

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

ӘОЖ 378.147:53 КБЖ 22.3 3-21

Қолжазба құқығында

Жапар Арайлым Берікқызы

Магистр академиялық дәрежесін алу үшін дайындалған

МАГИСТРЛІК ДИССЕРТАЦИЯ


Диссертация атауы

Кеуекті кремний алу әдістерін зерттеу


Дайындау бағыты

7М05301 – «Қолданбалы және инженерлік физика»


Ғылыми жетекші,
PhD докторы,
«ИФ» кафедрасының
сениор лекторы


_____ Е.Е.Бейсенова
« ____ » _____ 2021ж.

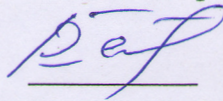
Рецензент
PhD докторы


_____ Б.С.Садықов
« ____ » _____ 2021ж.

Норма бақылаушы,
тьютор


_____ А.У.Толенова
« ____ » _____ 2021ж.

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ
«ИФ» кафедрасының меңгерушісі
PhD докторы


_____ Р.Е. Бейсенов
« ____ » _____ 2021ж.

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті

Металлургия және өнеркәсіптік инженерия институты

Инженерлік физика кафедрасы

7M05301 - Қолданбалы және инженерлік физика

БЕКІТЕМІН

«ИФ» кафедрасының

меңгерушісі,

PhD докторы



Р.Е. Бейсенов

« ____ » _____ 2019 ж.

**Магистрлік диссертация орындауға
ТАПСЫРМА**

Магистрант *Жапар Арайлым Берікқызы*

Тақырыбы : Кеуекті кремний алу әдістерін зерттеу.

Университет Ректорының 2019 жылғы «03» желтоқсандағы №435-М
бұйрығымен бекітілген

Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі 2021 жылғы "28" маусым

Магистрлік диссертацияның бастапқы берілістері: литий-ионды батареялар үшін анод материалдарын дайындау.

Магистрлік диссертацияда қарастырылатын мәселелер тізімі

а) литий-ионды батареялардың құрылымдарын, қасиеттерін зерттеу.

б) литий ион батареялар үшін анод материалы ретінде кеуекті кремнийді қолдану;

в) кеуекті кремнийдің құрылымын, қасиеттерін, алу әдістерін зерттеу.

Ұсынылатын негізгі әдебиет:

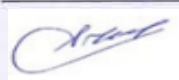
1. A. Manthiram, —Materials Challenges and Opportunities of Lithium-ion Batteries,|| Journal of Physical Chemistry Letters, 2, 176-184 (2011).
2. Chunhai Jiang, Eiji Hosono and Haoshen Zhou —Nanomaterials for lithium ion batteries|| Nano Today, 1 (4), P 28-33, 2006.

3. Goojin Jeong, Young-Ugk Kim, Hansu Kim, —Prospective materials and applications for Li secondary batteries, Energy Environ. Sci., 2011, 4, 1986-2002
4. J.M. Tarascon, M. Armand, —Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, Nature 414, p359 (2001).
5. G.M. Ehrlich, in David Linden (Ed.), Handbook of Batteries, 3rd ed., McGraw Hill, 2002.
6. Rui Huang, Jing Zhu, —Silicon nanowire array films as advanced anode materials for lithium-ion batteries, Materials Chemistry and Physics Volume 121, Issue 3, P 519- 522,2010.


**Магистрлік диссертация дайындау
КЕСТЕСІ**

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселелер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдері	Ескерту
Зерттеу тақырыбы бойынша әдебиеттерді талдау	01.09.2020 – 01.02.2021	
Кеуекті кремнийді алу әдістерін қарастыру	01.02.2021 – 15.04.2021	
Литий-ионды батареясы үшін анод ретінде кремний оксидін синтездеу	20.02.2021 – 20.05.2021	
Эксперименттік нәтижелерді қорытындылау	21.05.2021 – 10.06.2021	

Аяқталған магистрлік диссертация бөлімдеріне кеңесшілер мен норма бақылаушының қойған қолтаңбалары


Бөлімдер атауы	Кеңесшілер, аты, әкесінің аты, тегі (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Норма бақылаушы	А.У. Толенова тьютор		

Ғылыми жетекші



Е.Е.Бейсенова

Тапсырманы орындауға алған магистрант



А.Б.Жапар

Күні

« _____ » _____ 2021 ж.

АҢДАТПА

Заманауи энергия үнемдеу технологияларын дамыту тиімді және қол жетімді қуат көздерін пайдаланбай мүмкін емес. Литий-ионды батареялар - бұл қазіргі заманғы электронды құрылғылар үшін маңызды және қолайлы ток көздерінің бірі. Литий-ионды батареяларды өндіруде литийдің интеркаляциясына және циклділігіне қатысты сыйымдылығы жоғары анодтық материалдарға ерекше мән беріледі. Литий-ионды аккумуляторларға арналған материалдарды жасаудағы маңызды міндет - анодты материалдарды өндірудің интенсивті және энергия үнемдейтін технологияларын жасау және шикізат базасын кеңейту.

Бұл жұмыста литий-ион батареясындағы анод үшін алынған кремний диоксиднің алу жолы қарастырылады. Табиғи күріш қауызынан кремний диоксиді синтезделді. Кремний диоксидін негізге ала отырып, литий-ионды батареясы үшін анод дайындалды. Лабораториялық шарттарда домалақ типті батарея прототипі жиналды. Жиналған батареяның қасиеттері зерттелді.

АННОТАЦИЯ

Развитие современных технологий энергосбережения невозможно без применения эффективных и доступных источников тока. Литий-ионные аккумуляторы являются одними из самых значимых и предпочтительных источников тока для современных электронных приборов и устройств. Особое значение при производстве литий-ионных аккумуляторов уделяется анодным материалам с высокой емкостью по отношению к интеркаляции лития и циклируемостью. Важной задачей в области развития материалов литий-ионных аккумуляторов является разработка интенсивных и энергосберегающих технологий получения анодных материалов и расширение сырьевой базы.

В данной работе рассматривается способ получения диоксида кремния для анода литий-ионной батареи. Из рисовой шелухи синтезировали диоксид кремния. Изготовлен анод для литий-ионного аккумулятора на основе диоксида кремния. В лабораторных условиях был собран прототип батареи круглого типа. Изучены свойства собранной батареи.

ABSTRACT

The development of modern energy saving technologies is impossible without the use of efficient and affordable power sources. Lithium-ion batteries are one of the most significant and preferred current sources for modern electronic devices and devices. Particular importance in the production of lithium-ion batteries is given to anode materials with a high capacity in relation to lithium intercalation and cyclability. An important task in the development of materials for lithium-ion batteries is the development of intensive and energy-saving technologies for the production of anode materials and the expansion of the raw material base.

In this paper, a method of obtaining silicon dioxide for the anode of a lithium-ion battery is considered. Silicon dioxide was synthesized from rice husks. An anode for a lithium-ion battery based on silicon dioxide was made. In laboratory conditions, a prototype of a round-type battery was assembled. The properties of the assembled battery have been studied.

МАЗМҰНЫ

	КІРІСПЕ	9
1	ӘДЕБИ ШОЛУ	11
1.1	Литий-ионды батареялар	11
1.1.1	Литий-ионды батареялардың дамуының қысқаша тарихы	12
1.1.2	Литий-ионды батареялардың принципі мен құрылымы	14
1.2	Литий-ионды батареяларға арналған кремний негізінде құрылымдалған анодтар	15
1.2.1	Кремний литий қорытпасы	16
1.2.2	Li-ді Si-ге енгізу және алу механизмі	17
1.2.3	Микроқұрылымды және нанокұрылымды кремний анодын өңдеу	18
1.2.3.1	Анод ретінде кремний наносымдарын қолдану	19
1.3	Кеуекті кремний	20
1.3.1	Кеуекті кремний категориясы	24
1.4	Кремнийді HF негізіндегі ерітіндіде электрохимиялық еріту	25
1.5	Макрокеуекті кремний	25
1.6	Кеуекті кремнийдің қолданылуы	26
1.6.1	Суперконденсаторлар жасау үшін кеуекті кремнийді қолдану	27
1.6.2	Кеуекті кремнийдің медицинада қолданылуы	27
1.6.3	Мембраналар жасау үшін кеуекті кремнийді қолдану	28
1.7	Күріш қабығынан тазалығы жоғары аморфты кремний диоксидін SiO ₂ алу	29
2	ЭКСПЕРИМЕНТТІК БӨЛІМ	31
2.1	Синтездеу әдісі	31
2.2	Алынған нәтижелерді талдау	33
2.3	Синтезделген SiO ₂ анод ретіне қолдану арқылы батарея жинау және оның электрохимиялық қасиеттері	36
	ҚОРЫТЫНДЫ	40
	ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	41

КІРІСПЕ

Бұл магистрлік жұмыс жоғары кеуекті кремниді алу әдістерін зеріттеу аптимальды параметірлерін анықтау және оны литий-ионды батареяға анод материалы ретінде қолданып тексеруге арналған.

Жұмыстың өзектілігі: Кеуекті кремнийдің көптеген қасиеттері әлі де айқын емес: фотолюминесценция механизмі әлі де пікірталас тақырыбы болып қала береді, кеуекті кремнийдің наноөлшемді құрылымдарының өзін-өзі қалыптастыру механизмі де түсініксіз, өйткені кеуекті кремний жаңа және зерттеу үшін жеткілікті күрделі объект болып табылады. Сондықтан кеуекті кремниді берілген параметрлермен қалыптастыру мәселелері әлі де өзекті. Оны шешудің бір жолы-кеуекті құрылымның морфологиясын басқару және осы морфологияның физика-химиялық қасиеттерімен байланысын зерттеу. Электродты материалдардың негізгі проблемасы-олардың құрылымы литий-ионды аккумулятордың істен шығуына әкелетін зарядтау және разрядтың циклдік процесінде бұзылады. Ғалымдар бұл мәселені наноқұрылымды материалдарға көшу және әртүрлі көміртекті наноқұрылымдар тұрақтандырушы матрица бола алатын композициялық материалдар жасау арқылы шешуді ұсынады.

Кеуекті кремний - бұл микро, нано және оптоэлектрониканың перспективті материалы. Оның қасиеттері соңғы онжылдықта әлемнің 40-тан астам елінде белсенді зерттелуде, ал ғылыми жарияланымдардың көлемі жылына 500 мақалаға жетеді. Ірі халықаралық конференцияларда осы материалдың ерекше қасиеттері және оны әртүрлі мақсаттағы құрылғыларда қолдану мүмкіндіктері талқыланады.

Нанотехнологияның дамуымен жартылай өткізгіш құрылғылар кеңінен қолданылуда. Құрылымдық компоненттері бірліктер мен жүздеген нанометрлердің ретін құрайтын элементтерге көшу жартылай өткізгіш электроникаға жаңа қосымшаларды игеруге және адамның зақымдалған мүшелерін алмастыра алатын медициналық қосымшалардағы электроника компоненттерінің үлесін едәуір арттыруға мүмкіндік береді. Бір ғана мысал – кремнийлі фотосезімтал матрица негізіндегі жасанды көз торы.

Жартылай өткізгіш материалдардың техникалық қолданылуын анықтайтын маңызды фактор олардың радиациялық тұрақтылығы болып табылады. Әдеби дәлелдер кеуекті кремний қабаттарының радиациялық тұрақтылығы монокристалды кремнийге қарағанда едәуір жоғары екенін көрсетеді. Сондықтан кеуекті кремний негізінде жасалған аспаптар сәулелендіру әсеріне ұшыраған кезде жұмыс қабілетін сақтайды.

Кеуекті кремний жарық диодтарын, оптобуларды, газ сенсорларын және заманауи микроэлектрониканың басқа құрылғыларын жасау кезінде кең техникалық қолдануды табады деп күтілуде. Кеуектілікті өзгерту, сондай-ақ кеуекті кремнийдің ішкі бетіне әсер ету, мысалы, тотығу арқылы, тиімділігі 5% - ға дейін спектрдің интенсивті жақын инфрақызыл және күлгін аймақтарына

фотолюминесценциясы бар кеуекті кремний қабаттарын алуға болады. Бұл өз кезегінде спектрдің белгілі бір аймақтары үшін жарықдиодты және лазерлік құрылымдарды шығаруға мүмкіндік береді, содан кейін оларды оптоэлектрондық интегралды схемаларға оңай біріктіруге болады.

Жұмыстың мақсаты: кеуекті кремни алу үшін кремний көзі ретінде күріш қауызын пайдаланып SiO_2 алу және одан кеуекті кремниді синтездеу әдістерін зеріттеу және синтезделген үлгілердің қасиеттері мен сипаттамаларын зерттеу.

Қойылған мақсаттар

- Күріш қауызынан SiO_2 синтездеу
- Алынған материалдардың рентген құрылым, морфологиялық анализдерді жасау. Алынған анализдерден күріш қауызынан SiO_2 бар екенін және микро- нанобөлшектер бар екені дәлелдеу.
- Алынған үлгілерден лаборатория прототипі батарея жасау. Батареяның электрохимиялық қасиеттері зерттеу.
- Алынған SiO_2 ден кеуекті Si алу және анализдер жасау.

Алынған нәтижелер

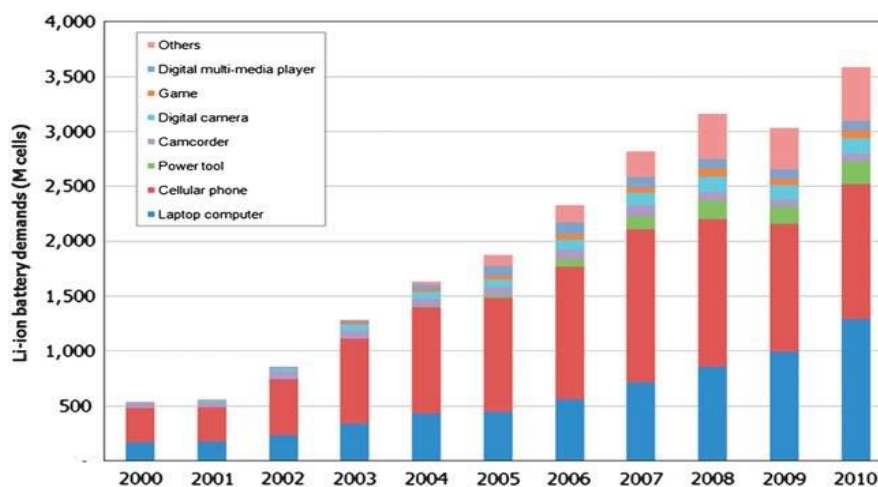
- Күріш қауызынан SiO_2 синтезделді.
- Алынған материалдардың рентген құрылым, морфологиялық анализдерді жасалды. Алынған анализдерден күріш қауызынан SiO_2 бар екенін және микро- нанобөлшектер бар екені дәлелденді.
- Алынған үлгілерден лаборатория прототипі батарея жасалынды. Батареяның электрохимиялық қасиеттері зерттелді.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Литий-ионды батареялар

Энергия біздің әлем үшін маңызды екендігі белгілі, өйткені олар қазір технологиялық дамумен тығыз байланысты. Энергетикалық ақпарат басқармасы (ҚОӘБ) ғаламдық бастапқы энергияға деген сұраныс 2005 жылдан бастап 2030 жылға дейін шамамен 50% -ға өсетіндігін хабарлады [1]. Жылдық энергия қажеттілігінің шамамен 1/3 бөлігін тұтынатын ішкі жану қозғалтқышы мұнайдың негізгі тұтынушысы болып табылады. Жаһандық жылыну мен ауаның ластануы туралы алаңдаушылық тудырып, CO₂ шығарындыларын азайту үшін атом, күн және жел энергиясы сияқты баламалы энергия көздерін пайдалану осы электр станциялары өндіретін электр қуатын сақтау құрылғыларын қажет етеді. Қазір электромобильдер мен шығарындылары нөлдік спутниктер сияқты үлкен қосымшаларда энергия тығыздығына да, энергияны сақтау құрылғыларының қуат тығыздығына да қатаң талаптар бар. Батареялар - бұл электромобильдегі майды өзгертудің айқын шешімдерінің бірі. Жоғары өнімді батареяларға үлкен сұраныс бар. Литий-ионды аккумулятор өзінің ерекше қасиеттеріне байланысты осындай талаптарды қанағаттандырудың перспективалы нұсқасы болып табылады [2]. Жоғары тығыздықтағы энергия сақтау көздеріне үнемі өсіп келе жатқан сұраныс тез өсіп келеді және қазіргі ұялы қоғамға қажет портативті есептеу және телекоммуникациялық жабдықты қажет етеді.

Литий-ионды аккумуляторлар (LIB) нарығы 1-суретте көрсетілгендей электронды құрылғылардың жедел дамуымен үнемі өсіп отырады. Литий-ионды аккумуляторлар өндірісі электроника индустриясының өсіп келе жатқан сұранысына байланысты артып келеді.



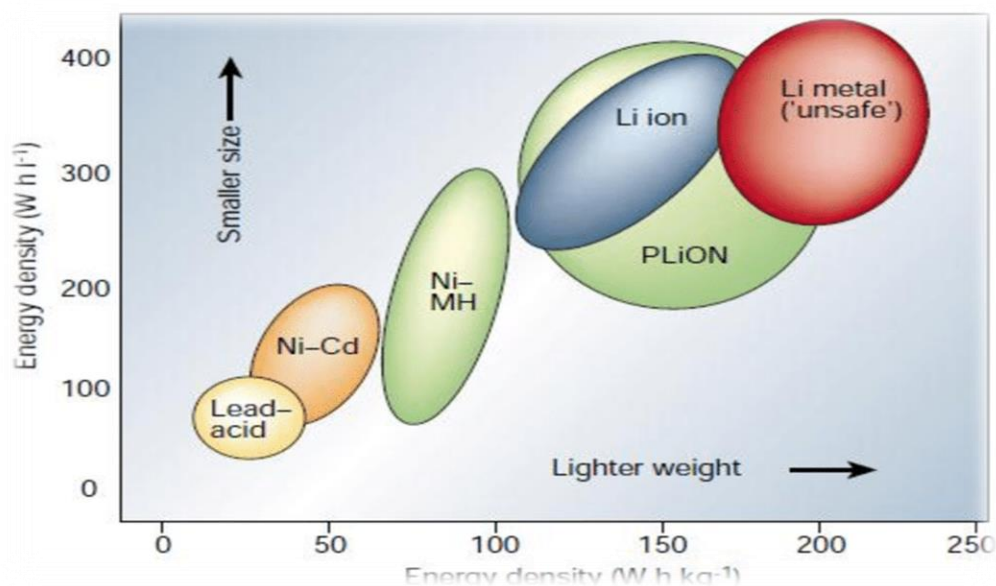
1 Сурет. Литий-ионды аккумуляторларға нарық сұранысының иллюстрациясы [3]

Аккумуляторлық батареяларды сатудың әлемдік деңгейіне қарамастан, литий-ионды аккумулятор технологиясы оның баяу дамығаны үшін жиі сынға ұшырайды. Тараскон энергияны сақтау портативті электронды құрылғылардың дамуын шектейді және компьютерлік индустриядағы Мур заңына сәйкес келмейді деп мәлімдеді [4]. Дәстүрлі аккумуляторлық материалдар электр энергиясын беру қабілетінің жоғарғы шегіне жетіп зерттелді [5].

Кремний литий-ионды батареялардың аноды ретінде ең жоғары меншікті сыйымдылығы 4200 мАсағ/г құрайды. Алайда, литий-ион иондарын енгізу/бөлу процесі кремний анодының көлемінің үлкен өзгеруіне (> 300%) әкеледі, бұл құрылымның бөлшектенуіне және ток коллекторынан электрлік ажыратылуына әкеледі. Нәтижесінде циклдік зарядтау/разрядтау кезінде элементтің сыйымдылығы төмендейді [6]. Нанокұрылымды кремний бұл мәселелерді шешуде маңызды рөл атқарады және жаңартылатын энергия көздерінің технологияларын дамытуға ықпал етеді.

1.1.1 Литий-ионды батареялардың дамуының қысқаша тарихы

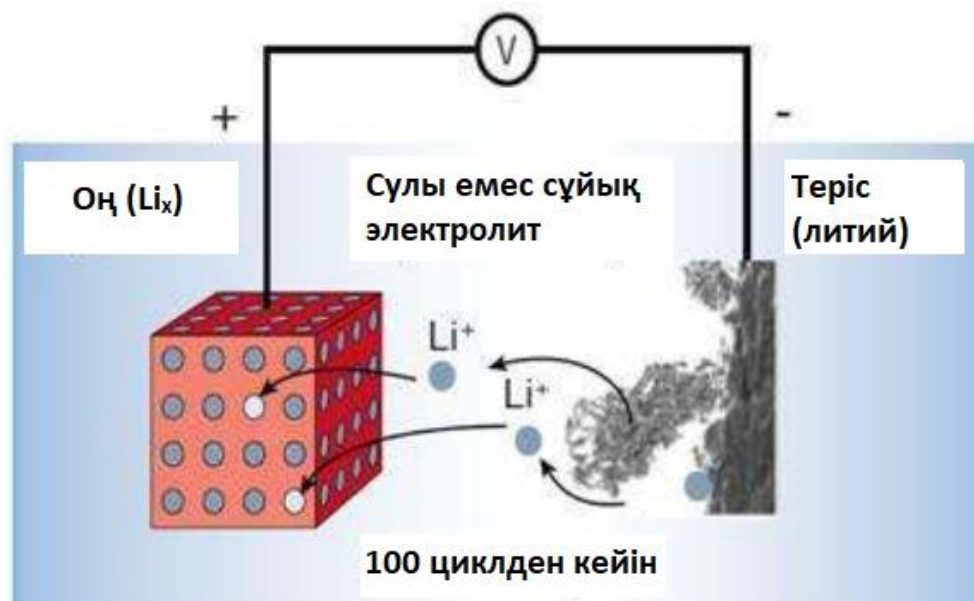
Батарея әдетте катодтан (оң электрод деп те аталады), анодтан (теріс электрод деп те аталады) және электролиттен тұрады. Катод - сыртқы тізбектен электрондарды қабылдайтын және электрохимиялық реакция кезінде қалпына келетін тотықтырғыш электрод. Анод - электрондарды сыртқы контурға беретін және электрохимиялық реакция кезінде тотығатын тотықсыздандырғыш электрод. Электролит анод пен катод арасында зарядты тасымалдай алады.



2 Сурет. Әр түрлі батарея технологиялары арасындағы энергия тығыздығын салыстыру [4]

Литий-ионды материалдың аккумулятор ретінде перспективалы материал болып табылатындығының себебі оның жұмыс кернеуінің жоғарылығымен, өздігінен аз шығатындығымен, есте сақтау эффектісінің болмауымен және энергияның тығыздығының басқа материалдармен салыстырғанда жоғары, бұл периодтық жүйедегі бөлме температурасында ең жеңіл салмағы $0,534 \text{ г/см}^3$ және ең электропозитивті металл (стандартты сутегі электродына қарағанда $-3,04 \text{ В}$). Энергия тығыздығы 2-суретте салыстырылған [4].

Эксон [7] литий батареясын оң электрод ретінде TiS_2 , теріс электрод ретінде металдық Li , ал электролит ретінде диоксоландағы литий перхлоратын электролит ретінде жасады.



3 Сурет. Li бетіндегі дендриттердің өсуінің схемалық көрінісі [4]

Қабатты құрылым, интеркаляция иелері және қатаң TiS_2 торлары литий иондарын енгізу/экстракциялау кезінде электрод құрылымын тұрақты ұстай алады. Алайда, металдық литий мен сұйық электролиттің қосылуы 3-суретте көрсетілгендей, литийдің көптеген разрядтау-зарядтау циклдарынан кейін дендриттік (біркелкі емес) өсуіне байланысты әлеуетті жарылысқа әкелуі мүмкін.

Металл Li -ді қолданудың қауіпті мәселелерін шешу үшін 1980 жылдардың аяғы мен 1990 жылдардың басында катод немесе анод ретінде қолдануға болатын каркастық құрылымы бар интеркаляциялық материалдар отбасы табылды. Теріс интеркаляциялық электрод дендриттер туралы мәселені шешкен Li -ден гөрі иондық күйде болады. 1991 жылы маусымда Sony Corporation литий-ионды аккумуляторды жариялады, ол анод ретінде көміртекті материалдан және катод ретінде LiCoO_2 -ден тұрады. Литий-ионды аккумулятордың потенциалы $3,6 \text{ В}$ жоғары және гравиметриялық энергия тығыздығы $120\text{-}150 \text{ Вт}\cdot\text{сағ}\cdot\text{кг}^{-1}$ болды.

1.1.2 Литий-ионды батареялардың принципі мен құрылымы

Литий-ионды батареялардың жұмыс істеу принциптері мен құрылымы 4-суретте көрсетілген [8]. Литий иондары қайтымды заряд-разрядтау процесінде енгізіліп, анод пен катодтан алынады [9]. Анод пен катодты электрлік оқшаулау сепаратормен жүзеге асырылады, бұл негіздік матрицалық құрылымы бар кеуекті полипропилен қабығы.



4 Сурет. Литий-иондық элементтегі заряд/разряд процесінің иллюстрациясы, анод ретінде графит және катод ретінде LiCoO_2 қабаты.

Қазіргі уақытта графит арзан және қол жетімді болуына байланысты ең танымал анод материалы болып табылады. Графит LiC_6 түзуге арналған 372 мАсағ/г теориялық қуаттылықты көрсетеді. Литий иондарын графит құрылымына енгізу көптеген қайталанатын Li^+ енгізу/экстракциялау циклдарын сыйымдылықты аз жоғалтумен және көлемнің аз өзгеруімен орындауға мүмкіндік береді. Литий-ионды батареялардың электродтарының бетінде пассивті қабаттар пайда болуы мүмкін, өйткені литий-ионды аккумуляторларда қолдануға арналған анодтың (мысалы, графиттің) және катодтың материалдары электролитке қатысты тұрақсыз [10].

Графиттің құрылымы кристалды, анизотропты және АВ дәйектілігімен графен қабаттарымен қабаттасқан көміртегі атомдарының жазықтық қабаттарынан түзіледі; жазықтықтар арасындағы қашықтық 0,355 нм. Li интеркаляциясында көлемдік кеңею шамамен 10% құрайды.

Катод материалы әдетте LiCoO_2 сияқты қабатты оксид болып табылады. Электролит әдетте LiPF_6 еріген литий тұздары бар органикалық карбонаттардың қоспасы болып табылады. Этилен карбонаты, диметил карбонаты және диетил карбонаты электролиттерде кеңінен қолданылады.

1.2 Литий-ионды батареяларға арналған кремний негізінде құрылымдалған анодтар

Анодтық материалдар едәуір белсенді болуы керек және электролиттен бөлшектердің қайтадан енетін негізгі қатты зат ретінде қызмет етуі керек [11]. Қайта зарядталатын литий-ионды аккумуляторда сәтті қолдануға болатын анодтық материал келесі ерекше сипаттамаларға ие болуы керек [11,12]:

- Литий үшін жоғары қайтымды сыйымдылық және материалдың бірлігіне немесе көлеміне ұзақ уақыт батареяның қызмет ету мерзімі;
- Электродтың тотығу-тотықсыздану реакциясы кезінде төмен потенциал [9];
- Заряд/разрядтың көптеген циклдары кезінде материал литиймен қайтымды әрекеттеседі;
- Анодтың негізгі құрылымы айтарлықтай өзгермейді, өйткені литий интеркаляцияланған және жойылған;
- Жылдам қатты денелі $Li +$ және электрондардың ауысуы;
- Арзан және экологиялық таза;
- Бөлме температурасында зарядтау/разрядтаудың ұтымды уақыты.

Литий-ионды аккумуляторлардағы кең таралған анодтық материалдар қатарына көміртекті материалдар, литий қорытпасы материалдары, интерматериалдар, оксидтер немесе кремний жатады [13]. Анодтық материалдардың сипаттамалары металдық Li -мен салыстырғандағысы 1-кестеде көрсетілген.

1 Кесте. Литий-ионды аккумуляторлардағы анодтық материалдардың сипаттамалары [9,14,15]

Электродты материал	Литий фазасы	Потенциал немесе Li (V)	Меншікті сыйымдылық (мАсағ/г)	Көлемнің өзгерісі (%)
Li	Li	0 V	3862	100
Графит	LiC_6	0.1-0.2 V	372	12
Al	LiAl	0.3V	993	96
Титанат	$Li_4Ti_5O_{12}$	1.6 V	175	1
Sn	$Li_{4.4}Sn$	0.6 V	994	260
Si	$Li_{4.4}Si$	0.4 V	4200	320

1-кестеден көрініп тұрғандай, Si негізіндегі анод өзінің теориялық меншікті сыйымдылығының (4200 мАсағ/г, бұл $Li_{21}Si_5$ толық литийлі күйіне сәйкес келеді) жоғары болуына байланысты кәдімгі графитті анодты ауыстыруға үмітті

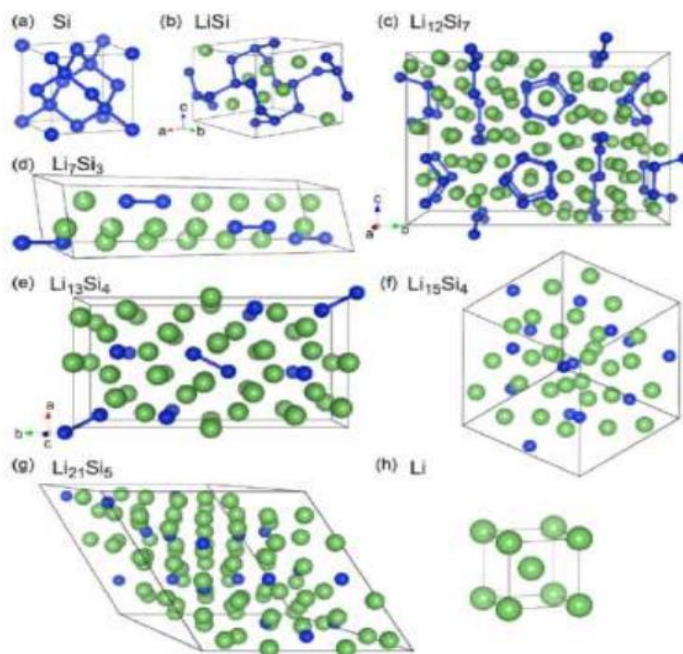
үміткерлердің бірі болып табылады, сыйымдылығы графиттің меншікті сыйымдылығынан шамамен он есе көп (LiC_6 , 372 мАсағ/г). Сонымен қатар, Li-Si Li-мен салыстырғанда легірленудің төмен потенциалын көрсетеді. Алайда, литий-кремний қорытпасынан анодтарды жүзеге асырудағы басты мәселе-литийді енгізу және алу кезінде көлемнің үлкен өзгеруі (300% дейін), бұл литиймен легірлеу, қатты шытынау және ұнтақтау кезінде бастапқы кристалды тордың тікелей бұзылуына, сыйымдылықтың едәуір жоғалуына және нашар циклдік жұмыс жүйесіне әкеледі [16, 17].

1.2.1 Кремний литий қорытпасы

Li-ді сақтайтын Si негізіндегі қорытпаның интеркаляциялану процесінен айырмашылығы, Li-Si-де әр түрлі интерметалл фазалары түзеледі. Шарма мен Зеурт 400-500°C диапазонында жұмыс жасайтын жоғары температуралы ұяшықтардағы Li-Si қорытпаларының түзілуін зерттеді.

Олардың тәжірибелері көрсеткендей, кремний анодтарын легірлеу процесі $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$, $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ және $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ қорытпаларының пайда болуына әкеледі [18].

Li - Si, Si және Li кристалды құрылымдары 5-суретте көрсетілген [19]. Кремний атомында 4,4 литий атомы болған кезде $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ қорытпасы пайда болады, яғни меншікті сыйымдылығы 4200 мАсағ/г болатын болса, жоғарыда аталған легірлеуші элементтердің ішіндегі ең жоғары меншікті сыйымдылықты алу керек.



5 Сурет. Li - Si кристалды құрылымдарының иллюстрациясы [19]

2-кестеде [18] легірлеу процесінде пайда болған әрбір қорытпа үшін кристалл құрылымы, элементар ұяшық көлемі және кремний атомының көлемі туралы мәліметтер келтірілген. Ол $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ қорытпасы үшін бір кремний атомына келетін көлем бастапқы кремний атомына қарағанда төрт есе үлкен екенін көрсетеді, яғни теориялық тұрғыдан кремний торының 400% көлемдік ұлғаюы жүреді.

2 Кесте. Li - Si жүйесі үшін кристалдық құрылым, элементарлы ұяшық көлемі және Si атомына келетін көлем [18]

Құрамы және кристалдық құрылымы	Элементарлы ұяшық көлемі	Кремний атомының көлемі
Кубтық кремний	160,2	20,0
$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, ($\text{Li}_{1.71}\text{Si}$) орторомб	243,6	58,0
$\text{Li}_{14}\text{Si}_6$, ($\text{Li}_{1.71}\text{Si}$) ромбоэдр	308,9	51,5
$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, ($\text{Li}_{3.25}\text{Si}$) ромб	538,4	67,3
$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, ($\text{Li}_{4.4}\text{Si}$) куб	659,2	82,4

Литий-ионды аккумуляторларға арналған анод ретінде Si негізіндегі материалдармен байланысты артықшылықтар мен кемшіліктер:

Артықшылықтары:

- Жоғары меншікті сыйымдылық.
- Қауіпсіздік сипаттамалары. Литий қорытпасының түзілуінің термодинамикалық потенциалы Li/Li^+ -ге қатысты 0,4 В құрайды, бұл қауіпсіздік пен өңдеу мәселелерін азайтады [20].

Кемшіліктері:

- Литиймен легірігенде үлкен көлемдік ұлғаю жүреді. Li_xSi_y түзілу кезінде негізгі металда литий иондарының x/y мольдары және оларға сәйкес теріс зарядтар болады. Si^{x-} иондары Si^0 атомдарынан үлкен. Литий мен литий жоқ қоспаның арасындағы көлемнің айырмашылығы шамамен 300% құрайды [20].

- Зарядтау/разрядтау циклдарының тез жоғалуы. Li_xSi_y негізіндегі литий қорытпалары сынғыш болып келеді, бұл механикалық кернеудің әсерінен механикалық тұрақтылықтың тез төмендеуіне әкеледі [20].

1.2.2 Li-ді Si-ге енгізу және алу механизмі

Циклдік заряд-разряд процесінде кремний анодтарының құрылымы мен морфологиясы өзгереді. Касаваджуль мен Вангтың зерттеуі бойынша [21], Li^+ енгізу кезінде Si кристалды құрылымы жойылып, 0,0 В соңында ешқандай аралық фаза түзусіз аморфты метастабильді құрылымға айналды. Жоғары ажыратымдылықтағы ЖЭМ аморфты фазамен кристалды Si-дің байланысын

көрсетті [21]. $Li_{15}Si_4$ жаңа кристалды қосылысы төменгі потенциалда пайда болды, бірақ $Li_{22}Si_5$ түзілуі бөлме температурасында байқалмады. $Li_{15}Si_4$ теориялық сыйымдылығы 3579 мАсағ/г құрайды. Алу процесінде кристалды $Li_{15}Si_4$ екі фазалы аймақ түзіле отырып, аморфты литий бар Si-ге айналды. Li енгізудің екінші циклінде аморфты Si аморфты литий бар Si-ге, ал аморфты литий бар Si екі фазалы аймақ түзіле отырып $Li_{15}Si_4$ кристалды фазаға айналды [21].

Li⁺ алу процесін, оны қайта кристалдану деп те атайды, анодтан алудың соңында Li⁺ ионын ішкі ұстаумен Si аноды аморфты болып шықты және кристалды аймақтар табылды. Зарядталғанда да, разрядталған күйде де Si бөлшектерінің бір-бірімен жанасуына байланысты Si бөлшектерінің агломераттары табылды [21]. Бұл агломераттардың мөлшері Si бөлшектерімен салыстырғанда өте үлкен болды. Фазалық айналу және агломерация Li-дің енгізу/алу кинетикасының нашарлығымен, сыйымдылықтың төмендеуімен және қысқа қызмет ету мерзімімен байланысты.

1.2.3 Микроқұрылымды және наноқұрылымды кремний анодын өңдеу

Жақсы жасалған микроқұрылым немесе наноқұрылым зарядтау/разрядтау процестері кезінде оның құрылымдық, механикалық тұрақтылығы мен электрохимиялық сипаттамаларын жақсарту арқылы кремнийдің қатты фазасындағы көлем өзгерісінің зиянды әсерін жеңе алады. Микроқұрылымды немесе наноқұрылымды кремний кремнийдегі көлемдік өзгерістерге бейімделу үшін кремнийдің қатты фазасындағы көлемдік өзгерістерді кеңейту және механикалық деформация мен кернеуді азайту үшін буфер қызметін атқарады.

Литий-ионды аккумуляторларға арналған анод ретіндегі наноқұрылымды немесе микроқұрылымды материалдардың потенциалды артықшылықтары мен кемшіліктері келесідей [19,22,23,24].

Артықшылықтарға мыналар кіреді:

- Кішірейтілген мөлшер литий иондарының бөлшектер ішінде тасымалдануы үшін аз қашықтыққа байланысты литийді енгізу және алу процесінің жылдамдығын едәуір арттырады. Қуат тығыздығы әдетте электрод материалдарындағы кинетикалық мәселелерге байланысты азаяды, яғни Li⁺ мен электрондардың баяу диффузиялануына байланысты. Диффузияға тән уақыт константасы $t = L^2/2D$ ретінде анықталады, мұндағы L-диффузия ұзындығы, D-диффузия константасы. Электродтық материалдардың наноқұрылымы L мәнін төмендетеді, сондықтан t уақыты бөлшек өлшемінің квадратына пропорционалды түрде азаяды.

- Беттің үлкен ауданы электролитпен үлкен байланыс аймағын қамтамасыз етеді, нәтижесінде литий-ион иондарының бөліну шекаралары арқылы ағымы жоғары болады, яғни заряд/разряд жылдамдығы. Композиция көбінесе электролит пен литий иондары үшін үлкен кеңістікке ие. Осылайша, литийді

енгізумен/алумен байланысты кернеумен көбінесе жақсы қамтамасыз етіледі, бұл қызмет ету мерзімін ұзартуы керек.

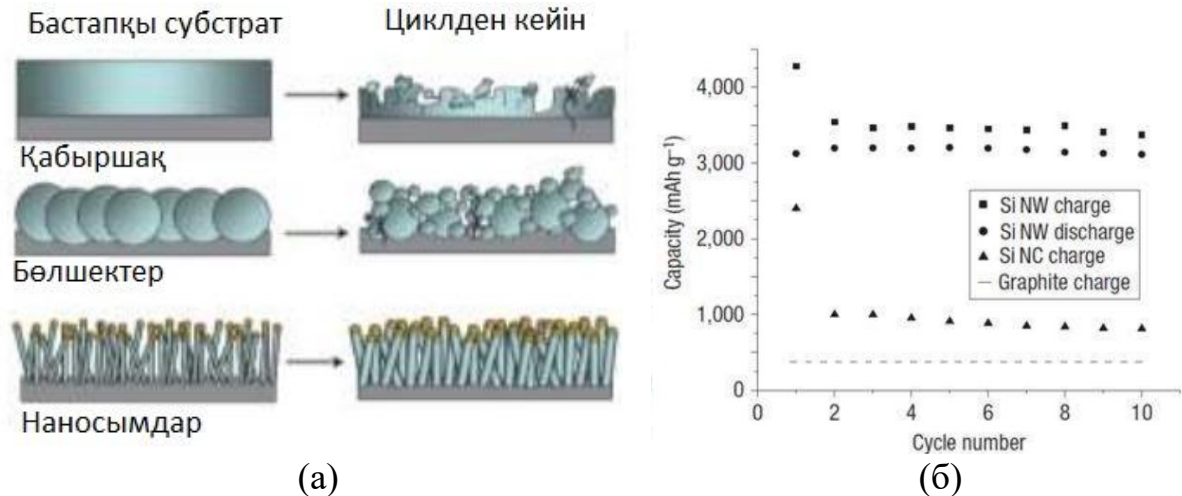
Кемшіліктерге мыналар жатады:

- Электрод пен электролиттің беткейінің үлкен болуына байланысты жағымсыз реакциялар санының көбеюі, бұл өздігінен разрядталуға, циклдің нашар жүруіне, қысқа мерзімге және бөлшектер арасындағы байланысты ұстап тұруда үлкен қиындықтарға әкеледі.

- Нанобөлшектерді синтездеу қиынға соғуы мүмкін және олардың мөлшерін бақылау қиын.

1.2.3.1 Анод ретінде кремний наносымдарын қолдану

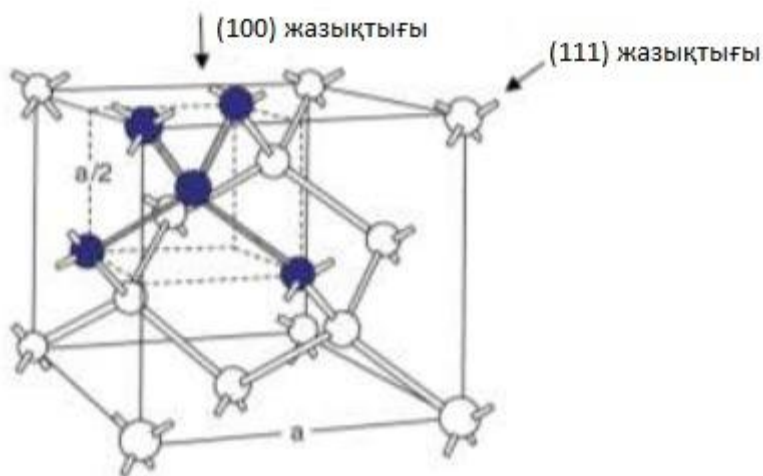
Чан және басқалар БСҚ (бу-сұйық-қатты) әдісімен алтын катализаторларын қолдана отырып, болат төсеніште дайындалған Si наносымдарын жасады [25]. Орташа диаметрі 89 нм болатын Si наносымдары осы алғашқы зарядтау кезінде б-суретте көрсетілгендей 4200 мАсағ/г теориялық қуатқа қол жеткізді. Li-ді енгізу кезінде диаметрі екі есеге өскен Si наносымдары қуаттылықты айтарлықтай жоғалтпай, зарядтау/разрядтаудың 10-нан астам циклына төзімді болды және зарядтау қабілетін теориялық қуаттың 75% -ында сақтап қалды.



6 Сурет. (а) Зарядтау-разрядтау циклдeгi әдеттегi Si ұнтақтары мен Si наносымдарын салыстыру; (б) 10 циклдегi Si наносымдарының сыйымдылығының өзгеруі [25]

1.3 Кеукті кремний

Кремний датчиктер мен түрлендіргіштер сияқты интегралды микросхемалардағы ретінде миниатюралық механикалық және электрлік құрылғылар мен компоненттер үшін ең маңызды материал ретінде танылды [26]. Жер қыртысында кремний екінші көп элемент болып табылады, оның үлесіне жер қыртысының массасының шамамен 27,7% келеді [27]. Кремний негізіндегі микромеханика технологиясы қазіргі уақытта басқа материалдармен салыстырғанда жетілген, сондықтан кремний микромеханиканың ең перспективалы материалы болып табылады.



7 Сурет. Кремний кристалының валенттік байланысының моделі. Қараңғы атомдар элементарлы ұяшықты анықтайды. Тор тұрақтысы $a = 0,54307$ нм.

Кремнийдің кристалды ұяшықтары алмаздың табиғи құрылымымен 16 ковалентті байланыспен байланысқан сегіз атомнан тұрады. Кремний кристалының 3D кескіні 7-суретте көрсетілген. Бұл модельде екі іргелес атомдар арасындағы коваленттік байланыс екі валентті электронды қолдану арқылы пайда болды. 1 атм нөлдік температурада (101.325 Па) бір ковалентті Si - Si байланысын үзуге қажет энергия 4,63 эВ құрайды [28].

Мамандар «кеукті кремний» терминін қолданған кезде, олар сөзсіз параметрлері туралы емес, кеуктілік көрсеткіші және кеуктілік морфологияға байланысты әр түрлі қасиеттері бар материал туралы сөз болатындығын білдіреді. Кеуктілік таңқаларлық пішіндерді қабылдайды, мысалы кактус өсіндісі, зигзаг ұңғысы, ағаш тамыр жүйесі, цилиндр бағандары тәрізді және т.б. Сондықтан кеукті кремний кеуктерінің морфологиясының әртүрлілігі материалдың әр түрлі оптикалық, электрлік және механикалық сипаттамаларына әкеледі. Сонымен қатар, кеук қабырғалары электрохимиялық реакциялардың өнімдерімен және адсорбцияланған атомдармен жабылғанын есте ұстаған жөн, олардың химиялық құрамы кеукті кремнийдің қасиеттеріне айтарлықтай әсер етеді. Кеукті кремнийдің ерекшелігі - оның ішкі бетінің үлкен ауданы. Кеуктілік

шамасына мен кеуек геометриясына байланысты макропоралы кремний үшін 10-нан $100 \text{ м}^2 / \text{см}^3$ -қа дейін, мезокеуекті кремний үшін 100-ден $300 \text{ м}^2 / \text{см}^3$ -ке дейін, ал микрокеуекті кремний үшін 300-ден $800 \text{ м}^2 / \text{см}^3$ -ге дейін болуы мүмкін. Соңғы шамаларды елестету үшін 1 см^3 болатын материалды ойша кеңейтуге тырысайық. Біздің тәжірибеміздің нәтижесінде біз футбол алаңынан үлкен аумақты қамтыймыз. Салыстыру үшін монокристалды кремнийдің меншікті бетінің ауданы тек $0,1-0,3 \text{ м}^2 / \text{см}^3$ болатындығын ескеру қажет. 1-кестеде кеуекті кремнийдің қасиеттерінің кеуектілік мәніне тәуелділігі көрсетілген. Дамыған химиялық белсенді беттің болуы микроэлектроникада кеуекті кремнийді практикалық қолданудың алғашқы бағыттарын анықтады, оның екеуін біз төменде қарастырамыз. Жоғары кернеулерде жұмыс істейтін кремний құрылғыларын жасау үшін қалыңдығы 10 микроннан асатын қалың диэлектрик қабаттарына қажеттілік туындады. Кремнийдің термиялық тотығуы нәтижесінде алынған диэлектрлік SiO_2 қабықшалары бірнеше микроннан да қалың бола алмайтыны белгілі.

1970 жылдардың екінші жартысында қалың диэлектрлік пленкаларды жасау үшін кеуекті кремний қабаттарын қолдану ұсынылды. Егер мұндай материал термиялық тотығу жұмысына ұшыраса, онда кеуектердің дамыған жүйесінің арқасында оттегі молекулалары кеуекті кремнийдің бүкіл қалыңдығына еніп, оның толық тотығуына әкеледі. Кеуектілігі шамамен 50% қабаттар осы мақсаттар үшін оңтайлы екендігі көрсетілген. Бұл тотығу кезінде пайда болатын механикалық кернеулерді барынша азайту қажеттілігімен байланысты, өйткені бұл қатты фазаның көлемін 56% -ға арттырады, бұл кеуектілік кеңістігімен өтеледі. Кеуекті қабаттарды қолдану арқылы диэлектрлік қабықшалардың түзілуі кремнийдің дәстүрлі термиялық тотығуымен салыстырғанда төмен температурада болатындығын ескеру маңызды.

1970 жылдардың ортасына қарай тағы бір мәселені шешу қажет болды. Интегралды микросхемалардың орау тығыздығының жоғарылағаны соншалық, белсенді элементтер бір-біріне өте жақын болады. Кремний төсеніші арқылы тоқтың ағуын болдырмау үшін оқшаулағыш (изоляция) кремний (ОК) құрылымы ұсынылды. ОК құрылымы - бұл өсірілген монокристалды кремний қабаты бар диэлектрикалық материалдан жасалған негіз. Бұл жағдайда қабат көлемінде интегралды микросхемалардың элементтері пайда болады, содан кейін олардың периметрі бойынша жергілікті тотығу операциясы орындалады және әрбір элемент көршілерінен оқшауланған болады. Бірінші эксперименттердің өзінде тотыққан кеуекті кремний өзін ОК құрылымдары үшін оқшаулағыш негіз ретінде көрсетті. Технологиялық операциялардың бірізділігіне кеуекті кремнийдің түзілуі, оның бетінде монокремний қабатының өсуі, содан кейін кеуекті материалдың қышқылдануы кірді.

1 кесте - Кеукті кремнийдің қасиеттерінің кеуктілік мәніне тәуелділігі

Сипаттама	Кристалды кремний	Кеукті кремний
Юнг модулі	160 ГПа	83 ГПа (20%) – 0,87 ГПа (90%)
Жылуөткізгіштік	157 Вт/м·К	1,2 Вт/м·К(нанокеукті) – 80 Вт/м·К(мезокеукті)
Меншікті кедергі	0,01 – 5000 Ом·см	$10^{-2} - 10^{11}$ Ом·см (нанокеукті)
Тыйым салынған аймақ ені	1,12 эВ	1,4 эВ (70%) – 2 эВ (90%)
Меншікті бет	$0,2 \text{ м}^2/\text{см}^3$	$1000 \text{ м}^2/\text{см}^3$ дейін (нанокеукті)
Сыну көрсеткіші	3,94	1,2 – 2,87

Зерттеушілердің кеукті кремнийге деген ерекше қызығушылығын лазерлік сәулелену кезінде спектрдің көрінетін аймағында бөлме температурасында Л.Кэнхэм 1990 жылы ашқан кеукті материалдың ($P > 50\%$) жарық шығаруы тудырды [57]. Монокристалды кремнийді сәуле шығаратын құрылғылар жасау үшін қолдануға болмайды деп айтқан болатынбыз, өйткені оның сәуле шығарғыштығы шамалы (0,001% -дан аз). Кэнхэмнің 5% тиімділігі бар интенсивті фотолюминесценцияны ашуы кең спектрлік диапазонда жарық шығаратын кремний құрылғыларының дамуын бастауға мүмкіндік берді. Зерттеулер сәулеленудің түсін анықтайтын λ толқын ұзындығын анодтау жағдайларын өзгерту арқылы басқаруға болатындығын көрсетті. Түсті дисплей жасауға қажетті қызыл, жасыл және көк түстерді алуға болатын болып шықты. Осы жаңалықтан кейін 1990 жылдардың басында кеукті кремнийге негізделген алғашқы электролюминесценттік ұяшықтар құрылды, олар мөлдір электродтың көп қабатты құрылымында жарық шығарды - кеукті кремний - монокристалды кремний - метал ток ағымында. Алғашқы электролюминесценттік құрылғылардың тиімділігі төмен болды (10–5%); фотолюминесценттік және электролюминесценттік құрылымдар тез бұзылды. Қазіргі уақытта жарық шығаратын кеукті кремнийдің тозу себептерін анықтауға және уақытында тұрақты құрылымдарды құру жолдарын анықтауға мүмкіндік туды. Фотолюминесценция құбылысын көміртект немесе темір атомдарын көлемге

енгізу тиімді қолдайды, ал қазіргі электролюминесцентті құрылғылардың қызмет ету мерзімі 10-1% кванттық тиімділікпен бірнеше жылға созылады. [56] авторларының болжамдары бойынша болашақта электролюминесценттік жасушалардың кванттық тиімділігін 10% дейін көтеру шынайы болады дейді. Кеуекті кремнийді өңдеу жағдайына байланысты меншікті кедергісі ($10^{-2} - 10^{11}$ Ом·см), диэлектрлік тұрақты (1.75^{12}) және сыну көрсеткіші (1.2-3.5) үлкен интервалға ие. Бұл дегеніміз, кеуекті кремнийді құрылғыларда және интегралды микросхемаларда жартылай өткізгіш ретінде де, диэлектрлік қабаттар ретінде де қолдануға болады. Бір уландыру процесі шеңберінде режимдерді (ток тығыздығын анодтау, жарықтандыру) өзгерту арқылы әр қабаты берілген кеуектілікке ие және кеуек геометриясы бар көп қабатты құрылымдарды алуға болады екен. Бұл технологияның әртүрлі құрылғыларды дамытуға мүмкіндігі зор. Көп қабатты кеуекті құрылымдарды қолданудың көрнекі мысалы - жарық өткізгіш элементтерін жасау. Жарық өткізгіштердің мақсаты жарық сәулесін энергия шығынынсыз, соның ішінде қисық жолдармен беру болып табылады. Интегралды оптика мақсаты үшін планарлы жарық өткізгіштер қолданылады, ол екі жағынан төмен сыну көрсеткішімен шектелген, қабаттарда жарық жоғары сыну көрсеткішімен тарайтын кабыршақты құрылымды көрсетеді. Кеуекті кремний үшін бұл көрсеткіш кеуектілікке байланысты (кеуектілігі неғұрлым көп болса, сыну көрсеткіші төмен болады), сондықтан әр түрлі кеуектілігі бар көп қабатты құрылымдардың пайда болуы олардың негізінде жоғалу деңгейі төмен толқын өткізгіш элементтерін алуға мүмкіндік береді. Жұту шығынын кеуекті кремний қабаттарын тотықтыру арқылы одан әрі төмендетуге болады.

Көп қабатты кеуекті құрылымдарды қолданудың тағы бір мысалы - оларды инфрақызыл, көрінетін немесе ультракүлгін спектрлік аймақтар үшін оптикадағы интерференциялық сүзгілер ретінде қолдану. Кеуекті кремний негізіндегі Фабри–Перо интерференциялық сүзгісі - бұл кеуекті кремний қабаттарының қалыңдығы мен олардың сыну көрсеткіштері арасында белгілі бір байланыс болатын жеті қабатты құрылым. Мұндай сүзгілерді пайдалану одан жарық тарату кезінде $\Delta\lambda = 10$ нм тар интервалдағы толқын ұзындығын алуға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, кеуекті кремнийдің жылу өткізгіштік қабілеті төмен (монокремнийден екі-төрт қатарға аз), бұл оны кремний электроникасы құрылғыларында жылу оқшаулағыш қабат ретінде пайдалануға мүмкіндік береді. Кеуекті кремнийдің ылғал датчиктерін, газ, химиялық және биологиялық датчиктерді құрудың болашағы зор. Мұндай датчиктердің жұмыс істеу принципі беттің электронды күйіне сыртқы молекулалардың әсеріне негізделген. Кеуекті кремний жағдайында, меншікті бетінің ауданы жоғары болғандықтан, бұл әсер эффективті болады және датчиктер жоғары сезімталдыққа ие болады. Әдетте мұндай датчиктер басқарылатын ортада көрсетілген молекулалар мен химиялық қосылыстардың қатысуымен кеуекті кремнийдің өткізгіштік, люминесценттік қасиеттерінің өзгеруін тіркейді. Биохимиялық және биологиялық датчиктердің жұмыс элементі ретінде кеуекті кремнийді қолдану қызықты болып көрінеді. Бұл

әсіресе кеукті кремнийдің биологиялық үйлесімді материал екендігі көрсетілгеннен кейін маңызды болды [58]. Биоматериалдар қасиеттері бойынша биоинерттік, биоактивті және биоресорбалық болып екіге бөлінеді. Биоинертті материалдар (титан) қоршаған тіндерде минималды өзгеріске ұшырайды, биоактивті материалдар (биогласс) тірі организмде белгілі бір өзгерістерге ұшырайды, ал биоресорбалық материалдар бақыланатын жылдамдықта тіндерге сіңу қабілетіне ие.

1.3.1 Кеукті кремний категориясы

Кеукті кремний-бұл өте перспективті материал, үлкен емес көлемде үлкен беттік ауданға ие және кремнийге тән қасиеттері бар. Кеукті кремнийді (PS) Улир алғаш рет 1956 жылы HF концентрациясын тоқ тығыздығын пайдалана отырып электрлі жылтырлату кезінде тапқан [29]. Ол егер ток белгілі бір шектен төмен түссе, онда Si пластинасы ішінара ериді деп тапты. Сонымен қатар, кеуктердің өлшемдері қайталанатын және басқарылатын, ал кеукті кремнийді өңдеу кремний микроэлектроникасымен үйлеседі, нәтижесінде жаппай өндіріс пайда болады және арзан.

Әдетте, кеукті кремнийді HF негізіндегі ерітіндіге электрохимиялық анодты өңдеу арқылы алады, ол анодталу деп аталады [30]. Халықаралық теориялық және қолданбалы химия одағы кеукті кремнийді 3-кестеде көрсетілгендей үш категорияға бөлді [31].

3 Кесте. Кеукті кремнийдің категориялары

Атауы	Кеуктердің диаметрі және кеуктердің арасындағы қашықтық
Микрокеуктер	<10 нм
Мезокеуктер	10–50 нм
Макрокеуктер	>50 нм

Әр түрлі жағдайда бір-біріне ұқсамайтын морфологиямен кеуктердің үш түрін жасауға болады [32]. Негізгі параметрлер - электролиттің химиялық формуласы (органикалық немесе бейорганикалық), HF концентрациясы және Si легірілену типі. Көптеген жағдайларда біркелкі емес жарықтандыру (артқы немесе алдыңғы) кезінде морфологиялық түрлендіруге әкелуі мүмкін.

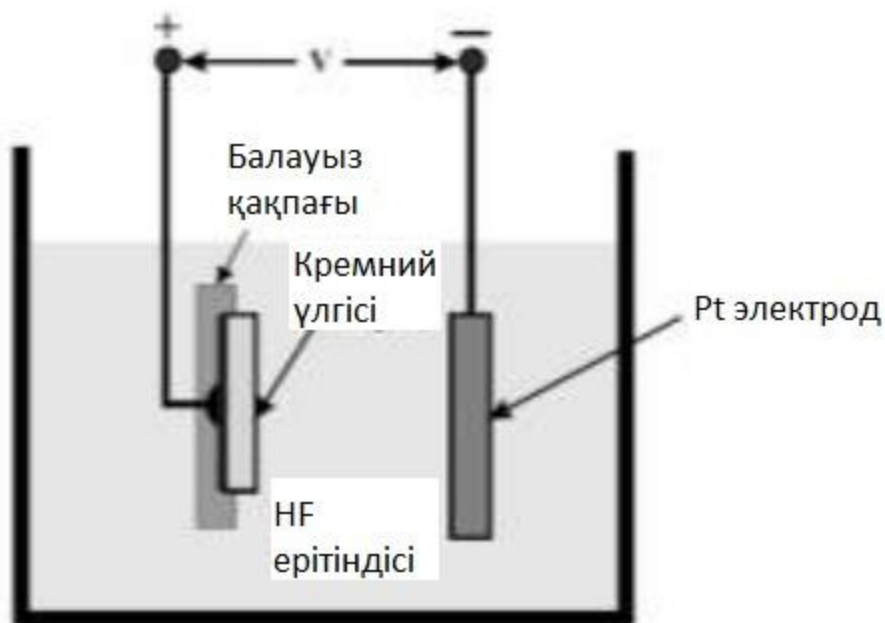
1.4 Кремнийді HF негізіндегі ерітіндіде электрохимиялық еріту

Кеуекті кремний қабаты гидрофторлы қышқылдың спиртті ерітіндісінде әр түрлі меншікті кедергісі және беттік бағдары бар монокристалды кремний пластиналарының бетін анодтық электрохимиялық өңдеу кезінде түзіледі. Кремний бетінде пайда болатын электрохимиялық реакция оның ішінара еруі болып табылады. Кеуекті кремний қабатының қалыңдығы өңдеу уақытымен, ал оның кеуектілігі өңдеудің ток тығыздығымен, электролит құрамымен және бастапқы төсеніштің меншікті кедергісімен анықталады. Ерітуді анод тогын немесе потенциалды басқару арқылы алады. Әдетте тұрақты токпен жұмыс істеген жөн, өйткені ол кеуекті кремний қабатының кеуектілігін, қалыңдығын және репродукциясын жақсы басқаруға мүмкіндік береді. Таза кремний бетінің гидрофобты болуына байланысты кеуекті кремний бетінің сулануын жоғарылату үшін гидрофтор қышқылының (HF) сулы ерітіндісіне абсолютті этанол қосылады. Құрамында этанол бар ерітінділер кеуектерді сүзеді, ал жай HF сулы ерітінділері болмайды, бұл біртекті кеуекті кремний қабатын алу үшін өте маңызды. Сонымен қатар, реакция кезінде сутегі кремний бетіне жабысатын көпіршіктер түрінде таза сулы ерітінділерде бөлінеді, бірақ электролитте этанол (немесе басқа беттік белсенді зат) болса, олар тез жойылады. Кеуекті кремний қабыршағының көлденең біртектілігі мен беттің кедір-бұдырлығын электролиттің тұтқырлығын арттыру, температураны төмендету немесе HF ерітіндісінің құрамына глицерин енгізу арқылы азайтуға болатындығы атап өтілді [33].

Кеуекті кремнийдің кеуектілігі, қалыңдығы, кеуектерінің диаметрі және микроқұрылымы сияқты қасиеттері анодтау жағдайларына байланысты. Бұл шарттарға HF концентрациясы, ток тығыздығы, төсеніш типі және меншікті кедергі, анодтау уақыты, жарықтандыру (негізінен n-тип), температура, қоршаған ортаның ылғалдылығы және кептіру шарттары жатады.

1.5 Макрокеуекті кремний

Макропоралы кремний гидрофтор қышқылы (HF) ерітіндісінде кремний пластинасы анод, ал платина катод ретінде өндіріледі. Бүкіл жүйе HF негізіндегі ерітіндімен толтырылған тефлон стаканына батырылады (8-сурет). Ерітінді мен кремний пластинасы арқылы ток өткен кезде электрохимиялық реакция пайда болады және кремнийдің бетінде шұңқырлар пайда болады. Шұңқырлардан Si-ді одан әрі жою ықтималдығы қоршаған ортаға қарағанда жоғары. Кеуекті кремнийдің пайда болуы ток критикалық нүктеден төмен түскенше жалғасуы мүмкін. Саңылаулар тотығу процесін жеңілдетіп, кеуектер түзеді [34]. Кеуекті кремнийдің морфологиясына жауап беретін параметрлерге ток тығыздығы, HF концентрациясы және кремний төсенішінің легірілену типі жатады.



8 Сурет. Кеукті кремнийді құрудың технологиялық процесінің негіздері.

1.6 Кеукті кремнийдің қолданылуы

Кеукті кремний - бұл жоғары механикалық және жылулық қасиеттеріне, кремний микроэлектроникасымен айқын үйлесімділігіне және арзан бағасына байланысты перспективалы материал. КК негізінде қысқа толқынды оптикалық сүзгілер, радиацияның рентгендік спектрінде жұмыс істейтін матрицалар, микросорғыш, микроарналық құрылымдар, күн батареяларына арналған текстуралы шағылысқа қарсы жабындар және т.б. Si-де жарық шығаратын диодтар технологиясының дамуына байланысты жақын арада бүкіл кремнийлі оптоэлектроникаға көшу мүмкін [35].

Кеукті кремний - бұл оңай басқарылатын параметрлері бар материал. Оны өндіру және термиялық өңдеу режимдерін дұрыс таңдау монокристалды кремнийде диэлектрлік немесе өткізгіштік қасиеттері бар аймақтардың пайда болуын қамтамасыз етеді. Бұл қазіргі заманғы электрониканың негізгі технологиялық мәселелерінің бірін шешеді - пластинаның жұмыс бетінің жоспарлығын сақтау.

1.6.1 Суперконденсаторлар жасау үшін кеуекті кремнийді қолдану

Қазіргі уақытта кең зерттеліп жатқан перспективалық бағыттардың бірі - графенмен модификацияланған Si матрицасы негізінде композициялық материалдар жасау технологиясы.

Графен (кең таралған аббревиатура - G) - бұл бір қабатты, екі өлшемді көміртекті құрылым, көміртек атомдары бар тұрақты алтыбұрыштармен қапталған. Мұндай құрылым - графен жазықтықтары бір-бірінен шамамен 3,4 нм қашықтықта орналасқан кристалды графиттің құрамдас бөлігі.

Қазіргі уақытта графен жоғары электро-(Cu - дан миллион есе жоғары) және жылу өткізгіштік (3000 Вт/мК), электронды сипаттамалардың графен бетінде әртүрлі сипаттағы қосылған радикалдардың болуына тәуелділігі, тыйым салынған аймақ енінің басқарылуы, кванттық Холл эффектісі, тасымалдаушылардың өте жоғары қозғалғыштығы ($2,5 \cdot 10^5$ см²/в·с), жоғары серпімділік және электромеханикалық сипаттамалар (Юнг модулі 1 ТПа) сияқты бірегей қасиеттердің жиынтығына байланысты ең көп зерттелген және перспективалы материалдардың бірі болып табылады [36].

Кеуекті кремнийді төсеніш ретінде қолдану қасиеттері мен технологияларының үйлесімділігіне байланысты кремний электроникасында графенге ұқсас қабаттарды қолдануға мүмкіндік береді.

Кеуекті кремний және графен тәрізді қабаттарға негізделген композициялық құрылымдардың ең перспективалы практикалық қолданбаларының бірі - оларды суперконденсаторларда және литий-ионды ток көздерінде қолдану үшін олардың негізінде мембраналар жасау мүмкіндігі [37, 38].

1.6.2 Кеуекті кремнийдің медицинада қолданылуы

Қазіргі уақытта кеуекті кремнийді биомедицинада практикалық қолдану мүмкіндігіне қызығушылық артып келеді. 1995 жылы кеуектіліктің жеткілікті жоғары деңгейінде наноқұрылымды Si биоактивті күйге айналуы мүмкін екендігі дәлелденді [39]. Сонымен қатар, ДК-нің физиологиялық ортада ерітіндінің қышқылдығына, бөлшектердің морфологиясы мен кеуектілігіне, сондай-ақ олардың бастапқы бетінің химиялық табиғатына байланысты еру жылдамдығымен биодеградациялау қабілеті ашылды [40], аурулардың кең спектрін диагностикалау және емдеу үшін кеуекті кремний қолдану мүмкіндігінің негізі туды.

Нанокеуекті кремний биодеградацияға [41] де, био тұрақтылыққа да [42] бейімділік көрсетеді, ал организмде Нанокеуекті кремний H_4SiO_4 -ке айналады, ол әдетте тамақ құрамында болады және метаболизмге ұшырайды, сондықтан ол улы емес, бұл бірқатар еңбектердегі зерттеулермен расталады [43-45].

Si монокристалдарынан айырмашылығы, кеуекті кремний физикалық-

химиялық қасиеттері айтарлықтай өзгеріске ұшырайды. Кванттық өлшемді эффектілермен қатар, бұл көбінесе химиялық байланыстардың деформациясына байланысты, олар тығыз орналасқан беттерден қаңқа құрылымының бүкіл көлеміне таралады. Басқаша айтқанда, кеуекті кремнийдің бос энергиясына жалпы жер бетіндегі энергияның қосқан үлесі оның химиялық әлеуетін айтарлықтай арттыратындай үлкен болып шығады. Нәтижесінде тотығу-тотықсыздану реакцияларындағы кеуекті кремнийдің химиялық белсенділігі күрт артады [46].

Салыстырмалы қарапайым өндіріс технологиясы, бетінің үлкен ауданы және мезокеуекті Si-дің реттелетін кеуектерінің диаметрі оны дәрі-дәрмектерді мақсатты түрде жеткізу үшін өте тартымды етеді. Si контейнеріне кіретін препарат физикалық және химиялық әсерлерден аулақ болады және бақылаулы түрде шығарылады. Кеуекті контейнерлер гидрофильді және гидрофобты молекулаларды жүктеу үшін қолданыла алады. Препаратты шығарудың кинетикасы ыдыстың физико-химиялық қасиеттерінің өзгеруімен бақыланады.

Контейнердің беткі қасиеттерін өзгерту арқылы оның тиімді қолданылуын апталарға, айларға және жылдарға дейін ұзарта отырып, препараттың бақыланатын босатылуына қол жеткізуге болады. ДК-нің ерекше оптикалық және электрлік қасиеттері оны ауруларды диагностикалау және емдеу үшін, сондай-ақ дәрі-дәрмек скринингі үшін сенсор ретінде пайдалануға мүмкіндік береді. Материалдың беріктігі мен биосәйкестігі ортопедия мен тіндік инженерияда кеуекті кремнийді кеңінен қолдануға ықпал етеді.

Наноматериалдардың қолданылуы нанобөлшектердің (олардың ұлпаға еркін енуіне қабілетті, бірақ метаболизденуі қиын) немесе олардың құрамын құрайтын элементтердің жоғары уыттылығына байланысты үлкен тәуекелмен байланысты. Басқа нанокұрылымды материалдардан айырмашылығы, ДК-де уыттылықтың жоқтығы, сондай-ақ биодеградация қабілеттілігі бар екендігі көрсетілген. Мұның бәрі кеуекті Si-ді терапия мен әртүрлі ауруларды диагностикалауда қолдану перспективаларын ашады.

1.6.3 Мембраналар жасау үшін кеуекті кремнийді қолдану

Молекулаларды өлшемі бойынша бөлуге қабілетті тұрақты және репродукциялы мембраналардың дамуы мен зерттелуіне үлкен қызығушылық байқалады [47]. Дербес немесе өзін-өзі қамтамасыз ететін кеуекті кремний мембраналарын құру процесі әдетте бірнеше кезеңдерді қамтиды.

Ең алдымен Si пластинасында бақыланатын кеуек морфологиясы баркеуекті кремний қабаты қалыптасады. Диаметрі мен тереңдігі бойынша кеуектің мөлшері сүзуге қажет молекулалардың мөлшеріне сәйкес келуі керек. [47] -де авторлар диаметрі 2-ден 20 нм-ге дейін, орташа мәні ~ 12 нм болатын кеуектердің таралуы бар қабаттарды көрсетті.

Екінші кезеңде кеуекті қабат Si төсеніштерінен бөлінеді. Ол үшін кеуек

диаметрінің электролиттің ингредиенттік құрамына тәуелділігін немесе ою кезінде анодтық ток тығыздығының өзгеруін қолдануға болатындығы көрсетілген [48, 49]. Кеуектің түбіндегі диаметрді іргелес кеуектердің үздіксіз қабаттасуы болатындай етіп ұлғайту арқылы кеуекті қабатты төсеніштерден бөлуге болады [49].

Осы әдістердің көмегімен диаметрі 1,5 см және қалыңдығы 75 мкм-ге дейінгі мембраналар пайда болды [47]. Осындай жолмен пайда болған мембраналарға жоғары сынғыштық тән, бұл кеуекті кремнийдің беріктік сипаттамаларымен байланысты.

Юнг модулі E_Y кеуекті кремнийдің кеуектіліктің жоғарылауымен күрт төмендейді. Сонымен, егер бір кристалды Si $E_Y = 160$ ГПа үшін болса, онда кеуектілігі 90% болатын кеуекті кремний үшін оның мәні 0,87 ГПа-ға дейін төмендейді [49, 50]. Осыған байланысты, дербес нанокеуекті мембраналар арнайы ұстағышқа бекітілуі керек, ал олардың жұмыс аймағы айтарлықтай азаяды. [47] жұмыста слюда ұстағыш қолданылған, оған нанокеуекті мембрана эпоксидті желіммен бекітілген. Бұл жағдайда мембрананың жұмыс аймағы 1,767-ден 0,05 см²-ге дейін азайды, бұл диаметрі ~ 0,25 мм болатын ұстағышта жасалған тесікке сәйкес келеді.

1.7 Күріш қауызынан тазалығы жоғары аморфты кремний диоксидін SiO₂ алу

Химия өнеркәсібіне арналған балама және жаңартылатын энергия мен шикізатты іздеуде күріш өндірісінің қалдықтары [51, 52] - күріш қауызы - аморфты кремний диоксидінің тасымалдаушысы ретінде назар аударады. Сонымен қатар, күріш қауызынан кремний карбиді, фурфурол, целлюлоза, лигнин, күріш майы, кутин алуға болады.

Күріш қауызының құрамына лигнин (~ 40 % [53]), целлюлоза (~ 36 % [53]), кремний оксиді және металдар кіреді (~ 24 % [54,55]).

Күріш қауызынан жоғары тазалықтағы аморфты кремний диоксидін алу үшін шикізат одан құрамында көміртегі бар компоненттерді барынша алу үшін ұнтақтауға және химиялық өңдеуге ұшырайды [54,55]. Алынған материал оттегі бар ортада күйдіріледі.

Сұйық экстрагентті қолдана отырып, қатты материалдан (күріш қауызынан) құрамында көміртегі бар компоненттерді алу процесі қатты фазаның құрылымдық-химиялық ұйымдастырылу ерекшеліктерін ескере отырып қарастырылады.

Минералды формалар қазіргі кезде аморфты кремний диоксидінің негізгі көзі болып табылады. Таза кремнийді алудың технологиялық сызбалары шикізатты дайындауға (ұсақтауға, ұнтақтауға, байытуға) және оны басқа қоспалардан тазартуға кететін үлкен шығындармен байланысты. Минералды шикізаттардан алынған кремнийдің айырмашылығы күріш қауызынан (1-сурет)

алынған кремний диоксиді жұқа дисперсиямен және аморфты күйімен сипатталады. Кремнийдің аморфты түрі сілтіде жақсы еріп, еритін силикаттарды түзеді, ал кремний диоксиді сілтілердің әсеріне инертті; кремний диоксидінің кремнийдің кристалды формаларына қарағанда меншікті бетінің мәні жоғары, ол сорбенттер мен толтырғыштар өндірісінде жоғары бағаланады. Аморфты кремний диоксиді 800°C жоғары температурада қыздыру арқылы кристалды түрге оңай айналады, ал кері процесс үшін кристаллдарды гидрофторлы (HF) қышқылда алдын-ала еріту қажет.

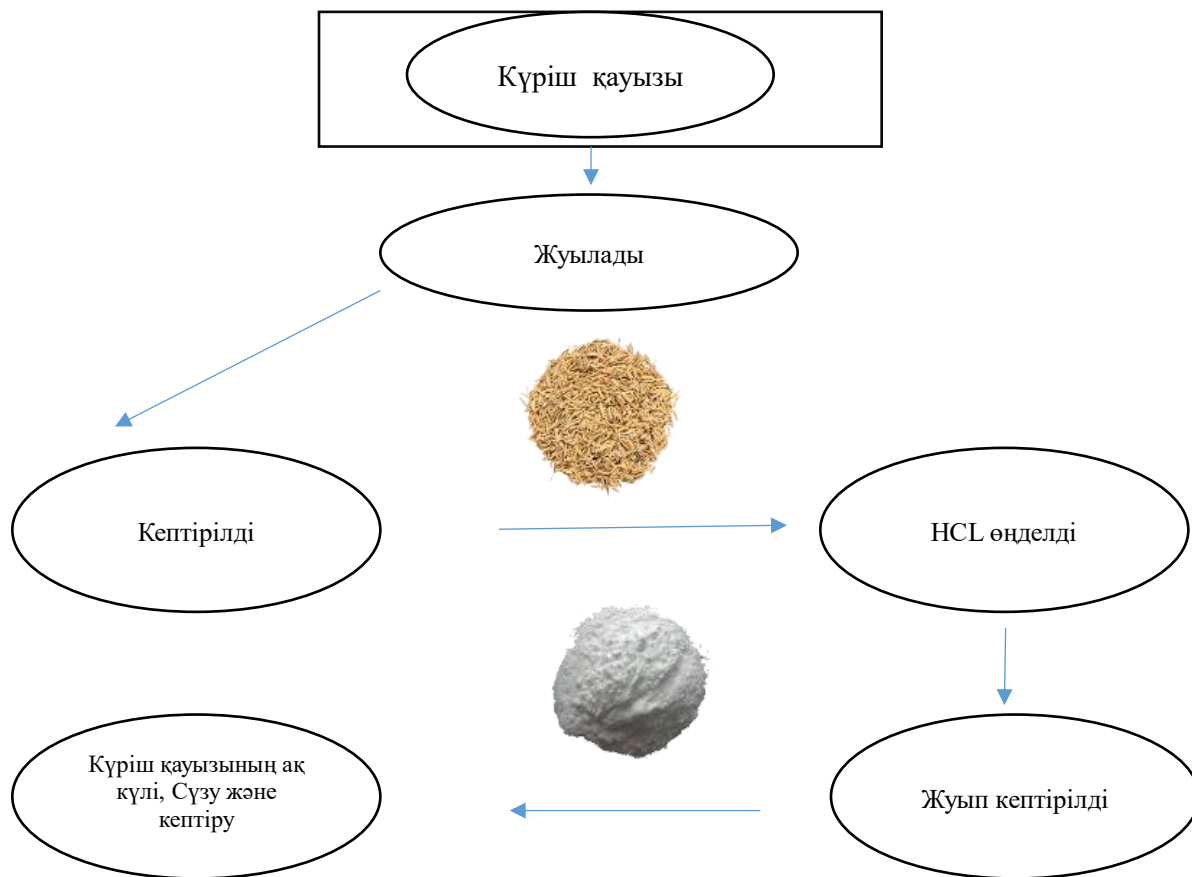
Ең алдымен күріш қауызы кран суымен бірнеше рет жуылады, содан кейін кір мен шаңды кетіру үшін ыстық дистилденген сумен жуылады. Күріш қауызын дистилденген сумен немесе минералды қышқылдың ерітіндісімен жуу өте маңызды этап болып есептеледі. Маңыздылығы күріш қауызын жуу күріш қауызынан әртүрлі механикалық қоспаларды кетіру, күріш қауызынан суда еритін заттарды бөліп алу, органикалық заттардың құрылымын бұзу және соңғы өнімдегі кремний диоксидінің құрамын жоғарылату үшін орындалады.

2 ЭКСПЕРИМЕНТТІК БӨЛІМ

Эксперименттік жұмыс диссертациялық жоба аясында Жану Проблемалары Институтында орындалды. Эксперименттің тапсырмасы – кеуекті кремнийді ала отырып, литий-ионды батареяларда анод материалы ретінде қолдану және алынған батареяның электрохимиялық нәтижелерін зерттеу болып табылды.

2.1 Синтездеу әдісі

Бұл диссертациялық жұмыста, негізгі прекурсор ретінде экономикалық тиімді және экология жағынан өте таза материал күріш қауызын қолдандық. Келесі суретте (9 Сурет) күріш қауызынан SiO_2 алу схемасы көрсетілген.



9 Сурет. Күріш қауызынан SiO_2 синтездеу схемасы

SiO_2 көзі ретінде еліміздің әр түрлі аудандарынан алынған күріш қауызын қолданамыз. Ең бірінші қауызды дистилденген суда жуып артық лас заттардан тазартылады. Одан кейін бірнеше сағатқа кептіруге қойылып ары қарай өңдеуге жіберіледі. Өңдеу екі түрлі әдіс арқылы жасалынады, HCl қосу арқылы және бұл

қышқылды қоспай тексеріледі. Алынған үлгі тағы да бір рет жуылып жақсылап кептіріледі. Ақ ұнтақты яғни силиканы сүзіп бөліп аламыз.

Ең алдымен күріш қауызы қран суымен бірнеше рет жуылады, содан кейін кір мен шаңды кетіру үшін дистилденген сумен жуылады. Күріш қауызын дистилденген сумен немесе минералды қышқылдың ерітіндісімен жуу өте маңызды бөлім болып есептеледі. Маңыздылығы күріш қауызын жуу күріш қауызынан әртүрлі механикалық қоспаларды кетіру, күріш қауызынан суда еритін заттарды бөліп алу, органикалық заттардың құрылымын бұзу және соңғы өнімдегі кремний диоксидінің құрамын жоғарылату үшін орындалады. Жуғаннан кейін күріш қауызы 4 сағатқа 120°C температурада кептіруге жіберілді. Кептірілген күріш қауызы 100 грамм өлшеніп, муфелді пешінде (11 сурет) 700, 700, 800 және 900 °C күйдірілді. Күріш қауызы бөлме температурасында муфель пешке енгізілді, қажетті температураға жеткенше қыздырылды, онда 8 сағат қалды, содан кейін салқындату үшін сыртқа шығарылды. Күріш қауызы күлінің шығымдылығы температураға байланысты ~ 15 –20 граммнан өзгереді, нәтижесінде құрамында негізгі зат 90-95% болатын ұсақ дисперсті аморфты өнім кремний диоксиді SiO_2 пайда болады (10, 12 - сурет). Алынған SiO_2 -нің меншікті беті 200-370 м², 25° C кезінде толуолда өлшенген тығыздығы 1,97-2,20 г/см³. Өнімнің түсі ашық қызғылт түстен таза аққа дейін болады.

Синтездеп алынған үлгілерді физика химиялық қасиеттерін зерттеу мақсатында Физика техникалық институтында рентген құрылымдық анализдер жасалынды. Морфологиясын зерртеу үшін СЭМ анализы пайдаланылды.

Алынған үлгілердің электрохимиялық қасиеттерін анықтау үшін гальвано статикалық тест жүргізілді. Анодты жасау үшін бірінші қоспа дайындалады. Ол үшін SiO_2 үлгісі мен (70 wt%) N-methyl pyrrolidinone (NMP) (еріткіш) араластырылады, ары қарай PVDF 15 wt% байланыстырғышпен араластырылады. Бұл қоспаны сым фольгасына арнайы құрылғымен жағылады. Бетіне үлгі жағылған фольга вакуумдық пеште 200⁰ C кептіріледі (Сурет 10). Coin-type түріндегі батареяны іші Ar газына толтырылған Glovebox жәшігіште жиналады. Сепаратор ретінде Celgard 2400 қолданылды. Жиналған батареяға гальвано статикалық тест жүргізілді.

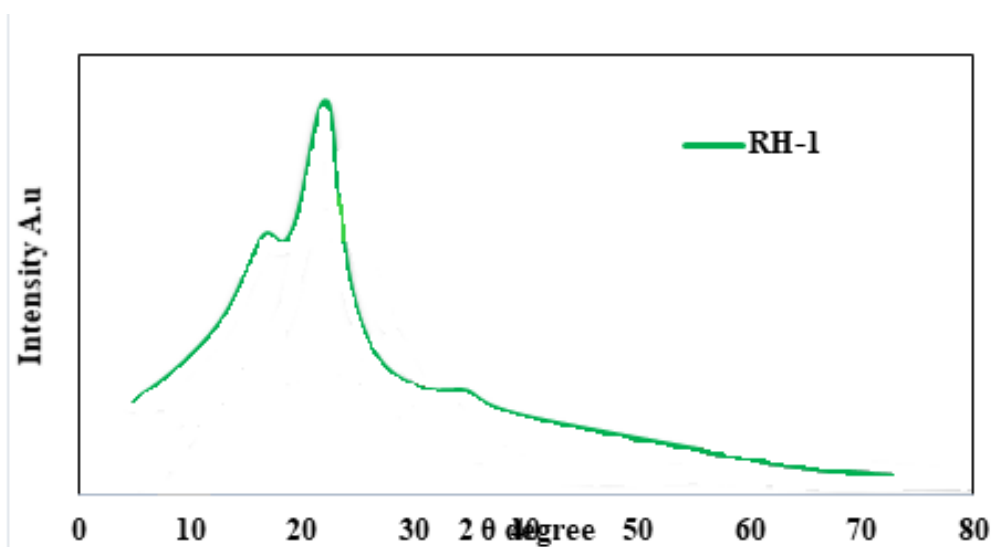


10 Сурет. Муфель пешінің және кептіру шкафының жұмыс істеу барысындағы сырт пішіні

2.2 Алынған нәтижелерді талдау

Дифрактограмма си K_{α} -сәулеленуімен ДРОН - 3 рентген аппаратында түсірілді ($\lambda = 1.54187 \text{ \AA}$). Алынған нәтижелер кремний диоксидінің аморфты құрылымы бар екендігі анықталды (11-сурет).

Күріш қауызының күлінің шығуы температураның жоғарылауымен төмендейді. Осыған байланысты, жоғары температурада күріш қауызының өндірілімі таза болады деп айтуға болады, яғни жоғары температурада қалған көміртегі толығымен жанып кетеді, бірақ сонымен бірге $700\text{--}750^{\circ}\text{C}$ температурада кремний оксиді кристалды құрылым түзе бастайды. Сонымен қатар, барлық тәжірибелер уақыты температураға байланысты күріш қауызының түсі өзгертіні анықталды.



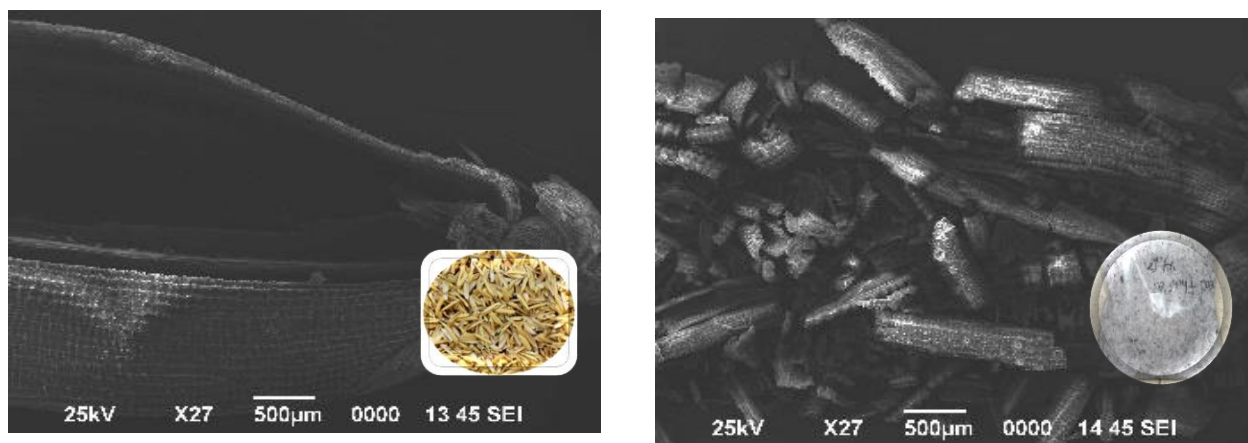
11 Сурет. Күріш қауызынан алынған таза SiO_2 дің Рентгендік талдауы

Алынған өнім JEOL JSM-6490LA маркалы сканерлейтін электронды микроскопта талданды. Бөлшектердің мөлшері 1,71-8,36 нм болатын кремний диоксидінің нанодисперсті ұнтағының жалпы көрінісі алынды.

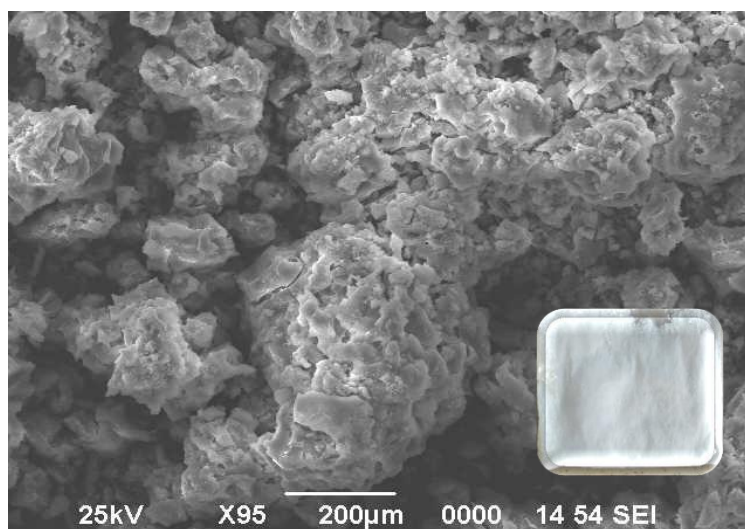
Алынған SiO₂ материалын зерттеу барасында SEM суреті бойынша күріш қауызының беті және SiO₂ морфологиясы түсірілді (Сурет 12). Күріш қауызын анод материалы ретінде қолданбас бұрын, үлгілерді әр түрлі жағдайда алдық. Сонымен қатар анализдер, күріш қауызының әр түрлі кезеңдері үшін орындалды.

Бірінші кезеңде күріш қауызын бірден жуып талдау жасағанда жазық беті толық көрінбеді (Сурет 12а). Екінші рет, жуғаннан кейін кептіріп қышқылмен өңдеген соң алынған талдауда жеке жеке құбыллар көріне бастады. Ең соңғы кезіңі дайын анод материалы ретінде қолданылатын үлгі талдауы, синтезделген SiO₂ беті нанокұрылымды екені және жеке сфера тәрізді бөлшектер бар екені көрінді (Сурет 13).

Электрондық миктроскоп көмегімен алынған микрофотографияларында, өңделмеген күріш қауызының беті кедір бұдыр және толқынды болып келді. Ал алдын ада HCl өңделген кремнезем морфологиясы (сурет 13) көрсетілген. Бұл суреттен, өңделген күріш қауызы 50-100нм бөлшектері бар аморфты наноматериалға айналғаны көрінеді. СЭМ микроскопия активтелген күріш қауызының морфологиясын анықтауға арнылған.



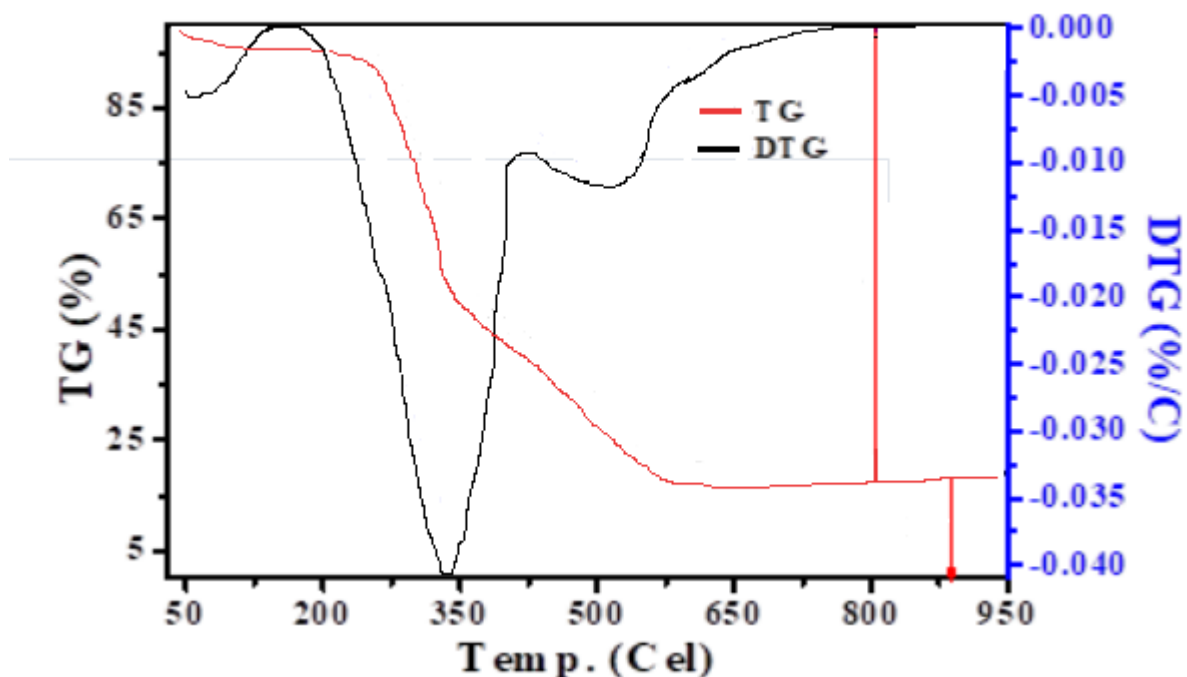
12 Сурет. - а) Күріш қауазын дистелденнен суға жуғаннан кейінгі СЭМ талдауы; б) Жуып кептіргеннен кейінгі кезеңіндегі күріш қауызы үлгісі.



13 Сурет. Күріш қауызынан алынған SiO₂ СЭМ талдауы

Күріш қауызының құрамында органикалық компоненттерінің бар жоғын ТГ және ДТГ нәтижелері арқылы анықтаймыз (14-сурет). ТГА-ДТГ анализдерін үш фазаға бөлеміз: бірінші фаза күріш қауызындағы жеңіл компоненттерінің ұшып шығу фазасы (50- 250°C), екінші фаза күріш қауызында болатын целлюлозаның шығатын температурасы (230 - 390° C), үшінші фаза лингиннің ыдырау фазасы (400-890°C).

Тіпті 650°C кейінгі TG тұрақтылығы қатты қалдықтар бар екенін көрсетеді. Ал синтездің басында 70 тен 250°C дейін массаның жоғалтуы байқалады. Екінші ДТГ 250 ден 400°C температурасында массасының бірден жоғалтуы байқалды. Ол күріш қауызындағы негізгі органикалық компонент целлюлозаның ыдырауы болып табылады. Үшінші деңгей массасының 30% жоғалтқанын байқаймыз, ол күріш қауызының негізгі тұрақты компонент лигниннің ыдырауын көрсетеді, ол біртіндеп ұшып шығатын полимер болып табылады. Қалған (~ 20%, > 650 °C) жанбайтын кремнезем болып қалады.



14 Сурет. Күріш қауызының ТГ және ДТГ нәтижелері

2.3 Синтезделген SiO₂ анод ретіне қолдану арқылы батарея жинау және оның электрохимиялық қасиеттері

Күріш қауызынан синтезделген SiO₂ негізінде анодты материалдың электрохимиялық қасиеттерін бағалауды белгілеу үшін қалта типті батареялардың зертханалық үлгісі жасалды.

Синтезделген SiO₂ әр түрлі формадғы анодты жасауға қоланылды. 3 түрлі анод қолданылды. Анод қоспасын алу үшін PVDF (Sigma-Aldrich), ацителен black және 1-метил 2-пирролидон (Sigma-Aldrich) қолданылады (15-сурет).

20% мас. / Мас. ацителен black және 12% мас. ПВДФ в N-метил-2-пирролидонда ерітіледі. Тоқ жинайтын сым фольгаға (30 мкм, d-8 м) алынған қоспа жағылады. Одан кейін 4 сағатқа 130° С температурада кептірілді. Батарея жинау үшін негізгі қондырғы аргонмен толтырылған қолғап жәшігі (Glovebox) қолдану арқылы батарея жиналады (16-сурет). Электролит ретінде 1 М LiPF₆ таңдап алынды, оның ішінде диэтилкарбонат және диметилкарбонат (EC/DEC/DMS, 1: 1:1 көлемі бойынша) бар. Себебі батарея жинау кезінде оттегі өтіп кетпеу керек. Циклдік вольтамперометрия (CV) және гальваностатикалық тест қалыпты бөлме температурасында R-40X арқылы тексерілді. Сканерлеу

жылдамдығы CV 0,1 мВ/с кернеу диапазоны 0,01В - 3,0В және 2,0В.



Күйе



поливинилиден
фторидін (PVDF)



N-метил-2 пирролидон
(NMP)



Литий фольгасы



1M LiPF₆ электролит



Мыс фольга

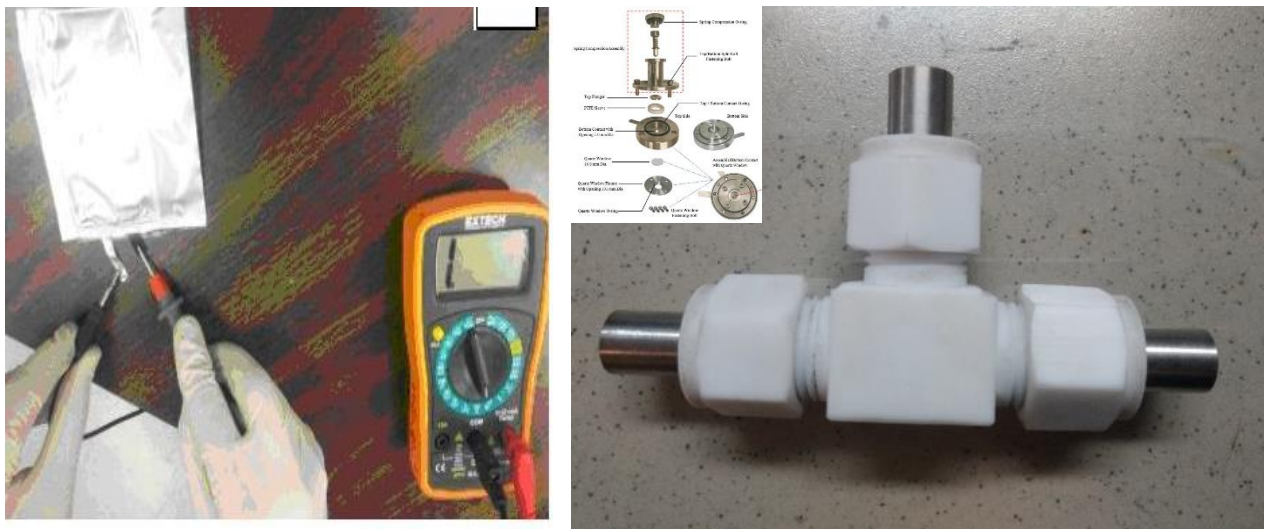
15 Сурет. Батарея жинауға қолданылған материалдар



16 Сурет. Батареяны жинау негізгі құрылғы қолғап жәшігі және осы жәшік ішінде батарея жинау процесі.

Батареяның электрохимиялық қасиеттерін тексермес бұрын бірінші контактілерін тексеріп алдық мультиметр арқылы. Сонымен қатар тиын тәрізді

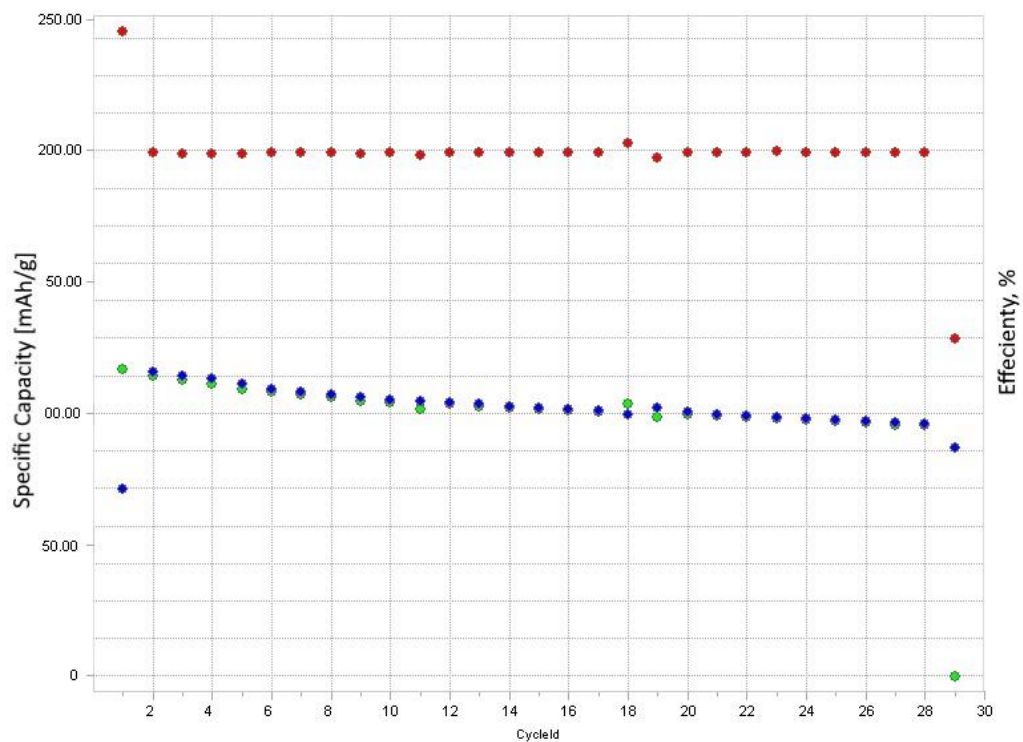
батареяда контактілер көрінбегендіктен ондай батареяны зерттеу үшін арнайы 3 электродты қондырғы Жану институтында 16 суретте көрсетілген қондырғы ойлап табылды. Гальвонастатикалық анализ бұл диссертациялық жұмыста призма тәрізді (17-сурет) батарея үшін зерртелді.



17 Сурет. Жиналған батареяның контактісін тексеру кезеңі және «тиын» тәрізді батареяның электрохимиялық сипаттамасын алу үшін құралған қондырғы

Зарядтау-разрядтау циклдары 2,7-4,2В потенциал диапазонында, 30 циклдан астам, 8 каналды аккумуляторлық анализатордың көмегімен жүзеге асырылды. Бірінші кезеңде аккумулятор кернеуі 4,2В дейін көтерілгенге дейін 150 мА /сағ тұрақты ток режимінде зарядталды. Осы кезде зарядтау режимі 4,2В тұрақты кернеуді зарядтауға көшті, ал зарядтау ток 10% дейін төмендегенше жалғасты. бастапқы мән (15 мА). Зарядталғаннан кейін аккумулятор 1 минутқа босаңсыды, содан кейін кернеу 2,7 В шекті мәнге дейін түскенге дейін 50 мА тұрақты токпен разряд қолданылды. Зарядтау-разрядтау уақытының төмендеу үрдісі цикл (18-сурет) аккумулятор сыйымдылығының да төмендейтіндігін көрсетеді, өйткені бастапқыда катодтан анодқа көбірек Li ионы өтуі мүмкін және керісінше, бірақ бірнеше циклдан кейін барлық иондар бастапқы күйіне оралмайды, демек, сыйымдылық көптеген циклдарда азаяды, бұл батареялары үшін белгілі фактор. 100% тиімділіктің шамалы ауытқулары циклдардың 30 цикл ішінде айтарлықтай тұрақтылық көрсеткендігін көрсетеді. Меншікті сыйымдылықтың бастапқы мәні 200 мАсағ/г болды, ал 30 циклдан кейін сыйымдылығы шамамен 180 мАсағ/г дейін төмендеді, бұл бастапқы қуаттың 90% -дан астамы үздіксіз заряд-разряд қатарында сақталатынын көрсетті. Бұл нәтиже күріш қауызынан синтезделген нанокұрылымды SiO₂ тұрақты құрылымға ие екендігін және теориялық сыйымдылықтың 60% -дан астамын ала алатындығын

растайды.



18 Сурет. Күріш қауызынан синтезделген SiO_2 көмегімен жасалған батареяның циклдік сипаттамасы

ҚОРЫТЫНДЫ

Жоғарыда сипатталған әдіс аморфты кремнийді жоғары кремниймен алуға болады. Алынған кремний диоксиді ағынды суларды тазарту үшін ауыр металдардың адсорбенті ретінде өнеркәсіптік мақсаттарда қолданыла алады. Күріш қауызынан алынған кремний диоксидінің наноұнтағы резеңке, майлау материалдарын қоюлатқыштар, желімдер, бояулар, хроматографиядағы адсорбенттер өндірісінде қолданылуы мүмкін. Наноұнтақтың жылу өткізгіштігі төмен екендігі белгілі, сондықтан оны жылу оқшаулағыш материалдар үшін белсенді қоспа ретінде де қолдануға болады.

Кремнийдің жоғары мөлшері қалдықты әртүрлі салаларда қолдану үшін өте қызықты ететіні айқындалды. Күріш қабығының күліндегі кремний диоксидінің қасиеттері мен құрамына термиялық және химиялық өңдеудің әсерін түсіну өте маңызды. Бұл жұмыста күріш қауызын термиялық өңдеу тәжірибесі, температураның алынған кремний диоксидінің қасиеттеріне әсері сипатталды және анализ жасалынды. Термиялық және химиялық өңдеу күріш қабығынан алынған күлдің қасиеттеріне әсер етеді, мысалы, кремнийдің кристалдану дәрежесі және күл морфологиясына.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 "EIA - International Energy Outlook 2008-World Energy Demand and Economic Outlook." Energy Information Administration - EIA - Official Energy Statistics from the U.S. Government. June 2008. 08 Apr. 2009 .
- 2 Chunhai Jiang, Eiji Hosono and Haoshen Zhou —Nanomaterials for lithium ion batteries|| Nano Today, 1 (4), P 28-33, 2006.
- 3 Goojin Jeong, Young-Ugk Kim, Hansu Kim, —Prospective materials and applications for Li secondary batteries||, Energy Environ. Sci., 2011, 4, 1986-2002
- 4 J.M. Tarascon, M. Armand, —Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries||, Nature 414, p359 (2001).
- 5 G.M. Ehrlich, in David Linden (Ed.), Handbook of Batteries, 3rd ed., McGraw Hill, 2002.
- 6 Rui Huang, Jing Zhu, —Silicon nanowire array films as advanced anode materials for lithium-ion batteries,|| Materials Chemistry and Physics Volume 121, Issue 3, P 519- 522,2010.
- 7 M Stanley Whittingham, —Electrochemical energy storage and intercalation chemistry||, Science 192, 1226 (1976).
- 8 A. Manthiram, —Materials Challenges and Opportunities of Lithium-ion Batteries,|| Journal of Physical Chemistry Letters, 2, 176-184 (2011).
- 9 Gholam-Abbas Nazri, Gianfranco Pistoia,Lithium-ion batteries science and technologies, Springer,2003.
- 10 Andrzej Lewandowski, Agnieszka Swiderska-Mocek, —Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries—An overview of electrochemical studies||, Journal of Power Sources, 194, 601–609, (2009).
- 11 Ying Wang, Guozhong Cao, —Developments in Nanostructured Cathode Materials for High-Performance Lithium-Ion Batteries||, Advanced Materials,Vol 20, 2251– 2269, (2008).
- 12 M. Stanley Whittingham, —Lithium Batteries and Cathode Materials||, Chem. Rev., 104, 4271-4301, (2004).
- 13 Hong Li, Zhaoxiang Wang, Liquan Chen, —Research on Advanced Materials for Li ion Batteries||, Adv. Mater., Vol 21, 4593–4607 (2009).
- 14Lithium-ion battery||, [Http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium-ion_battery#cite_note13](http://en.wikipedia.org/wiki/Lithium-ion_battery#cite_note13)
- 15 Wei-Jun Zhang, || A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries||, Journal of Power Sources 196, 13–24, (2011).
- 16 Yoshio, M.; Tsumura, T.; Dimov, N. —Electrochemical behaviors of silicon based anode material||, J. Power Sources. v. 146 , p. 10. 2005.
- 17 Jun Liu, Guozhong Cao, Zhenguo Yang, —Oriented Nanostructures for Energy Conversion and Storage||, ChemSusChem, 1,676-697,(2008)
- 18 B. A. Boukamp, G.C. Lesh and R. A. Huggins, —All-Solid Lithium Electrodes with Mixed-Conductor Matrix||, J. Electrochem. Soc. 128, 725 (1981).

19 V.L. Chevrier, J.W. Zwanzigerb, J.R. Dahna, —First principles study of Li–Si crystalline phases Charge transfer, electronic, Journal of Alloys and Compounds 496, 25–36, (2010)

20 Martin Winter, J.O. Besenhard, —Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites, Electrochimica Acta, 45,31-50, (1999)

21 Uday Kasavajjula, Chunsheng Wang a, A. John Appleby, || Nano- and bulk-siliconbased insertion anodes for lithium-ion secondary cells || Journal of Power Sources 163, 1003–1039 (2007) .

22 Arun Patil, Vaishali Patil, Dong Wook Shin, —Issue and challenges facing rechargeable thin film lithium batteries, Materials Research Bulletin, 43 1913–1942, (2008).

23 Yu-Guo Guo, Jin-Song Hu, and Li-Jun Wan, —Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Conversion and Storage Devices, Adv. Mater., 20, 2878–2887, (2008).

24 A. Manthiram, A. Vadivel Murugan, A. Sarkar, —Nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage and conversion, Energy Environ. Sci., 1, 621– 638, (2008).

25 CANDACE K. CHAN, HAILIN PENG, GAO LIU, KEVIN McILWRATH, XIAO FENG ZHANG, ROBERT A. HUGGINS AND YI CUI, "High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires," Nature Nanotechnology 3, 31 - 35 (2008) .

26 Kurt Petersen, —Silicon as a mechanical material, Proceedings of the IEEE, Vol. 70. No. 5, pp. 420-457, (1982).

27 http://en.wikipedia.org/wiki/Silicon#cite_note-3

28 Kittel C. Introduction to solid state physics (8th edition). New York: Wiley; 2004.

29 A. Uhler, —Electrolytic shaping of germanium and silicon, Bell Syst. Tech. J. 35, pp. 333–347, (1956).

30 J.-H. Kwon, S.-H. Lee and B.-K. Ju, —Thin film silicon substrate formation using electrochemical anodic etching method, Surface Engineering, VOL 25, (2009).

31 H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse, —Formation and application of porous silicon, Materials Science and Engineering R 39, 93–141, (2002).

32 Ralf B. Wehrspohn. in P.J. French and H. Ohji (Ed), Ordered Porous Nanostructures and Applications, Springer, 2005.

33 Setzu S., Letant S., Solsona P., Romestain R., Vial J.C. Microcavity Effect on Dye Impregnated Porous Silicon Samples // Lumin J. -1999. – Vol. 80. – P. 59-63.

34 R. L. Smith, S. D. Collins, —Porous silicon formation mechanisms, J. Appl. Phys. 71 (8), (1992).

35 В.В. Старков. Получение, свойства и применение пористого кремния / В.В. Старков // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2009. – №. 4. – С.13-21.

36 The electronic properties of graphene / A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R.

Peres, K.S. Novoselov и др. // *Reviews of Modern Physics*. – 2009. – V. 81. – №. 1. – P. 109-162.

37 L. Oakes. Surface engineered porous silicon for stable, high performance electrochemical supercapacitors / L. Oakes, A. Westover, J.W. Mares, S. Chatterjee et al. // *Scientific Reports*. – 2013. – P. 03020-1-7.

38 M. Ge. Review of porous silicon preparation and its application for lithiumion battery anodes / M. Ge, X. Fang, J. Rong, C. Zhou // *Nanotechnology*. – 2013. – V. 24. – P. 422001-1-10.

39 A. Angelescu. Porous Silicon Matrix for Applications in Biology / A. Angelescu, I. Kleps, M. Mihaela, M. Simion et al. // *Reviews on Advanced Materials Science*. – 2003. – V. 5. – P. 440-449.

40 J. Salonen. Mesoporous Silicon in Drug Delivery Applications / J. Salonen, A.M. Kaukonen, J. Hirvonen, V.-P. Lehto // *Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 2008. – V. 97. – №. 2. – P. 632-653.

41 C. Chiappini. Biodegradable Porous Silicon Barcode Nanowires with Defined Geometry / C. Chiappini, X. Liu, J.R. Fakhoury, M. Ferrari // *Advanced Functional Materials*. – 2010. – V. 20. – P. 2231-2239.

42 S.D. Alvarez. Biomaterials The compatibility of hepatocytes with chemically modified porous silicon with reference to in vitro biosensors / S.D. Alvarez, A.M. Derfus, M.P. Schwartz, S.N. Bhatia et al. // *Biomaterials*. – 2009. – V. 30. – P. 26-34.

43 M. Kilpelainen. In vivo delivery of a peptide, ghrelin antagonist, with mesoporous silicon microparticles / M. Kilpelainen, J. Riikonen, M.A. Vlasova, A. Huotari et al. // *Journal of Controlled Release*. – 2009. – V. 137. – P. 166-170.

44 S.P. Low, K.A. Williams, L.T. Canham, N.H. Voelcker. Evaluation of mammalian cell adhesion on surface-modified porous silicon / S.P. Low, K.A. Williams, L.T. Canham, N.H. Voelcker // *Biomaterials*. – 2006. – V. 27. – P. 4538-4546.
57. T. Laaksonen. Failure of MTT as a Toxicity Testing Agent for Mesoporous Silicon Microparticles / T. Laaksonen, H. Santos, H. Vihola, J. Salonen et al. // *Chemical Research in Toxicology*. – 2007. – V. 20. – P. 1913-1918.

45 D. Clement. Highly explosive nanosilicon-based composite materials / D. Clement, J. Diener, E. Gross, N. Kunzner et al. // *Physica Status Solidi (A)*. – 2005. – V. 202. – №. 8. – P. 1357-1364.

46 L. Velleman. Fabrication of self-supporting porous silicon membranes and tuning transport properties by surface functionalization / L. Velleman, C.J. Shearer, A.V. Ellis, D. Losic et al. // *Nanoscale*. – 2010. – V. 2. – P. 1756-1761.

47 V.V. Aristov. Short-focus silicon parabolic lenses for hard X-rays / V.V. Aristov, V.V. Starkov, L.G. Shabel'nikov, S.M. Kuznetsov et al. // *Optics Communications*. – 1999. – V. 161. – P. 203-208.

48 В.В. Старков. Кремниевые пористые фольги / В.В. Старков, И. Конли, Х. Престинг, У. Кениг и др. // *Микросистемная техника*. – 2002. – №. 2. – С. 34-38.

49 D. Bellet. Nanoindentation investigation of the Young's modulus of porous

silicon / D. Bellet, P. Lamagnere, A. Vincent, Y. Brechet // Journal of Applied Physics. – 1996. – V. 80. – №. 7. – P. 3772-3776.

50 Kasavajjula U, Wang C, Appleby AJ. Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. J Power Sources 2007, 163(Copyright (C) 2012 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): 1003-1039.

51 Дроздник И. Д. Анализ технологических свойств и сырьевой базы альтернативного топлива Украины / И. Д. Дроздник, Н. И. Борискина, Я. С. Балаева // Углекимический журнал. - 2015. - № 1-2. - С. 12 - 16.

52 Гордиенко М. А. О выходе продуктов газификации твердого углеродсодержащего сырья / М. А. Гордиенко // Углекимический журнал. - 2015. - № 1-2. - С. 21 - 25.

53 Никитин В. М. Химия древесины и целлюлозы / В. М. Никитин, А. В. Оболенская, В. П. Щеголев. - М: Лесная промышленность. - 1964. - 368 с.

54 Гриднева Т. В. Исследование процессов экстракции лигнина из рисовой шелухи спиртовым экстрагентом / [Т. В Гриднева, П. И. Сорока, О. А. Тертышный и др.] // Вопросы химии и химической технологии. - 2007. - № 6. - С. 212 - 214.

55 Сорока П. И. Исследование процессов подготовки рисовой шелухи для получения диоксида кремния / [П. И.Сорока, О. А. Тертышный, Т. В. Гриднева, П. В. Рябик] // Наукові праці ОНАХТ. - 2008. - № 32. - С. 139 - 143.

56 Collins R.T., Fauchet P.M., Tischler M.A. Porous silicon: From luminescence to LEDs // Phys. Today. 1997. Vol. 50. P. 24–31.

57 Canham L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // Appl. Phys. Lett. 1991. Vol. 57. P. 1046–1048.

58 Properties of Porous Silicon / Ed. L. Canham. DERA: Malvern, UK, 1997. 405 p.