген көмір, күйе, PVDF, метилпирролидон қосып, ағат ыдысында ерітінді жасаймыз. Белсендірілген көмір электрод алуға қажетті негізгі материал. Күйе – өткізгіштігін жақсарту үшін. PVDF - ұнтақ түріндегі поливинилфторид – байланыстырушы материал ретінде қолданылады. Метилпирролидон – PVDF ерітуге арналған сұйықтық. Ағат ыдысы – қажетті қоспаны қасиетін бұзбай араластыруға арналған ыдыс. Дайындаған ерітіндімізді мыс фольгасына құйып, аппликатордың 100 микрон жағымен біркелкі жағамыз. Аппликаторда яғни, Dr. Blade арқылы жағылады. Кептіргіште кептіріп, кепкеннен кейін лазермен,

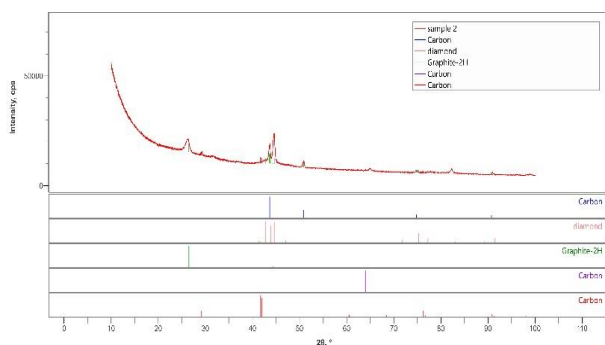
диаметрін 15 мм етіп, мыс фольгасын және электродты кесеміз. Дайын электродты нөмірлеп, сеператор, электролит және CR2032 тиын тәрізді батареяның сыртын дайындап, қолғапты қораптың ішінде жинаймыз. Дайындалған электрод анод, қарсы электрод литий фольга болады. Дайын батареяны алып, потенциостат-гальваностатқа электрохимиялық қасиеттерін зерттейміз.

3. Зерттеу нәтижелері және оларды талқылау

Алынған белсендірілген көмірдің беттік морфологиясы сканерлеуші электронды микроскопта зерттелді. 2-суретте көрініп тұрғандай белсендірілген көмір өте кеуекті. 3-суретте алынған белсендірілген көмірдің рентгендік құрылымдық талдауы көрсетілген. Материалдың құрылымы көміртекті болып табылды. Материалдың басым бөлігі құрылымы алмаз тәрізді және көміртектен тұратынын көрсетті.



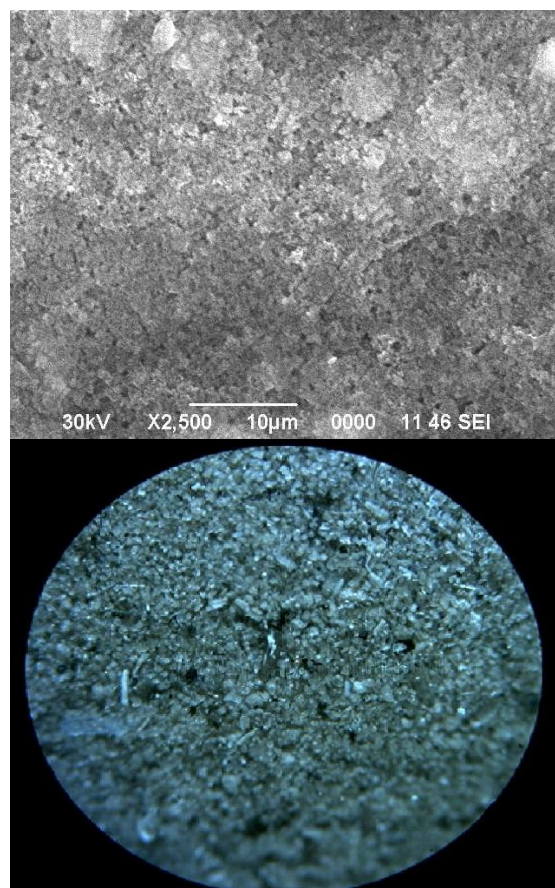
Сурет 2. Белсендірілген көмірдің СЭМ- та түсірілген морфологиясы



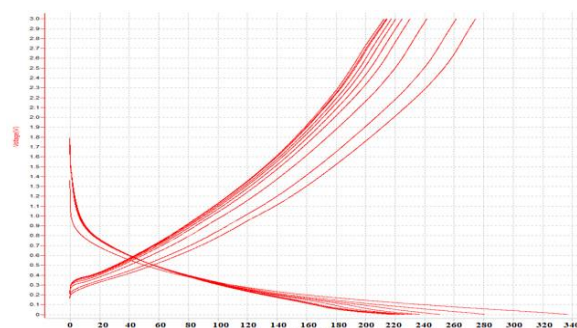
Сурет 3. Күріш қабығынан алынған белсендірілген көмірді XRD талдауы арқылы зерттелді

Дайындалған электродтың дұрыс жағылғанына көз жеткізу үшін электродтың бетін оптикалық және СЭМ та түсірдік. 4-суретте көрініп тұрғандай электрод беті тегіс және біркелкі дұрыс жағылған.

Жасалынған батареяның сыйымдылығын тексеру үшін Р-40 потенциостат-гальваностат қолданылды. 5-суретте батареяның 100 мАсағ/г тоқ тығыздығындағы 10 циклдағы сыйымдылығы көрсетілген. 1-циклда зарядтағандағы сыйымдылығы 270 мАсағ/г сыйымдылықты көрсетті, ал разряд сыйымдылығы 340 мАсағ/г сыйымдылықты көрсетті. 2 - циклда зарядтағандағы сыйымдылығы 260 мАсағ/г сыйымдылыққа түсті, ал разряд сыйымдылығы 280 мАсағ/г сыйымдылықты көрсетті. 8 - циклдан бастап заряд разряд сыйымдылығы 220 мАсағ/г сыйымдылықта тұрақталды.



Сурет 4. СЭМ-да түсірілген электродтың беті және оптикалық микроскоптағы бейнесі



Сурет 5. Күріш қабығынан алынған көміртектің электрохимиялық көрсеткіштері потенциостат-гальваностатта алынған (заряд - разряд бойынша сыйымдылығы)

4. Қорытынды

Литий-ионды батареялар басқа қымбат және ауыр металдарға қарағанда жеңіл, әрі арзан, көлемі кішірек қолайлы. Бұл ғылыми мақалада белсендірілген көмір негізіндегі анод материалын зерттедім. Заряд-разряд токтарында батарея сыйымдылығы 340 мАсағ/г - 220 мАсағ/г төмендейтінін көрсетті. Бірақ 220 мАсағ/г кезінде заряд-разряд сыйымдылығы тұрақталатынын байқадық. Белсендірілген көмір аноды литий-ионды аккумуляторлардың тұрақты жұмысына қол жеткізуде жақсы нәтижелер көрсетті, тіпті ұзақ циклде де, алынған белсендірілген көмір анодтары бар литий-ионды аккумуляторлардың сыйымдылығы мен қызмет ету мерзімін жақсарту үшін зерттеулер жүргізуге болады.

References / Әдебиеттер

- [1] Battery University. (2010). BU-205: Types of Lithium-ion. Battery University. Retrieved from: <https://batteryuniversity.com/article/bu-205-types-of-lithium-ion>
- [2] Ghiji, M., Novozhilov, V., Moinuddin, K., Joseph, P., Burch, I., Suendermann, B., & Gamble, G. (2020). A Review of Lithium-Ion Battery Fire Suppression. *Energies*, 13(19), 5117. <https://doi.org/10.3390/en13195117>
- [3] Xu, B. (2016). Silicon-based anode materials for lithium-ion batteries. *PhD Thesis, School of Chemical Engineering, The University of Queensland*. <https://doi.org/10.14264/uql.2016.228>
- [4] Hassoun, J. & Scrosati, B. (2015). Review—Advances in Anode and Electrolyte Materials for the Progress of Lithium-Ion and beyond Lithium-Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 162(14), A2582–A2588. <https://doi.org/10.1149/2.0191514jes>

Литий-иондық батареялардың анодын жасау және электрохимиялық сипаттамаларын зерттеу

А. Досымбекова*

Satbayev University, Алматы, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: dossymbekovaa01@gmail.com

Андатпа. Әлемдегі энергетикалық дағдарысқа байланысты ғалымдар энергияның әртүрлі балама көздерінің қарастыруда. Қоршаған ортаның ластануынан және қазба ресурстарының жетіспеушілігінен ғалымдар мен инженерлерді қоршаған ортаны ластамай энергияны алу мен сақтаудың жаңа, тиімді әдістерін жасауға итермелейді. Қазіргі кезде литий-иондық батареялар балама энергия сақтау құралы болып табылады және жақсы зерттелген. Литий-иондық батареялар шағын өлшемді, жеңіл, ұзақ қызмет етеді, қуат тығыздығы жоғары, төмен разряд жылдамдығына ие және қалдық жад әсері жоқ. Анод материалында литий иондарын тиімді сақтау және босату мүмкіндігі батареяның сыйымдылығын, меншікті қуатын және қызмет ету мерзімін анықтайды. Бұл анодты материалдардың электрохимиялық сипаттамалары циклдік вольтамметрия, гальваностатикалық циклдік заряд/разряд әдістерді қолдану арқылы мұқият талданады. Бұл сипаттау әдістері анодты материалдардың электрохимиялық сипаттамасы, соның ішінде заряд/разряд сыйымдылығын анықтайды. Экологиялық таза, салыстырмалы түрде энергия сыйымдылығы және тұрақты өнімділігі арқасында литий-иондық батареялар көптеген салаларда қолданылады. Зерттеушілер литий-иондық батареялардың бағасын, сыйымдылығын, өлшемдері шағындығын, қызмет ету мерзімі ұзақтығын арттыру бағытында зерттеу жүргізуде. Анод материалы белсендірілген көмірден алынды, оны алу үшін күріш қауызын екі этаптан тұратын өңдеу арқылы жасалды. Бірінші этапта күріш қауызын карбонизациялау және екінші этапта химиялық белсендіру. Электродтың электрохимиялық сипаттамаларын алу үшін тиын тәрізді CR2032 маркалы батарея жасалынды. Алынған материал сканерлеуші электронды микроскоп және рентгендік фазалық талдау арқылы зерттелді.

Негізгі сөздер: литий-иондық батареялар, белсендірілген көмір аноды, электрод, электрохимиялық сипаттамалары, сыйымдылығы.

Создание анода литий-ионных батарей и исследование электрохимических характеристик

А. Досымбекова*

Satbayev University, Алматы, Казахстан

*Автор для корреспонденции: dossymbekovaa01@gmail.com

Аннотация. В связи с энергетическим кризисом во всем мире ученые рассматривают различные альтернативные источники энергии. Загрязнение окружающей среды и нехватка ископаемых ресурсов побуждают ученых и инженеров разрабатывать новые, более эффективные методы получения и хранения энергии без загрязнения окружающей среды. В настоящее время литий-ионные батареи являются альтернативным накопителем энергии и хорошо изучены. Литий-ионные батареи небольшого размера, легкие, долговечные, имеют высокую плотность мощности, низкую скорость разряда и не имеют эффекта остаточной памяти. Способность эффективно хранить и высвобождать ионы лития в анодном материале определяет емкость, удельную мощность и срок службы батареи. Электрохимические характеристики этих анодных материалов тщательно анализируются с использованием методов циклической вольтамперометрии, гальваностатического циклического заряда/разряда. Эти методы описания определяют электрохимическую характеристику анодных материалов, включая емкость заряда/разряда. Благодаря своей экологичности, относительной энергоёмкости и стабильной производительности литий-ионные батареи используются во многих отраслях промышлен-

ленности. Исследователи проводят исследования по увеличению цены, емкости, размеров, продолжительности жизни литий-ионных аккумуляторов. Материал анода был получен из активированного угля, который был получен путем обработки рисовой шелухи в два этапа для получения. Карбонизация рисовой шелухи на первом этапе и химическая активация на втором этапе. Для получения электрохимических характеристик электрода была разработана батарея марки CR2032. Полученный материал исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа и рентгенофазного анализа.

Ключевые слова: литий-ионные батареи, анод активированного угля, электрод, электрохимические характеристики, емкость.

Received: 18 November 2023

Accepted: 16 March 2024

Available online: 31 March 2024