

ПЛАЗМЕННЫЙ СИНТЕЗ КРЕМНИЕВО-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ АНОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Е.А. Невар, М.И. Неделько, Н.А. Босак, Н.В. Тарасенко
*Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,
пр. Независимости 68-2, Минск 220072, Беларусь*
*a.nevar@ifanbel.bas-net.by, m.nedelko@ifanbel.bas-net.by,
n.bosak@ifanbel.bas-net.by, n.tarasenko@ifanbel.bas-net.by*

В работе предложен двухстадийный способ формирования композитного кремний-углеродного материала для анодов Li-ионных аккумуляторов. Наночастицы кремния и углерода получены при электрическом разряде в дистиллированной воде, затем смесь полученных коллоидных растворов модифицировали с помощью плазмы тлеющего разряда при атмосферном давлении в контакте с жидким электродом. В процессе модификации формирующиеся наноструктуры осаждали на предварительно структурированную кремниевую подложку.

Ключевые слова: аноды для Li-ионных аккумуляторов; композит кремний-углерод; электрический разряд в жидкости; тлеющий разряд при атмосферном давлении в контакте с жидким электродом.

PLASMA ASSISTED FABRICATION OF SILICON-CARBON COMPOSITES FOR ANODES OF LITHIUM-ION BATTERIES

A.A. Nevar, M.I. Nedelko, N.A. Bosak, N.V. Tarasenko
*B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,
68-2 Nezavisimosti Ave., 220012 Minsk, Belarus*
*a.nevar@ifanbel.bas-net.by, m.nedelko@ifanbel.bas-net.by,
n.bosak@ifanbel.bas-net.by, n.tarasenko@ifanbel.bas-net.by*

The paper proposes a two-stage method for the formation of a composite silicon-carbon material for the anodes of Li-ion batteries. Silicon and carbon nanoparticles were prepared during an electric discharge in distilled water, then a mixture of the resulting colloidal solutions were modified using a glow discharge plasma at atmospheric pressure in contact with a liquid electrode. In the course of modification, the nanostructures formed were deposited onto a preliminarily structured silicon substrate.

Keywords: anodes for Li-ion batteries; silicon-carbon composite; electric discharge in a liquid; glow discharge at atmospheric pressure in contact with a liquid electrode.

Введение

В настоящее время в литий-ионных аккумуляторах в качестве анода активно используются углеродсодержащие материалы. Графитовые аноды имеют теоретическую емкость 372 мАч/г и могут образовывать интеркаляционные соединения LiC_6 [1]. Разработка нового поколения литий-ионных аккумуляторов требует новых анодных материалов с высокой емкостью. Наиболее привлекательным по теоретическим оценкам (емкость около 4200 мАч/г) является кремний. Однако практическое применение кремниевых анодов

затруднено из-за значительного объемного расширения (~ 400%), которое вызывает разрушение кремниевой микроструктуры, кристаллической фазы и границы раздела [2] во время многократного литирования/делитирования, что в совокупности приводит к нестабильности работы полученных электродных материалов. Характеристики кремниевых анодов могут быть значительно улучшены за счет изготовления наноструктурированного электрода состоящего из углерода и кремния. Такие композиты Si-C могут показать повышенную удельную емкость по сравнению с

чистым графитом и улучшенную циклируемость по сравнению с электродами из чистого кремния.

Формирование кремниево-углеродных композиционных смесей может осуществляться при карботермическом синтезе, путем высокоэнергетического измельчения в шаровой мельнице, а также другими физическими или химическими методами.

В данной работе композитный анодный материал Si/C синтезировали путем формирования наночастиц кремния и углерода при электрическом разряде в дистиллированной воде, а затем смесь полученных коллоидных растворов модифицировали с помощью плазмы тлеющего разряда при атмосферном давлении в контакте с жидким электродом.

Методика эксперимента

Коллоидные растворы наночастиц кремния и углерода были получены при электрическом разряде в дистиллированной воде (подробно электроразрядный метод синтеза описан в работах [3, 4]). Затем исходные коллоидные растворы кремневых и углеродных частиц, смешанные в пропорции 1:1, модифицировали плазмой тлеющего разряда при атмосферном давлении в контакте со смешанным раствором. Схема экспериментальной установки для плазменной модификации наночастиц кремния и углерода и их осаждения на кремниевую подложку представлена на рис. 1.

Металлический электрод представлял собой капилляр из нержавеющей стали (далее игла), через который подавался аргон со скоростью потока ~ 20 мл/мин. В качестве «жидкого электрода» выступала смесь коллоидных растворов наночастиц кремния и углерода с погруженным в него графитовым электродом. Разряд запитывался от стабилизированного источника постоянного тока с максимальным напряжением 3,6 кВ. Схема подключения позволяла путем переключения ключа менять полярность электродов. Ток разряда варьировался в ходе экспериментов от 2.5 до 4.5

мА. При увеличении напряжения источника питания происходил пробой разрядного промежутка между поверхностью раствора и торцом электрода и зажигался тлеющий разряд. Время обработки раствора составляло 60 минут. Для обработки использовали два режима: режим 1 – жидкость – анод, игла – катод, режим 2 – жидкость – катод, игла – анод.

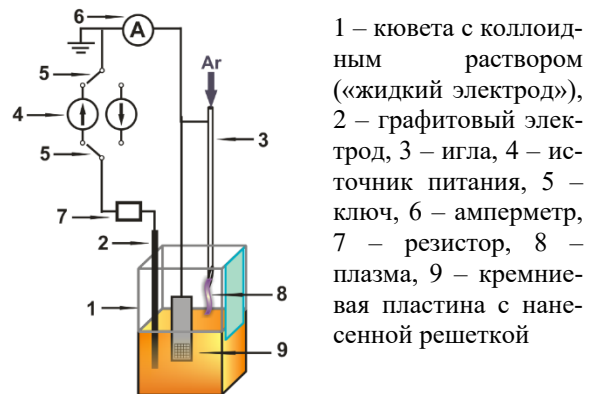


Рис. 1. Схема установки для плазменной модификации наночастиц кремния и углерода и их осаждения на кремниевую подложку

Также в процессе модификации была осуществлена попытка осаждения наноструктур на предварительно структурированную кремниевую подложку. Для этого параллельно к металлическому электроду (игле) для осаждения наночастиц из раствора подсоединяли кремниевую пластину. Поверхность кремния была предварительно структурирована путем нанесения сетки 2.5 мм x 2.5 мм с размером ячейки 50 мкм с помощью волоконного иттербиевого лазера (длина волны 1060 нм) с частотой повторения лазерных импульсов, регулируемой в диапазоне 20-100 кГц.

Анализ внутренней структуры наночастиц проводили методами спектроскопии комбинационного рассеяния. Спектры комбинационного рассеяния регистрировались на КР-спектрометре Spectra Pro 500i, работающего на длине волны 532 нм (Nd-YAG-лазер, мощность 30 мВт) в конфигурации обратного рассеяния со спектральным разрешением около 1 см⁻¹.

Морфологию и состав полученных материалов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа SUPRA

55WDS (Carl Zeiss, Германия), оснащенного EDX приставкой.

Результаты и их обсуждение

В спектрах комбинационного рассеяния исходных наночастиц (рис. 2) присутствуют пики, соответствующие кристаллическому кремнию (517 см^{-1}) [5] и полосы D и G углерода [6]. При смешивании коллоидов наблюдается исчезновение пика кремния вблизи 517 см^{-1} и появление пиков вблизи 265 , 313 и 620 см^{-1} . В работе [7] при изучении изменений в локальной кристаллической структуре в тонких пленках гидrogenизированного аморфного кремния a-Si:H также наблюдались пики вблизи 313 и 620 см^{-1} соответствующие полосе изучения продольной акустической моды (LA) и ее второго порядка, соответственно. Пик вблизи 265 см^{-1} , согласно [8], может относиться к SiO_2 .

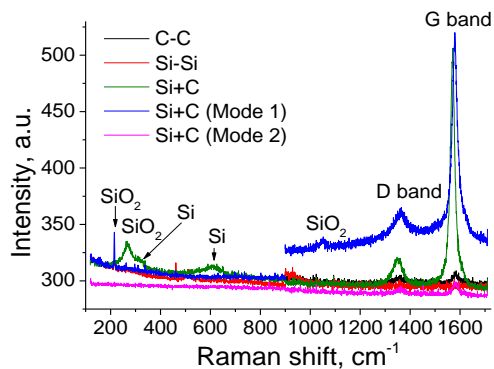


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния осажденных из коллоидного раствора наночастиц углерода, кремния и смеси их коллоидов до и после воздействия плазмы тлеющего разряда

После воздействия плазмы тлеющего разряда на смесь коллоидов вне зависимости от полярности электродов пики, соответствующие кристаллическому кремнию исчезают (рис. 2). Наблюдаются наиболее выражено D и G полосы углерода. В случае, когда рабочая жидкость является анодом (режим 1), в спектрах присутствуют пики, соответствующие SiO_2 .

Результаты СЭМ показали, что синтезированные при электрическом разряде в дистиллированной воде наночастицы углерода (рис. 3а), представляли собой близко

расположенные структуры без определенной формы, их размеры варьировались от десятков нм до нескольких микрон. В образце с кремниевыми частицами присутствовали главным образом отдельные полумикронные частицы, также наблюдались сферические структуры с развитой поверхностью, размер которых достигает 8 мкм (рис. 3б).

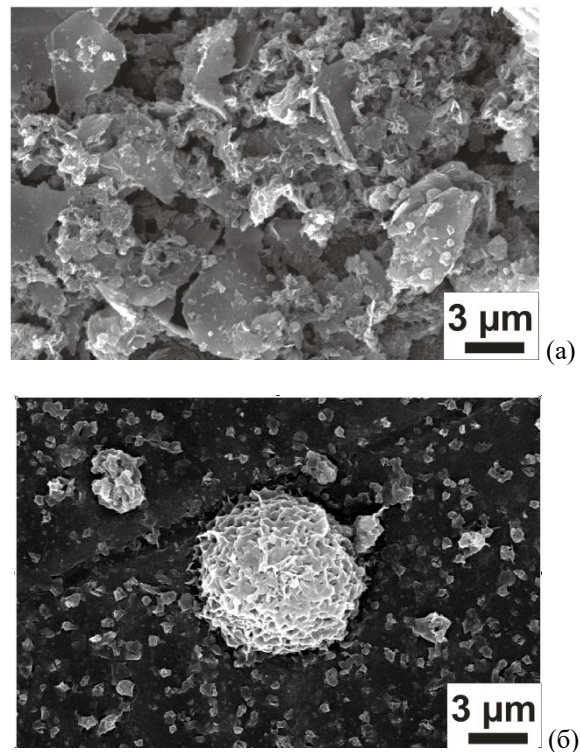


Рис. 3. СЭМ-изображения наночастиц углерода (а) и кремния (б), синтезированных при электрическом разряде в воде

Предварительно структурированная кремниевая подложка, на которую в процессе плазменной модификации осаждали композит, при малом увеличении представляет собой периодические структуры на поверхности кремния, при большом увеличении обнаруживается, что измененная поверхность содержит дефекты, неровности, небольшие плоские участки, окруженные трещинами.

Использование кремниевой подложки в качестве катода (режим 1) приводит к формированию кремниевых агрегатов, состоящих из мелких частиц на трещинах кремния, образовавшихся в результате лазерной обработки поверхности (рис. 4). Стоит

отметить, что на немодифицированной поверхности кремния образования подобных структур не наблюдалось.

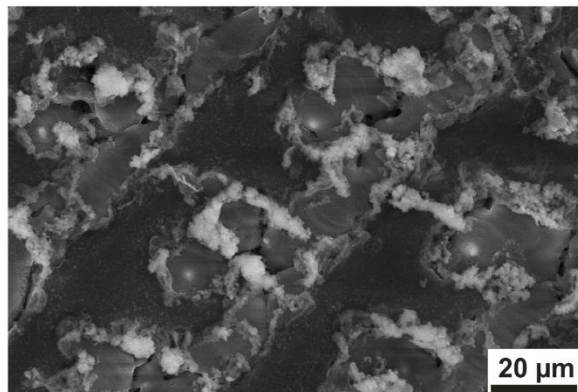


Рис. 4. СЭМ-изображение модифицированных кремний-углеродных композитов, осажденных в плазме тлеющего разряда на предварительно структурированную кремниевую подложку в режиме 1

В случае режима 2 формирования каких-либо структур как на трещинах и разломах структурированной поверхности, так и на немодифицированном участке не происходило.

Заключение

Таким образом, композитный анодный материал Si/C синтезировали путем модификации смеси предварительно приготовленных коллоидов кремния и углерода при электрическом разряде в дистиллированной воде. Для модификации и осаждения частиц на предварительно структурированную кремниевую подложку использовали плазму тлеющего разряда при атмосферном давлении в контакте с жидким электродом.

Обнаружено, что при подключении обрабатываемой кремниевой подложки в качестве катода наблюдается формирование сферических агрегатов кремния с

размерами 0.5-1.5 мкм на дефектах кремниевой подложки, сформированных в процессе предварительного лазерного структурирования поверхности.

Работа выполнена в рамках проекта Ф22КИТГ-007.

Библиографические ссылки

1. Leonova A.M., Bashirov O.A., Leonova N.M., Lebedev A.S., Trofimov A.A., Suzdaltsev A.V. Synthesis of C/SiC Mixtures for Composite Anodes of Lithium-Ion Power Sources. *Appl. Sci.* 2023; 13: 901 (11p).
2. Ko M., Oh P., Chae S., et al. Considering critical factors of Li-rich cathode and Si anode materials for practical Li-ion cell applications. *Small* 2015; 11: 4058-4073.
3. Burakov V.S., Nevar E.A., Nedel'ko M.I., Tarasenko N.V. Synthesis and Modification of Molecular Nanoparticles in Electrical Discharge Plasma in Liquids. *Russian Journal of General Chemistry* 2015; 85(5): 17-30.
4. Nevar A.A., Kiris V.V., Mardanian M.M., Nedelko M.I., Tarasenko N.V. Synthesis of silicon nanocrystals in electrical discharge in liquid with spectroscopic plasma characterization. *High Temperature Material Processes* 2016; 20(3): 251-265.
5. Shamin S., Galakhov V., Aksenova V., Karpov A., Shvartz N., Yanovitskaya Z., et al. X-ray and infrared spectroscopy of layers produced by cosputtering of spatially separated SiO₂ and Si sources. *Semiconductors* 2010; 44: 531-536.
6. Burleson T., Yusuf N., Stanishevsky A. Surface modification of nanodiamonds for biomedical application and analysis by infrared spectroscopy. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*. 2009; 37: 258-263.
7. Shrestha K., Whitfield D., Lopes V. C., A Syllaios. J., Littler C.L. Electrical conductivity and structural order of p-type amorphous silicon thin films *MRS Online Proceedings Library* 2014; 1757 (1-6): <https://doi.org/10.1557/opl.2014.962>
8. Database: <https://ramanlife.com/library/silicon-dioxide/>.