

## **АННОТАЦИЯ**

**диссертационной работы на тему:**

**«Разработка и исследование технологических основ получения анодов на основе кремния для практического применения в области электроники с целью снижения экологической нагрузки на окружающую среду»,  
представленной на соискание степени доктора философии (PhD)  
по специальности 6D074000 – Наноматериалы и нанотехнологии  
Даирбековой Гулданы Сиюндыковны**

### **Актуальность темы**

Постоянно возрастающие требования к современным литий-ионным аккумуляторам сильно стимулировали поиски надежных электродов с высокой ареальной емкостью. Производство электродов из высокопроизводительного активного материала позволило бы максимизировать этот параметр.

Создание надежного кремниевого анода с высокими эксплуатационными свойствами и длительным сроком работы аккумулятора является актуальной задачей.

Хранения электрического аккумулятора является ключом к будущему персональной электроники, электрических транспортных средств (EVS), и более эффективных энергосистем. Но на сегодняшний день коммерческие литий-ионные аккумуляторы не обеспечивают достаточно быстро подачу энергии. Поэтому актуален поиск новых материалов, которые могут или увеличить энергоемкость, или заменить используемые в настоящее время дорогостоящие катоды, аноды и электролиты, которые составляют литий-ионный аккумулятор.

Особый интерес представляет замена графитового углерода отрицательного электрода (анода) кремнием. Когда литий-ионный аккумулятор заряжен, ионы лития перемещаются между слоями атомов углерода в графитовом аноде в процессе интеркаляции. На сегодня в аккумуляторах используют особый вид слоистого графита, ограниченного в количестве лития, который они могут поглощать. Кремний может предоставить экономичную альтернативу.

Обычное решение этой проблемы заключается в добавлении полимерного связующего углерода, который создает структуру, содержащую кремний.

За последние два десятилетия литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) произвели революцию в портативных электронных устройствах и оказывают большое влияние на электрификацию транспортных средств. Несмотря на их выдающийся потенциал, современные литий-ионные аккумуляторы (такие как  $\text{LiCoO}_2$ /графитовые аккумуляторы) не смогли удовлетворить постоянно возрастающую потребность в электрификации транспортных средств, что требует высокой плотности энергии и высокой плотности мощности, а также длительный цикл жизни одновременно. В этом контексте кремний является одним из наиболее перспективных анодных кандидатов для литий-ионных аккумуляторов следующего поколения. Это связано с его низким профилем напряжения и высокой

теоретической емкостью (4140 мАч/г для фазы  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  при комнатной температуре), что в десять с лишним раз больше, чем у углеродистых материалов, включая графит, пиролитический углерод и мезофазную смолу (около 372 мАч/г).

Кроме того, кремний является вторым распространенным элементом в земной коре. Следовательно, массовое производство кремния с низкой стоимостью не является проблемой.

Анализ литературных и патентно-информационных источников показал, что в современных портативных электронных устройствах в качестве отрицательного анода на основе кремния применяют моно-, поликристаллический или аморфный кремний, а также тонкопленочные структуры на основе кремния. Применение аспирационного материала при производстве кремния не было изучено.

**Цель диссертационного исследования:** исследование и разработка технологии получения анодов на основе наноразмерных порошков кремния для практического применения в области электроники, снижения экологической нагрузки на окружающую среду и обеспечения увеличения разрядной ёмкости литий-ионных аккумуляторов, полученных с использованием кремниевых наноструктур.

#### **Задачи исследования**

Для достижения поставленных целей были поставлены следующие задачи:

1. Провести анализ получения металлургического кремния и методов его очистки до высокочистого технического качества. Провести литературный поиск получения наноразмерного кремния, применения его различных модификаций в литий-ионных аккумуляторах.

2. Усовершенствовать существующие методы очистки металлургического кремния от примесей шлаковым рафинированием и кислотным выщелачиванием и получить наноразмерные порошки (UMG-Si, Si-dust).

3. Разработать технологические основы производства электродов литий-ионного аккумулятора из кремнийсодержащих нанопорошков и создать новую технологию изготовления анодов аккумуляторов с нанокремниевым анодом лазерной печатью.

4. Определение разрядной ёмкости полученных кремниевых анодов (UMG-Si, Si-dust, mc-Si).

#### **Методы исследования**

В рамках проведения диссертационной работы использовались следующие методы: критический анализ литературных источников и патентные исследования, планирование и проведение эксперимента по разработке анода на основе кремния и созданию блока литий-ионного аккумулятора, статистические методы анализа.

#### **Основные положения, выносимые на защиту**

На защиту диссертационной работы выносятся следующие положения:

1. Шлаковое рафинирование смесями, состоящими из негашёной извести диоксида кремния, плавикового шпата, глинозема, магнезии жженной приводит к

получению выхода кремния 75-85 %. Последующее кислотное выщелачивание, измельчение до наноразмерных порошков (5-100 нм) металлургического кремния позволяет получить модернизированный кремний UMG-Si с чистотой 93,15-99,98% по таким примесям, как Ca, Al, Fe, В и Р.

2. Полученные модификации порошкообразного нанокремния в виде кремниевой пыли Si-dust, модернизированного кремния UMG-Si и нанопленочные структуры монокристаллического кремния mc-Si показали высокие электрохимические характеристики: разрядная ёмкость отрицательных электродов составляет для Si-dust – 950 мАч/г; UMG-Si – 2250 мАч/г; mc-Si – 2800 – 3400 мАч/г.

3. Лазерная печать блока литий-ионных аккумуляторов ( $n\text{Si} + \text{Mx} - \langle\text{C}\rangle + \text{Mx} - \langle\text{N}\rangle$ ) позволяет формировать пленки, состоящие из нанослоев кремния с высокой адгезионной способностью кремнийсодержащего нанопорошка с оптимальным процентным содержанием связующего компонента в электродной активной массе – 10% и содержанием активной кремниевой электродной массы – 85%.

### **Описание основных результатов исследования**

1) Проведен анализ получения металлургического кремния и методов его очистки до высокочистого технического качества. Современные наночастицы кремния для электронной промышленности получают силановыми методами, которые являются экологически небезопасными и потребляют большое количество электроэнергии. Было установлено, что для получения наночастиц кремния для электронной промышленности с целью снижения экологической нагрузки на окружающую среду необходимо проводить следующие мероприятия по очистке кремния: шлаковое рафинирование, кислотное выщелачивание, рост кристалла из расплава.

2) Обоснованы методы очистки металлургического кремния шлаковым рафинированием и кислотным выщелачиванием для получения наноразмерного кремния. В ходе проведения мероприятий по очистке металлургического кремния для последующего изготовления электродов из наноразмерной кремниевой пыли и металлургического кремния после 2-х этапной очистки были:

- подобраны оптимальные составы шлаковых смесей;
- достигнута чистота кремния по основным примесям (Ca, Al, Fe) значения 93,15-99,98%, выход кремния в расплаве достигал 75-85%;
- предложено техническое решение – устройство для прожига леточного отверстия с целью предотвращения попадания части шлака с примесями в металл.

3) Разработаны технологические основы производства электродов литий-ионного аккумулятора из кремнийсодержащих нанопорошков:

- предложен способ лазерной печати блока литий-ионных аккумуляторов и обоснована сборка блока литий-ионных аккумуляторов ( $n\text{Si} + \text{Mx} - \langle\text{C}\rangle + \text{Mx} - \langle\text{N}\rangle$ );
- установлено оптимальное процентное содержание связующего компонента в электродной активной массе – 10% и содержание активной электродной массы на основе кремния – 85% с использованием в качестве электропроводной добавки и

связующего материала дешевых материалов (полиметилметакрилат, полианилин, поливинилиденфторид, лимонная кислота).

4) Определены разрядные емкости предложенных анодов литий-ионных аккумуляторов из наноструктур кремния (кремниевая пыль - 950 мАч/г, 2-х этапно-очищенный кремний – 2250 мАч/г, кремниевые пленки – 3000-3400 мАч/г). Впервые предложенные наноструктуры кремния показали свою эффективность на протяжении 170 циклов работы литий-ионного аккумулятора.

В результате проведенного комплексного исследования физико-химических особенностей взаимодействия лития с монокристаллическим и тонкопленочным кремнием, а также кремнийсодержащим нанопорошком, можно утверждать, что отрицательные электроды на основе кремния могут быть использованы при создании гибких тонкопленочных литий-ионных аккумуляторов.

#### **Обоснование новизны и важности полученных результатов**

Обоснованием необходимости проведения данной научно-исследовательской работы является актуальность исследований в создании блока литий-ионного аккумулятора, замене графитового анода на кремниевый, обеспечивающей резкое увеличение зарядной теоретической ёмкости.

Новизна работы заключается в совершенствовании технологии производства и получения кремниевой продукции, а именно анодов литий-ионных аккумуляторов, разработке инновационных способов нанесения смеси порошка и нанопорошка кремния для создания гибридных кремнийсодержащих анодов. Полученные кремниевые аноды собирали в блок литий-ионного аккумулятора. В результате исследования было обоснована важность полученных результатов:

- впервые предложены способы использования металлургического кремния, а также его отходов, а именно аспирационного материала металлургического кремния, в производстве анодов на основе кремния;
- обоснована сборка блока литий-ионных аккумуляторов, состоящего из призматических ячеек, включающих анод, катод, разделенных сепаратором, и электрически контактирующих через литийсодержащий электролит;
- предложен инновационный способ лазерной печати ячеек анодов;
- предложено техническое решение – устройство для прожига леточного отверстия с целью предотвращения попадания части шлака с примесями в металл.
- обосновано использование в качестве электропроводной добавки и связующего материала дешевых материалов - органическое стекло, лимонная кислота.

#### **Соответствие направлениям развития науки или государственным программам**

Согласно Государственной программе индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2020–2025 годы необходимо создать

конкурентоспособную обрабатывающую промышленность Республики Казахстан на внутреннем и внешних рынках. Поэтому исследование и разработка технологических основ получения анодов на основе кремния для практического применения в области электроники, начиная от этапа производства металлургического кремния до применения высокочистого кремния солнечного качества, позволит расширить номенклатуру обработанных товаров, пользующихся спросом на внутреннем и внешних рынках.

Развитие рынка по очистке металлургического кремния и применению отходов (аспирационного материала) в качестве анодного материала будет также способствовать снижению экологической нагрузки на окружающую среду.

Создание новых циклически стабильных отрицательных электродов ЛИА способствует плавному переходу от Индустрии 4.0 к Индустрии 5.0.

#### **Личный вклад докторанта в подготовку публикаций**

Личный вклад автора состоит в планировании и проведении опытов, выполнении теоретических и экспериментальных исследований, обсуждении и резюмировании результатов. По результатам диссертационной работы опубликованы 8 научных работ, в том числе 1 статья в журнале, входящем в базу данных Scopus, 4 публикации (включая 2 патента) в изданиях, входящих в список, рекомендуемый ККСОН, 2 в материалах в международных научных конференциях.