Синтез нанодисперсного порошка кремния для получения композитных анодных материалов

Д. В. Онищенко, А. А. Попович, В. Г. Курявый, А. К. Цветников

Методом механохимии, получен нанодисперсный порошок кремния с размером частиц от 0,009 – 0,1 мкм и высокими текстурными характеристиками, необходимыми для получения энергоемких композитных анодов.

Введение

В последнее время для стабилизации морфологической структуры, увеличения удельной емкости, циклируемости, технологических свойств в промышленное производство внедряют композиционные электроды [1 – 6].

Отличительной особенностью композиционного электрода является то, что один или несколько компонентов (фаз) композита взаимодействуют с литием, образуя с ним сплавы, тогда как другие компоненты (фазы) являются менее активными и выполняют функцию матрицы. Матрица сдерживает объемное расширение образующегося литиевого сплава и обеспечивает высокую механическую прочность электрода. Радикальным условием проявления композитом высоких электрических характеристик является высокодисперсное состояние активной фазы [6].

Цель данной работы — получение нанодисперсного порошка кремния магнетермическим восстановлением SiO_2 в условиях механоактивации, для создания анодных композиционных материалов системы: углерод – кремний, где углерод выступает в роли матрицы, а кремний в роли наполнителя (активной фазы), так как из литературных данных известно, что композиционные электроды обладают более стабильной морфологической структурой, высокой удельной емкостью, хорошей циклируемостью, технологическими свойствами и механической прочностью электродов [6].

Методика эксперимента

Эксперимент по восстановлению SiO_2 магнием осуществляли на энергонапряженной вибромельнице конструкции Дальневосточного государственного технического университета (ДВГТУ) [7] в лаборатории “Синтеза неорганических материалов”.

Отличительной особенностью этой установки от других измельчительных аппаратов является то, что ее конструкция позволяет оказывать значительное ударное воздействие на обрабатываемый материал. Амплитуда колебаний механореактора, в котором проводили восстановление диоксида кремния, имеет постоянную величину 90 мм, что связано с конструктивной особенностью данной мельницы. Благодаря наличию тиристорного блока управления, предусмотрена возможность изменения частоты колебаний в диапазоне от 8 до 20 Гц. Принципиальная схема установки показана на рис.1.

Размалывающие тела в вибромельнице — шары из стали ШХ15 диаметром 15 мм. Механореактор представляет собой герметичный контейнер, внутренний диаметр которого равен 50 мм, а высота 125 мм. В случае необходимости через реактор можно пропускать газы или измерять давление внутри реактора в ходе механической активации. В качестве исходных компонентов были использованы: SiO_2 в количестве 10 г и магний — 8 г. Весовое количество компонентов рассчитывали в соответствии со стехиометрией химической реакции восстановления диоксида кремния магнием: $SiO_2 + 2\,Mg = Si + 2\,MgO$.

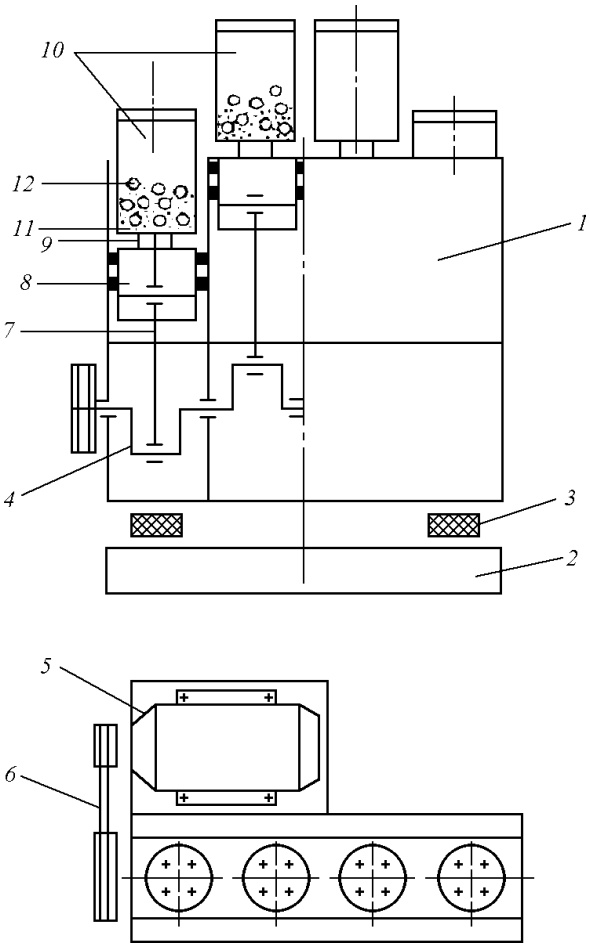


Рис. 1. Принципиальная схема энергонапряженной вибромельницы: *1* — корпус; *2* — станина; *3* — виброподушки; *4* — коленчатый вал; *5* — электродвигатель; *6* — ременная передача; *7* — шатун; *8* — ползун; *9* — крепление механореактора; *10* — механореактор; *11* — обрабатываемый порошок; *12* — размольные шары.

При выполнении эксперимента использовали следующий режим: частота колебаний механореактора — 12 Гц и амплитуда 90 мм, соответственно, атмосфера — воздух, интенсивность (отношение массы исходных материалов к массе размалывающих шаров) 1:20; степень заполнения механореактора стальными шарами ~30% от его объема, масса шаров — 360 г. Длительность размола составляла 40 мин.

Полученный порошок извлекали из реактора и помещали в стеклянную колбу, затем небольшими порциями добавляли раствор HCl для удаления MgO и других примесей. Полученная смесь отстаивалась до полного осаждения частиц кремния, после чего раствор удалялся с помощью шприца. Промывание соляной кислотой повторяли 4 раза. Далее 4 раза промывали дистиллированной водой и 3 раза ацетоном (ЧДА). Полученный продукт в виде густой пасты сушили под тягой до полного удаления ацетона. Окончательно высушенный порошок разбивали ультразвуком (для предотвращения комкообразования) и хранили в герметичной стеклянной емкости (бюксе) во избежание окисления порошка.

Материалы и методы исследований

Для получения нанодисперсного кремния использовали: SiO_2 с удельной поверхностью 245 м^2/г, с размером частиц около 1,1 мкм, магний марки МГ-90 в виде мелкой стружки, для отмывания от примесей использовали растор HCl 10%, ацетон ЧДА (ГОСТ 2603-79), дистиллированную воду.

Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в Cu K_α-излучении по стандартной методике. Идентификация соединений, входящих в состав исследуемых образцов, выполнена в автоматическом режиме поиска EVA с использованием банка данных PDF-2.

Элементный состав и морфологию полученного нанодисперстного порошка исследовали при помощи микрозондового рентгеноспектрального анализатора SUPERPROBE JXA-8100 фирмы JEOL (Япония).

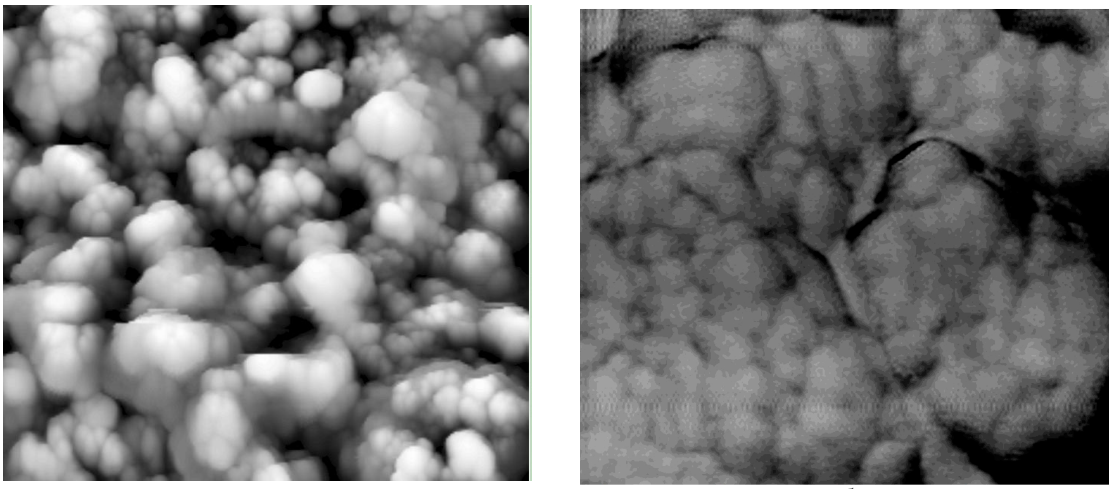
Строение порошка при больших увеличениях исследовали на атомно-силовом микроскопе SOLVER–PRO (NT-MDT,Россия). Для лучшего разрешения формы наночастиц на площадях менее 1 × 1 мкм записывали изображения в фазовом представлении.

Исследование удельной поверхности проводили на анализаторе удельной поверхности серии Сорбтометр – М, ЗАО “КАТАКОН”, (Россия, г. Новосибирск), значение удельной поверхности устанавливали по термодесорбции азота.

Результаты и обсуждения

Методом механохимического восстановления был получен порошок кремния. Порошок исследовали на атомно-силовом микроскопе SOLVER-PRO, при этом было установлено, что данный порошок нанодисперсный, с размером частиц от 0,009 до 0,1 мкм, глобулярной и округленной формы, где превалирующее число частиц (около 80%) находится в интервале от 0,009 – 0,083 мкм (рис. 2).

Форма частиц кремния связана, по-видимому, с получением его в момент восстановления в расплавленном состоянии и последующим быстрым



а *б*

Рис. 2. Изображение нанодисперсного кремния, полученного методом механосинтеза, *а* — амплитудное представление, *б* — фазовое представление. Атомно-силовой микроскоп SOLVER-PRO, размер изображения: *а* — 2 × 2 мкм, *б* — 0,4 × 0,4 мкм.

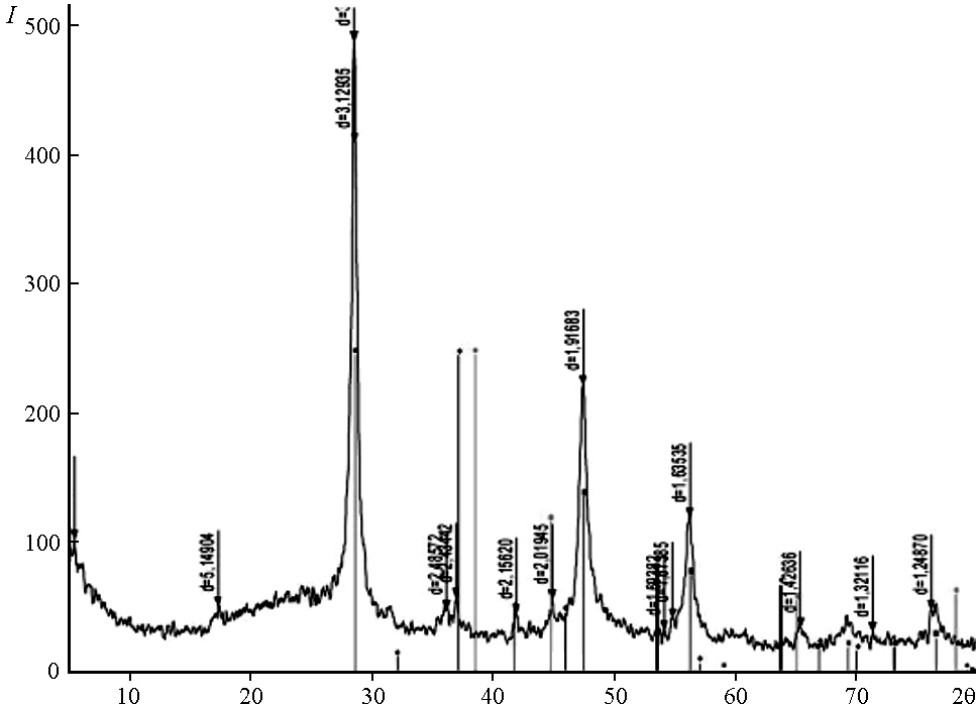


Рис. 3. Рентгенограмма нанодисперсного кремния, выполненная на дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в Cu K_α-излучении

охлаждением. Если бы при размоле происходило измельчение твердого кремния, частицы бы имели осколочную форму. Методом рентгенофазового анализа показано (рис.3), что полученный нанодисперсный порошок кремния имеет преимущественно кристаллическую структуру с незначительным содержанием аморфной фазы. Вероятно, что рентгеноаморфность связана с нанометрическими размерами частиц. Значительная степень кристалличности продукта также говорит о получении

Таблица 1

Атомно-абсорбционный анализ нанодисперсного кремния, содержание элементов в %

Si	Cr	Fe	Mg	Mn	Zn	Cu
95,79	0,2	2,57	1,09	0,15	0,08	0,03

кремния в виде расплава, так как твердофазные методы дают преимущественно аморфный продукт.

Методом качественного спектрального анализа было показано, что полученный нанодисперсный порошок кремния имеет включения различных металлов: хрома, железа, алюминия, титана, никеля, кобальта, цинка. Атомно-абсорбционным анализом установлено (табл. 1), что в полученном нанодисперсном порошке содержится 95,79% чистого кремния, а также имеются примеси железа около 2,6%, хрома 0,2%, марганца 1,09%, цинка 0,08% и меди 0,03%. Наиболее вероятным источником Zn, Cu, Mn является исходный магний. Fe и Cr могли попасть в продукт в результате износа материала реактора и размольных шаров.

Исследование удельной поверхности порошка и структуры поверхности частиц (табл. 2) позволяет говорить о том, что полученный нанодисперсный порошок кремния имеет высокие текстурные характеристики и может быть эффективным модификатором (активной фазой) при создании анодных композиционных материалов. Кроме того, можно предполагать значительные сорбционные и каталитические свойства продукта, исследование которых представляет интерес для дальнейшей работы.

Таблица 2

Удельная поверхность нанодисперсного кремния, полученного методом магнетермического восстановления

Этапы измерений	1	2
Анализируемое вещество	Si без подготовки	Si 200 °C 30 мин
Навеска, г	0,0827	0,0827
Удельная площадь поверхности, $м^2/г$	243,845	475,005
Одноточечный метод БЭТ		
$C_{БЭТ}$	54,528	104,024
По сравнительному методу Грэга – Синга	303,245	539,791
Удельный объем пор по предельному заполнению, $см^3/г$	0,130	0,234
Объем микропор, нм	–0,018	0,017
Средний размер пор, нм 4V/A	2,132	1,971

Выводы

1. Методом магнетермического восстановления SiO_2 в условиях механоактивации получен нанодисперсный порошок кремния с размером частиц от 0,009 – 0,1 мкм и высокими текстурными характеристиками.

2. Методами атомно-адсорбционного и рентгенофазового анализов установлено содержание чистого кремния (95,79%) и имеющихся примесей. Показано, что полученная структура — преимущественно кристаллическая.

3. Результаты проведенной работы позволяют получать нанодисперсный кремний с размером частиц, необходимым для получения энергоемких композиционных анодных материалов.

4. Установлено влияние параметров механической активации (интенсивность, продолжительность, размер реактора, диаметр шаров) на процесс получения нанодисперсного кремния при восстановлении диоксида кремния магнием.

Литература

1. Кедринский И.А., Яковлев В.Г. Литий-ионные аккумуляторы. Красноярск, Платина, 2002, с. 150 – 278.
2. Huggins R.A. J. Power Sources, 1989, v. 26, p. 109.
3. Jung Hunjoon, Park Min, Yoon Yeo-Geon, Kim Gi-Bum, Joo Seung-Ki. J.Power Souces, 2003, v. 115, p. 346.
4. Churikov A.V., Nimon E.S., L'vov A.L. J. Electrochim. Acta, 1997, v. 42, p. 179.
5. Zaghib J.K., Tatsumi K., Abe H., Ohsaki T., Sawada Yo., Higuchi Sh. J. Power Sources, 1995, v. 54, p. 72.
6. Фиалков А. С. Углерод: межслоевые соединения и композиты на его основе. Аспект Пресс, Москва, 1997, с. 422 – 427.
7. Попович А.А. Механохимический синтез тугоплавких соединений: Монография. Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2003, с. 201.

Онищенко Дмитрий Владимирович *— Дальневосточный государственный технический университет (ДВГТУ), заведующий лабораторией. Специалист в области материаловедения, порошковой металлургии и композиционных материалов.*

Попович Анатолий Анатольевич *— Институт механики автоматики и передовых технологий, доктор технических наук, профессор, директор, заведующий кафедрой ДВГТУ. Специалист в области материаловедения, порошковой металлургии и композиционных материалов (химия и физика тугоплавких соединений).*

Курявый Валерий Георгиевич *— Институт химии ДВО РАН, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области физических методов исследования.*

Цветников Александр Константинович *— Институт химии ДВО РАН, кандидат химических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области физической химии.*