

НАО «Карагандинский индустриальный университет»

УДК 546.28

На правах рукописи

**ДАИРБЕКОВА ГУЛДАНА СИЮНДЫКОВНА**

**Разработка и исследование технологических основ получения анодов на основе кремния для практического применения в области электроники с целью снижения экологической нагрузки на окружающую среду**

6D074000 – Наноматериалы и нанотехнологии

Диссертация на соискание степени  
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:  
д.т.н., профессор Жаутиков Б.А.  
НАО «Казахский национальный  
исследовательский технический  
университет имени К. Сатпаева»  
Республика Казахстан

к.ф.-м.н., ассоц. профессор  
Байтимбетова Б.А.  
НАО «Казахский национальный  
исследовательский технический  
университет имени К. Сатпаева»  
Республика Казахстан

PhD, профессор Таһа R.A.  
Иорданский университет  
Иордания

Республика Казахстан  
Темиртау, 2023

## СОДЕРЖАНИЕ

|  |           |
|--|-----------|
| <b>НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ.....</b>   | <b>4</b>  |
| <b>ОПРЕДЕЛЕНИЯ.....</b>  | <b>5</b>  |
| <b>ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....</b>   | <b>7</b>  |
| <b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>   | <b>8</b>  |
| <br>   |           |
| <b>1. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ И МЕТОДЫ ЕГО ОЧИСТКИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АНОДОВ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ КРЕМНИЯ.....</b>           | <b>15</b> |
| 1.1 Получение наночастиц кремния для электронной промышленности.....   | 15        |
| 1.2 Наноразмерные порошки кремния как перспективный анодный материал.....  | 22        |
| 1.3 Изменение свойств кремниевого анода из наночастиц кремния в процессе интеркаляции.....   | 27        |
| 1.4 Постановка задач исследования.....   | 29        |
| Выводы по 1 разделу.....   | 30        |
| <br>   |           |
| <b>2. МАТЕРИАЛЫ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ.....</b>  | <b>31</b> |
| 2.1 Материалы и экспериментальное оборудование для проведения исследований.....  | 31        |
| 2.2 Методология проведенных экспериментов.....   | 33        |
| 2.2.1 Оптическая спектрометрия для определения содержания примесей....   | 33        |
| 2.2.2 Методы очистки кремния.....  | 34        |
| 2.2.3 Методы изготовления электродов на основе кремния для литий-ионного аккумулятора и электрохимические испытания экспериментальных макетов..... | 39        |
| Выводы по 2 разделу.....   | 43        |
| <br>   |           |
| <b>3. ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОПОРОШКОВ КРЕМНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ СОЗДАНИЯ АНОДОВ.....</b>  | <b>45</b> |
| 3.1 Определение элементного анализа исходных кремний содержащих нанопорошков.....  | 45        |
| 3.2 Оптическая спектрометрия очищенного металлургического кремния....  | 50        |
| 3.3 Химическая идентификация и морфология электрода, полученного намазной технологией и лазерной печатью.....                                      | 57        |
| 3.4 Влияние условий магнетронного напыления, химическая идентификация и морфология электрода.....  | 62        |
| Выводы по 3 разделу.....   | 65        |
| <br>   |           |
| <b>4 ТЕХНОЛОГИИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОКРЕМНИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АНОДОВ.....</b>   | <b>66</b> |

|  |            |
|--|------------|
| 4.1 Влияние связующего компонента на электродную активную массу из нанопорошкообразного кремния..... | 66         |
| 4.2 Испытания экспериментальных макетов отрицательных электродов на основе нанокремния.....          | 68         |
| 4.3 Экологичность разработанной нанотехнологии и экономический эффект.....                           | 73         |
| Выводы по 4 разделу.....   | 82         |
| <b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>   | <b>84</b>  |
| <b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....</b>   | <b>87</b>  |
| <b>ПРИЛОЖЕНИЕ А – Акт о проведении лабораторных испытаний.....</b>                                   | <b>94</b>  |
| <b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б – Акты внедрения.....</b>  | <b>98</b>  |
| <b>ПРИЛОЖЕНИЕ В – Патенты на изобретения.....</b>  | <b>100</b> |

## **НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ**

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:  
ГОСТ 7.32-2001 – Отчет о научно-исследовательской работе. Общие требования и правила оформления.

ГОСТ 7.1-2003 – Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления.

ГОСТ 15.011-2005 – Патентные исследования. Содержание и порядок проведения.

## ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей диссертации применяют следующие термины с соответствующими определениями:

**Анод** – электрод электронного или электротехнического прибора или устройства, характеризующийся тем, что движение электронов во внешние цепи направлено от него.

**Аспирационный материал на основе кремния** – кремниевая пыль, образуемая в процессе дробления кремния и его транспортировке потребителю.

**Выпуск металла** – заключительная операция при плавке металла.

**Катод** – электрод электронного или электротехнического прибора или устройства, характеризующийся тем, что движение электронов во внешней цепи направлено к нему.

**Кислотное выщелачивание** – процесс обработки металлургического кремния различными кислотами с целью удаления примесей.

**Композит** – многокомпонентный материал, изготовленный из двух или более компонентов с существенно различными физическими и/или химическими свойствами, которые, в сочетании, приводят к появлению нового материала с характеристиками, отличными от характеристик отдельных компонентов и не являющегося простой их суперпозицией.

**Кремниевые пленки** – класс аморфных, нанокристаллических и монокристаллических пленочных структур, в состав которых входят атомы кремния, а также могут присутствовать другие элементы (кислород, углерод, водород, азот, атомы металлов и др.)

**Кремний солнечный (SOG-Si) – Solar grade (SOG) silicon** кремний высокой чистоты, полученный из металлургического кремния, выращенного направленной кристаллизацией или методом Чохральского.

**Кремний металлургический технической чистоты (UMG-Si) – Upgraded metallurgical grade (UMG) silicon** модернизированный кремний металлургического качества, полученный из металлургического кремния после очистки физическими (металлургическими) методами, такими как шлаковое рафинирование и кислотное выщелачивание.

**Металлургический кремний (MG-Si) – Metallurgical grade (MG) silicon** металлургический кремний, полученный восстановлением кварцита, кремнезема, диоксида кремния.

**Лазерная печать** – попеременный способ нанесения новой конструкции блока литий-ионных аккумуляторов с множеством плоских призматических анодов, соединённых между собой общим коллектором из одноименного материала, закрепленный на общей токопроводящей подложке.

**Лётка** — отверстие в металлургических плавильных агрегатах для выпуска металла.

**Литий-ионный аккумулятор** – тип электрического аккумулятора, который широко распространён в современной бытовой электронной технике и находит своё применение в качестве источника энергии в электромобилях и накопителях энергии в энергетических системах.

Магнетронное напыление – технология нанесения тонких плёнок на подложку с помощью катодного распыления мишени в плазме магнетронного разряда — диодного разряда в скрещённых полях.

Нанокремний (нано-Si) — полупроводниковый материал с частицами активного кремния размером от 0,005 мкм.

Плавка – это комплекс тепловых и физико-химических процессов, происходящих в плавильной печи в ходе получения металла требуемого качества и с определенными свойствами.

Примесь – химический элемент, перешедший в состав сплава в процессе его производства как технологическая добавка или как составляющий шихтовых материалов, отрицательно воздействующий на сплав.

Расплав – жидкое расплавленное состояние вещества при температурах в определённых границах, удалённых от критической точки плавления и расположенных между температурами плавления и кипения.

Разлив металла – процесс заполнения жидким металлом форм, в которых металл кристаллизуется, образуя слитки

Сепаратор – это проницаемая мембрана, расположенная между анодом и катодом, способствующая движению ионов от катода к аноду при заряде, и в обратном направлении при разряде, обеспечивая свободную циркуляцию электролита.

Сепарация – процесс разделения вещества от примесей.

Флюс – это примесь, которая добавляется в расплав для регулирования температуры плавления.

Футеровка – защитный слой из огнеупорных материалов, который покрывает внутреннюю поверхность металлургических печей, ковшей и прочего оборудования.

Шлак – отход, получаемый при производстве металла.

Шлаковое рафинирование – очистка металлургического кремния с помощью специальных добавок (флюсов).

Электролит – вещество (кислоты), содержащее ионы, которое электропроводно за счет движения ионов, но не проводит электроны.

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

|                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| <b>ЛИА</b>                          | - Литий–ионный аккумулятор  |
| <b>SEI</b>                          | - Твёрдоэлектролитный слой на поверхности электрода   |
| <b>нано-Si</b>                      | - Наноразмерный порошок кремния   |
| <b>MG-Si</b>                        | - Metallurgical grade (MG) silicon металлургический кремний                                       |
| <b>UMG-Si</b>                       | - Upgraded metallurgical grade (UMG) silicon модернизированный кремний металлургического качества |
| <b>SOG-Si</b>                       | - Solar grade (SOG) silicon кремний высокой чистоты (солнечный кремний)                           |
| <b>Si-dust</b>                      | - Аспирационный материал на основе кремния  |
| <b>c-Si</b>                         | - Кристаллический кремний   |
| <b>a-Si</b>                         | - Аморфный кремний  |
| <b>mc-Si</b>                        | - Монокристаллический кремний   |
| <b>Li<sub>x</sub>Si<sub>y</sub></b> | - Интерметаллид, образуемый в процессе интеркаляции   |
| <b>CaO</b>                          | - Известь негашеная   |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>              | - Диоксид кремния   |
| <b>CaF<sub>2</sub></b>              | - Плавиковый шпат   |
| <b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> | - Кальцинированная сода   |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>  | - Оксид алюминия  |
| <b>MgO</b>                          | - Магнезия жженая   |
| <b>АСМ</b>                          | - Атомно-силовая микроскопия  |
| <b>РЭМ</b>                          | - Растровая электронная микроскопия   |
| <b>LCO</b>                          | - Кобальтат лития   |
| <b>ПММА</b>                         | - Полиметилметакрилат   |
| <b>PANI</b>                         | - Полианилин  |
| <b>ПВДФ</b>                         | - Поливинилиденфторид   |
| <b>ЦВА</b>                          | - Циклическая вольтамперограмма   |
| <b>ppm</b>                          | - Единица измерения каких-либо относительных величин, равной 0,0001%                              |
| <b>мАч/г</b>                        | - мили ампер час на грамм   |

## ВВЕДЕНИЕ

### **Оценка современного состояния решаемой научной или научно-технологической проблемы (задачи)**

Развитие электронных технологий крайне актуально, так как существует необходимость в разработке всё более стабильных, мощных и долговечных аккумуляторов на основе наноструктурных материалов. Поэтому исследование металлургического кремния для разработки технологии создания аккумуляторов, использования его в портативных устройствах и увеличение зарядной емкости используемых структур являются актуальной задачей наноматериаловедения и нанотехнологий.

Современные электронные мега-, макро- и микроустройства используют в качестве накопителя энергии литий-ионные аккумуляторы. Литий-ионные аккумуляторы состоят из двух электродов, один из которых отрицательно заряженный (анод), а второй положительно заряженный (катод). Пространство между катодом и анодом заполнено пористым сепаратором, служащим для предупреждения короткого замыкания между электродами. Сепаратор также обеспечивает запас электролита, необходимый для высокой ионной проводимости [1]. Во время движения ионов лития из анода через электролит в катод, возникает электрический ток. Энергоёмкость ЛИА определяется количеством ионов лития.

Хранение электрической энергии 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 быструю подачу энергии. Поэтому актуален поиск новых материалов, которые могут или увеличить энергоёмкость, или заменить используемые в настоящее время дорогостоящие материалы катодов, анодов и электролитов, 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 представить собой экономичную альтернативу, так как является вторым после кислорода элементом в земной коре. Теоретическая электроёмкость пористого кремния достигает 4140 мАч/г, в то время как ёмкость используемого графита меньше в 10 с лишним раз (372 мАч/г) [2].

Однако пористый кремний обладает низкой механической прочностью, что приводит к быстрой деградации анода и неисправности аккумулятора. Во время работы аккумулятора - циклического процесса заряда и разряда, происходит изменения объёма, строения кристаллической решетки и структуры электродных материалов. Во избежание выхода из строя аккумулятора

применяются наноструктурированные материалы [3-9], либо используют композитные материалы, где различные углеродные наноструктуры могут выступать в качестве стабилизирующей матрицы. Применение наноструктур приводит к стабилизации работы электродов, следовательно, к увеличению продолжительности работы аккумулятора.

Исследования толстых пленок, обработанных раствором, обычно сталкиваются с электрическими/механическими проблемами. В результате возможно ограничение достижимой ареальной пропускной способности. Обычное решение этой проблемы заключается в добавлении полимерного связующего углерода, который создает структуру, содержащую кремний.

Анализ литературных источников показал, что в современных портативных электронных устройствах в качестве отрицательного анода на основе кремния применяют моно-, поликристаллический или аморфный кремний, полученные трихлорсилановым и моносилановым методами, а также тонкопленочные структуры на основе кремния. Применение металлургического кремния и аспирационного материала при производстве кремния не было изучено. Существующие методы очистки кремния (трихлорсилановый и моносилановый методы) являются экологически небезопасными. Поэтому получение кремния высокой чистоты металлургическими (физическими) методами является актуальной задачей.

Для решения данной научно-технологической проблемы необходимо совершенствовать технологию производства и получения кремниевой продукции, а именно металлургических и физико-химических переделов для получения кремния электронного качества для производства анодов литий-ионных аккумуляторов, разработать инновационные способы нанесения смеси нанопорошка кремния для создания гибридных кремнийсодержащих анодов, предложить способы использования металлургического кремния, а также его отходов, а именно аспирационного материала металлургического кремния в производстве анодов на основе кремния.

#### **Основание и исходные данные для разработки темы**

Основанием для разработки темы диссертационной работы являлась необходимость создания более стабильных структур электродов литий-ионного аккумулятора, использования металлургического кремния и отходов производства металлургического кремния (аспирационного материала на основе кремния, его пыли) в создании отрицательного электрода и дальнейшего применения разработанных структур в блоке литий-ионного аккумулятора.

В качестве исходных данных для разработки темы исследований выбраны свойства нанопорошка металлургического кремния и пыли от производства металлургического кремния ТОО «Tau-Ken Temir».

#### **Обоснование необходимости проведения данной научно-исследовательской работы**

Обоснованием необходимости проведения данной научно-исследовательской работы является актуальность исследований в создании блока литий-ионного аккумулятора, замене графитового анода на изготовленный

из наноразмерного порошка кремния, обеспечивающей резкое увеличение зарядной ёмкости.

#### **Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки, о патентных исследованиях и выводы из них**

В процессе выполнения работы проводился статистический анализ существующих технологий получения электронного кремния для производства анодов на основе кремния.

В планируемую научно-техническую разработку входили теоретическое обоснование металлургических и физико-химических переделов для получения кремния высокого качества. Металлургический технический кремний в дальнейшем предлагали использовать в качестве альтернативного анодного материала. Анализируя известные способы создания путем проведения патентных исследований литий-ионных аккумуляторов, выполнив большой комплекс аналитических и практических исследований, практическое подтверждение эффективности предлагаемого решения замены графитового анода на нанокремниевый подтверждено патентом Республики Казахстан.

#### **Сведения о метрологическом обеспечении диссертации**

В процессе проведения научно-исследовательских работ использовано метрологическое обеспечение НАО «Карагандинский индустриальный университет» и ТОО «Физико-технический институт».

#### **Актуальность и новизна темы**

Постоянно возрастающие требования к современным литий-ионным аккумуляторам сильно стимулировали поиски надежных электродов с высокой ареальной ёмкостью. Производство электродов из высокопроизводительного активного материала позволило бы максимизировать этот параметр. Создание надёжного кремниевого анода с высокими эксплуатационными свойствами и длительным сроком работы аккумулятора является актуальной задачей.

Для обеспечения безопасности и повышения срока службы аккумулятора, требуется разработка высокоэффективных компонентов, при этом усилия ученых сосредоточены на исследованиях, связанных с заменой или дополнением электродов либо электролитов новыми наноструктурами. Главным недостатком современных литий-ионных аккумуляторов является объёмное расширение анода во время циклирования, приводящее к деформации и неисправности электрода.

За последние два десятилетия литий-ионные аккумуляторы произвели революцию в портативных электронных устройствах и оказывают большое влияние на электрификацию транспортных средств [10, 11]. Несмотря на их выдающийся потенциал, современные литий-ионные аккумуляторы (такие как литий-кобальтовые/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 [11].

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 интерметаллида  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  при комнатной температуре) [12], 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. На территории Республики Казахстан имеются кварцевые месторождения преимущественно в Карагандинской области. В г. Караганда функционирует завод по производству металлургического кремния ТОО «Tau-Кен Темір». Металлургический кремний получают карботермическим восстановлением в металлургической печи производительностью 5000 тонн/год. Производство металлургического кремния сопровождается большим выбросом пыли в окружающую среду. В среднем на 1 тонну металла приходится до 1000 кг пыли, которой по настоящее время не нашли применения. В этой связи одной из актуальных задач является вопрос применения металлургического кремния, кремниевой пыли в различных областях применения, одной из которых является производство литий-тонных аккумуляторов на основе кремния.

Однако практическому применению анодов на основе кремния в настоящее время мешают многочисленные проблемы, включая огромное изменение объема (~ 300%) во время процессов литирования/делитирования, низкая собственная электропроводность и нестабильность межфазной фазы твердого электролита (SEI) [13, 14]. Большое изменение объема может привести к измельчению частиц, потере электрического контакта с проводящей добавкой или токосъемником и даже отслаиванию от токосъемника.

Согласно Концепции индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2021 – 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 [15].

Производство металлургического кремния практически безотходно. До сегодняшнего дня, пыль металлургического кремния применяли только в строительной отрасли. 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 литий-ионных аккумуляторов из наноструктур, полученных металлургическим

(физическим) методом очистки кремния, способствует плавному переходу от Индустрии 4.0 к Индустрии 5.0.

Новизна темы заключается в совершенствовании технологии производства и получения кремниевой продукции, а именно анодов литий-ионных аккумуляторов, разработке инновационных способов нанесения смеси нанопорошка кремния для создания гибридных кремнийсодержащих анодов. Полученные кремниевые аноды собирали в блок литий-ионного аккумулятора. В результате исследования получены следующие результаты:

- предложены способы использования металлургического кремния, а также его отходов, а именно аспирационного материала металлургического  $\text{n-Si}$  в производстве анодов на основе нанокремния;

- предложен инновационный способ лазерной печати ячеек нанокремниевых анодов ( $\text{nSi} + \text{Mx-«C»} + \text{Mx-«N»}$ );

- 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 (полиметилметакрилат, полианилин, поливинилиденфторид, лимонная кислота) для улучшения адгезии нанопорошков кремния к подложке.

**Связь данной работы с другими научно-исследовательскими работами**

Диссертационная работа выполнена на кафедре «Обработка металлов давлением» и в Лаборатории инженерного профиля НАО «Карагандинский индустриальный университет», ТОО «Физико-технический институт». Диссертационная работа выполнена в рамках проекта на грантовое финансирование на 2020-2022 гг. AP08856059 «Разработка металлургических методов получения кремния для солнечной энергетики» (см. Приложение А).

**Цель 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.

**Объектом исследования** являются аноды литий-ионных аккумуляторов на основе нанокремния.

**Предметом исследования** является нанопорошок и аспирационный материал на основе кремния (кремниевая пыль), полученные на заводе ТОО «Tau-KenTemir» (г. Караганда, Казахстан).

**Задачи исследования, их место в выполнении научно-исследовательской работы в целом**

Для достижения цели диссертационной работы были поставлены и выполнены 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.

Решение данной задачи исследования представлено в Главе 1 диссертационной работы. В данной главе были рассмотрены этапы получения металлургического кремния и методы его очистки до модернизированного кремния металлургического качества. Также было доказано, что в качестве анодного материала литий-ионных аккумуляторов может выступать нанокремний. Его теоретическая электроёмкость превышает ёмкость используемого в настоящее время материала графита более чем в 10 раз.

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

Решение данной задачи исследования представлено в Главах 2 и 3 диссертационной работы. Методология проведения исследований по очистке металлургического кремния описаны в Главе 2. Экспериментальная часть описана в Главе 3. Было предложено шлаковое рафинирование и последующее кислотное выщелачивание и измельчение до наноразмерных порошков (5-100 нм) металлургического кремния, позволяющие получить модернизированный кремний UMG-Si с чистотой 93,15-99,98% по таким примесям, как Ca, Al, Fe, В и Р.

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

Решение данной задачи исследования представлено в Главе 4 диссертационной работы. Отрицательные электроды были изготовлены намазной технологией, лазерной печатью, магнетронным напылением. Был обоснован и предложен способ лазерной печати блока литий-ионных аккумуляторов и обоснована сборка блока литий-ионных аккумуляторов, отличающиеся тем, что в блок входят аноды электрически соединяющиеся (между собой) одноименным материалом ( $n\text{Si}+\text{Mx}-\langle\text{C}\rangle+\text{Mx}-\langle\text{N}\rangle$ ), которые контактируют с аналогичной катодной системой.

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

Решение данной задачи исследования представлено в Главе 4 диссертационной работы. 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.

#### **Методологическая база исследований**

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.

### **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 жженой 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, B и P.

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%.

# **1 ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ И МЕТОДЫ ЕГО ОЧИСТКИ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АНОДОВ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ КРЕМНИЯ**

Развитие электронных технологий не стоит на месте, поэтому существует необходимость в разработке стабильных, мощных и долговечных аккумуляторов. Целью данной диссертационной работы является 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.

Кремний - потенциальный материал для полупроводниковой и электронной промышленности, который получают силановыми методами. При этом силановые технологии являются экологически небезопасными и потребляют большое количество электроэнергии на единицу продукции. Поэтому получение кремния металлургическим методом является актуальной задачей, так как исключает использование хлорсиланов.

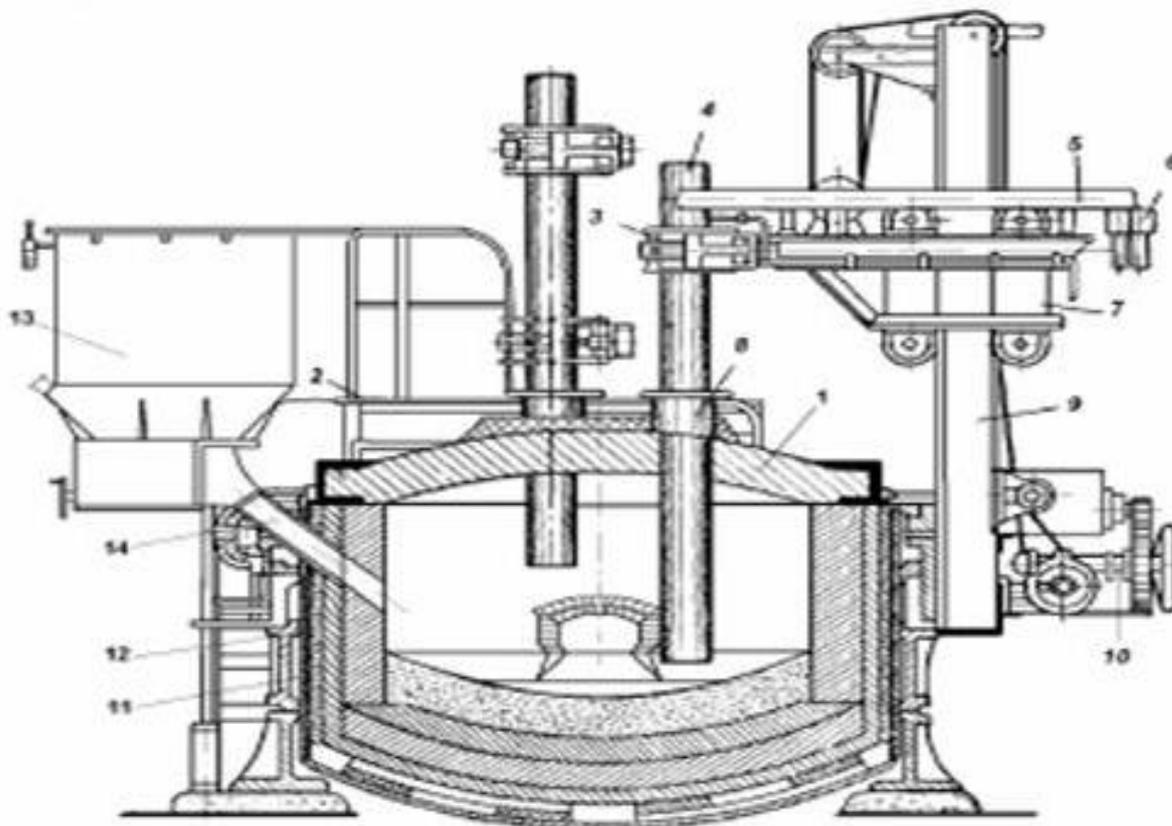
## **1.1 Получение наночастиц кремния для электронной промышленности**

Современное промышленное производство кремния и последующее его измельчение до нано-Si достигается путем карботермического восстановления кварцита с последующим силановым методом очистки до поликристаллического кремния. Производство кремния для электронной промышленности можно представить в следующем виде:

- 1) получение металлургического кремния путем восстановления кварцита, кремнезема, диоксида кремния;
- 2) измельчение металлургического кремния в присутствии катализатора при температуре 300<sup>0</sup>С до экологически вредных хлорсиланов.

Данный способ очистки кремния осуществляется по технологии, разработанной в 1956 г. концерном Siemens, основанной на ректификации (многостадийная дистилляция) кремния и последующим пиролизом (термическое разложение с осаждением кремния на затравку). Но данная технология имеет ряд существенных недостатков таких как, высокие энергозатраты (более 60 кВт\*ч на 1 кг кремния), применение в производстве хлорсиланов, часть из которых необходимо постоянно выводить из производственного цикла частично в виде отходов и утилизировать в виде побочной продукции. Ниже рассмотрим подробнее силановый метод получения наночастиц кремния, состоящий из двух этапов: получение металлургического кремния и очистка металлургического кремния силановым методом [16].

*Получение металлургического кремния.* Металлургический кремний получают путем восстановления кварцита в руднотермической печи мощностью от 8 до 25 МВА. Конструкция руднотермической печи представлена на рисунке 1.



- 1 - свод; 2 - площадка для обслуживания электродов; 3 электрододержатель;  
4 - электрод; 5 - токоподвод; 6 - башмаки гибкой части токоподвода;  
7 - каретка; 8 - уплотняющее кольцо; 9 - стойка;  
10 - привод перемещения электрода с тросовой передачей; 11 - кожух печи; 12 - футеровка; 13 - бункер; 14 – течка

Рисунок 1 – Конструкция руднотермической печи [17]

Для получения металлургического кремния печь загружается кварцитом  $\text{SiO}_2$  и восстановителями в виде угля, щепы и кокса и нагревается до температуры около  $1780-1800^\circ\text{C}$  [18]. Электрод, выполненный из графита, помещают и перемещают вертикально, за счет чего происходит подача энергии в печи. Выпуск кремния осуществляется практически непрерывно через летку (отверстие в футеровке) в стальную футерованную изложницу (рисунок 2).

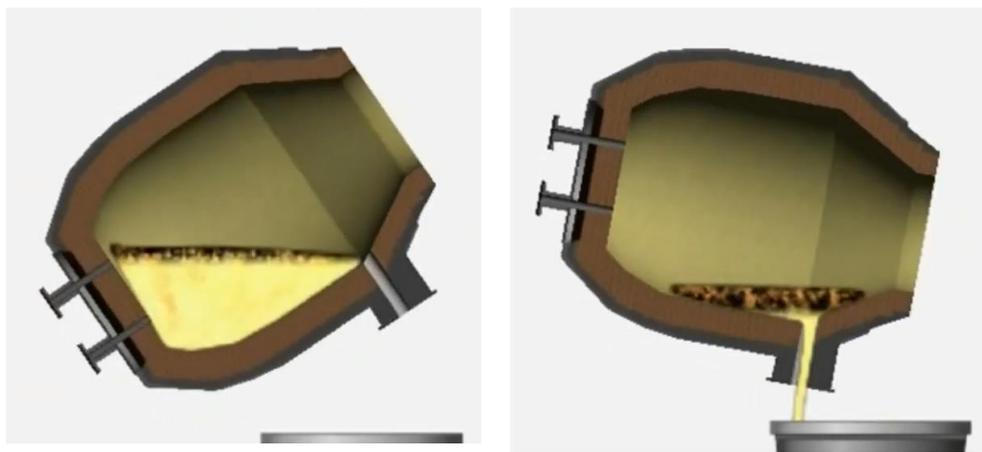


Рисунок 2 – Выпуск кремния из леточного отверстия в изложницу

Результирующая реакция может быть представлена в виде:

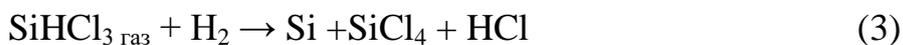


Далее металлургический кремний охлаждают. После остывания кремний пригоден для дальнейшей очистки.

*Очистка металлургического кремния силиновым методом.* Процесс очистки металлургического кремния начинается с синтеза трихлорсилана. Измельченный микропорошок металлургического кремния и хлорид водорода подаются в специальный реактор, которые взаимодействуют между собой по реакции:



Далее идет процесс многостадийной дистилляции (испарение и конденсация примесей), который определяет степень очистки кремния. Извлечение очищенного кремния из трихлорсилана происходит по следующей реакции:



Поликристаллический кремний получают путем водородного восстановления трихлорсилана. Жидкий трихлорсилан в реакторе испаряется, а кремний оседает на затравку. При этом только часть трихлорсилана превращается в кремний, другая часть образует попутные хлорсиланы. Последующее получение нано-Si происходит путем измельчения поликремния до наноразмеров (5-100 нм).

В последние годы многие производители кремния модернизируют существующую Сименс-технология получения поликремния. В таблице 1 представлен сравнительный анализ технологий очистки металлургического кремния различными производителями до поликриталлического кремния [19].

Таблица 1 - Сравнительный анализ технологий по очистке металлургического кремния [19, с. 443]

| Наименование производителя  | Методы очистки кремния | Себестоимость 1 кг кремния, долл. США | Энергопотребление, кВт/кг | Экологичность                                       | Примечание   |
|-----------------------------|------------------------|---------------------------------------|---------------------------|---|--|
| SiTec (Германия)            | трихлорсилановый       | 22,6                                  | 91                        | Существенное – требует специальных мер безопасности | Технология очистки основана на химическом методе с использованием моносилана и трихлорсилана, что является неприемлемым по уровню загрязнения окружающей среды. Аварии на заводах с использованием таких химических продуктов как трихлорсилан и моносилан могут приводить к локальным экологическим бедствиям |
| SCHMID (Германия/США)       | моносилановый          | 27,9                                  | 42                        | Существенное – требует специальных мер безопасности |  |
| GTAT (Германия)             | трихлорсилановый       | 24,2                                  | 46,6                      | Существенное – требует специальных мер безопасности |  |
| Silicon Products (Германия) | трихлорсилановый       | 15,79                                 | 26                        | Существенное – требует специальных мер безопасности |  |
| ЕСМ, СЕА (Франция)          | плазменный             | 27,5                                  | 22                        | Незначительное                                      |  |
| SEMCO/СРІ (Франция/США)     | шлаковый               | 15,5                                  | 24                        | Незначительное                                      | Данная технология не предполагает использование вредных химических веществ.  |

Как видно из таблицы, хлорсилановые методы получения кремния требуют высокое потребление электроэнергии, очень низкую энергоэффективность и наносят большой вред окружающей среде. Шлаковый метод очистки кремния является наиболее целесообразным ввиду низких затрат на энергопотребление, низкую себестоимость продукции и незначительную нагрузку на окружающую среду.

*Шлаковый метод очистки металлургического кремния* позволяет получать модернизированный кремний металлургического качества (UMG-Si) с

низким содержанием примесей с последующей обработкой до кремния «солнечного» качества (SOG-Si) пригодным для электронной промышленности. Шлаковый метод подразумевает под собой металлургический передел очистки кремния. Снижение экологической нагрузки на окружающую среду достигается путем использования высокочистых исходных веществ: кварца и углерода. В связи с потреблением меньшего количества энергии такому методу получения кремния высокой чистоты уделяется большое внимание. Так, например, компании Elkem (Норвегия), Waker (Германия), PhotoSil (Франция), SolSilc (Голландия), CaliSolar (США), CPI (США) и Semco Engineering (Франция) реализовали пилотные и/или промышленные проекты получения SOG-Si такими методами [20, 21].

На территории Республики Казахстан имеются кварцевые месторождения преимущественно в Карагандинской области. В 2005 году впервые было запущено производство металлургического кремния на базе ТОО «МК «KazSilicon» карботермическим восстановлением в металлургической печи производительностью 5000 тонн/год. Основным сырьем является молочно-белый жильный кварц Сарыкульского месторождения. В 2010 году запущен завод «Силициум Казахстан» в г. Караганда на немецком оборудовании Thyssen Krupp с годовой производительностью 25 000 тонн в год (ныне ТОО «Tau-Ken Temir»). Завод работает на основе кварцевого месторождения «Актас».

Согласно результатам литературного поиска [22-30], усовершенствование методов очистки кремния до SOG-Si является актуальной задачей, а техническое решение по применению продуктов производства металлургического, модернизированного и солнечного кремния в различных областях науки, в частности электронике имеет стратегически важное и перспективное значение для промышленности Казахстана. Это полностью соответствует исполнению Государственной программы индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2020 – 2025 годы и Концепции индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2021 – 2025 годы.

При этом производство металлургического кремния сопровождается большим количеством пылевых выбросов. Аспирационный материал (кремниевая пыль) образуется в процессе дробления кремния и его транспортировке потребителю. Кремниевая пыль улавливается реакционными газами на газоочистку. В среднем на 1 тонну товарного металлургического кремния приходится до 1000 кг пыли. Вопрос применения кремниевой пыли из-за сложных технологических процессов сепарации пыли от газов, её сортировки и хранению, реализации в качестве товара до настоящего времени полностью не решён. Кремниевую пыль активно используют только при производстве строительных материалов. Кристаллическая решетка кремния подобна алмазу, вследствие чего обладает высокими прочностными механическими свойствами.

Шлаковый метод очистки кремния состоит из оптимального подбора шлаковых смесей (флюсов) с целью удаления примесей из расплава кремния, с последующим измельчением до нано-Si и применением нано-Si в электронной промышленности. В качестве флюсов используют смеси  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  и прочие оксиды и фториды. Флюс в расплавленный кремний вводят в форме гранул 0,01-10 мм или волокон длиной 10-500 мм.

При использовании кремния для нужд электроники особое внимание уделяется примесям, суммарное содержание которых не должно превышать 0,001%. Основными примесями являются:

- легирующие (B, P, As, Sb);
- металлы (Al, Fe, Cr, Ni, Cu, Ti, W, Ca, Na, K).

Некоторые из примесей (Ca, B, Mg, Ba и др.) выступают в качестве модификаторов. Модификаторы оказывают существенное влияние на структуру металла, полупроводников и тд. [31]. Примеси в кремнии можно разбить на 5 основных категорий, представленных на рисунке 3.

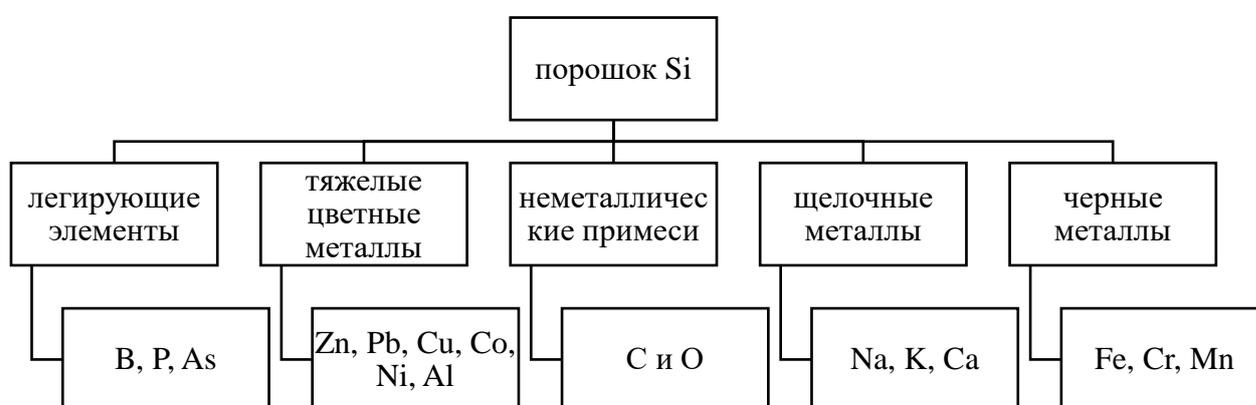


Рисунок 3 – Классификация примесей в порошке кремния

Каждая примесь обладает своими специфическими свойствами и для ее удаления из кремния должна рассматриваться отдельно. Снизить содержание примесей можно также методом кислотного выщелачивания и направленной кристаллизации. Тяжелые цветные металлы, щелочные металлы в составе металлургического кремния возможно удалить посредством газа. Чтобы избежать кристаллизации расплава осуществляют продувку кислородом, в результате чего происходит экзотермическая реакция окисления кремния до диоксида. Обогащение шлаковой фазы кислородом, необходимыми для реакции окисления, происходит в результате распада простых оксидов, а также шлаковых компонентов, которые используются для очистки:

Распад флюса  $\text{CaO}$ :



Распад флюса  $\text{SiO}_2$ :



Распад флюса  $\text{Na}_2\text{O}$ :



Свойства шлака с примесями в процессе выплавки металлургического кремния отличаются от свойства шлака при выплавки стали. Обычно шлак оседает на дно тигля. Но также шлак с примесями может подниматься на поверхность расплава кремния и легко удаляться. Практика показала, что таким способом можно эффективно удалять такие элементы как F, Al, P, S, Ga, Ge, Sr [32-35]. Эффективность очистки по кальцию и алюминию около 90%, бора и фосфора не менее 60%.

Кислотное выщелачивание. Следующим немаловажным этапом очистки металлургического кремния является очистка кремния растворами кислот. Во время проведения кислотной очистки и в результате кристаллизации наблюдается, что локализация примесей обнаруживается на межзеренных границах кремния (силициды и интерметаллические соединения), но также могут быть включены в самих зернах кремния если кристаллизация происходила достаточно быстро. Локализация оксидных и карбидных соединений находится на границе зерен, что в свою очередь облегчает сепарацию примесей от слитка при условии постоянного контроля охлаждения расплава кремния и контроле размера частиц при дроблении кусков MG-Si.

Согласно литературных источников [36-38] в процессе кислотной очистки кремния используют кислоты и их смеси с контролируемыми температурными режимами. Одним из эффективных раскислителей выступает смесь концентрированных кислот соляной HCl и азотной HNO<sub>3</sub> (3: 1 по объёму) кислот. Травление происходит при 75°C и в течение 12 часов. Проведено много детальных исследований по очистке MG-Si при кипячении в царской водке, HCl и смеси H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub>. Было установлено, что наиболее эффективным является выщелачивание MG-Si в царской водке в течение длительного времени. Кроме того, рекомендуют проводить выщелачивание под высоким давлением и температуре для достижения более быстрых темпов выщелачивания.

Кислотным выщелачиванием возможно удаление более 90% примесей, присутствующих в металлургическом кремнии. Но данный этап очистки не эффективен при удалении бора и фосфора, так как атомы примесей бора и фосфора, попадая в узел кристаллической решетки, замещают в этом узле атом кремния. Следовательно, примеси бора и фосфора должны быть максимально удалены на первом этапе очистки. Полученный очищенный порошок кремния измельчают до nano-Si для дальнейшего его использования для нужд электроники либо используют в качестве исходного материала при последующем получении монокристаллов кремния из расплава.

## 1.2 Наноразмерные порошки кремния как перспективный анодный материал

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) — один из наиболее распространенных и используемых типов накопителей энергии в современных электронных и электротехнических устройствах, представленных на рынке. ЛИА состоят из двух электродов, один из которых отрицательно заряженный (анод), а второй положительно заряженный (катод). Пространство между катодом и анодом заполнено пористым сепаратором, служащий для предотвращения короткого замыкания между электродами. Недостатком литиевого электрода является его деформация во время циклирования [39].

На рисунке 4 изображена схема литиевого источника тока.

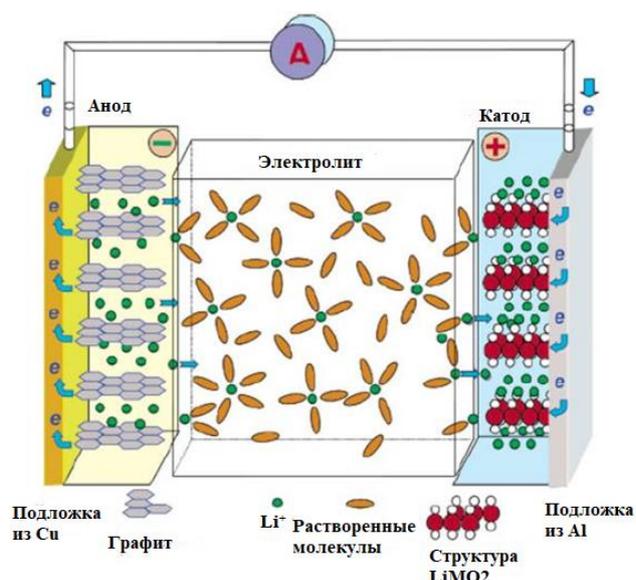


Рисунок 4 - Схема литиевого источника тока

Известно, что оловянные электроды имеют высокую разрядную емкость 700 мАч/г [40]. Недостатком же служит деформация кристаллической решетки во время интеркаляции лития. Использование графена в качестве анодного материала в ЛИА вызвано, безусловно, его физическими и механическими свойствами, такими как: развитая поверхность, высокая электропроводность, прочность, пластичность и тд. Современным решением повышения емкости электродных материалов является придание разнообразных форм графену. Еще одним решением повышения емкости отрицательного электрода вызвано применением многослойного или технического графена, получение которого основано на расщеплении природного графита на отдельные плоскости, которое происходит обычно за счет окисления графита в среде сильных окислителей и последующего разрушения его ультразвуком методом Хаммера [41].

На сегодняшний день одним из эффективных материалов анода ЛИА является кремний и его различные модификации до наноструктур.

Теоретическая емкость пористого кремния достигает 4140 мАч/г, в то время как емкость используемого графита меньше более чем в 10 раз (372 мАч/г).

Известно, что Si высокой чистоты имеет очень низкую электропроводность при комнатной температуре ( $<10^{-5}$  См/см) в то время, как легированный Si (Si как n-типа, так и p-типа) может иметь электропроводность  $\sim 10^{-2}$  См/см [42]. Эти значения значительно ниже, чем у углерода и графита, но выше, чем у некоторых материалов на оксидных электродах, таких как  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и  $\text{LiFePO}_4$ . Структуры на основе Si, способные выдержать напряжение при изменении объема анода, можно классифицировать следующим образом (рисунок 7) [43]:

- наночастицы, включающие как твердые, так и полые частицы (рисунок 5, а);
- сплошные структуры ядро-оболочка, в которых Si служит ядром, оболочка обычно представляет собой электронный и ионный проводник (рисунок 5, б);
- структуры с полым ядром и оболочкой, в которых ядро из Si является полым (рисунок 5, в), тогда как проводящая оболочка такая же, как структура твердое ядро-оболочка;
- структуры из желтковой оболочки (рисунок 5, г), в которых имеется пустота между твердым ядром Si и внешней проводящей оболочкой;
- тонкие пленки на проводящей подложке.



- а) твердые и полые частицы, б) твердые структуры ядро-оболочка, в) полые структуры ядро-оболочка, г) структуры желток-оболочка

Рисунок 5 - Частицы Si с различной внутренней архитектурой

Однако пористый кремний обладает низкой механической прочностью, что приводит к быстрой деградации анода и выходу аккумулятора из строя. Решением этой проблемы может быть применение наноструктурированных материалов.

Теоретически, новейшие литий-ионные аккумуляторы могут продлить срок службы телефонов и электромобилей на 40%. Суть этих аккумуляторов заключается в том, что можно заменить графитовый анод аккумулятора на кремниевый. Известно, что в качестве материала отрицательного анода выступают наночастицы кремния.

Исследования в Университете Drexel США и Trinity-колледж в Ирландии в настоящее время показывают, что еще большее улучшение может быть

достигнуто, если наночастицы кремния обогащены специальным материалом под названием MXene. «MXenes» - это двухслойные материалы, они производятся путем травления слоя из фаз MAX. К MAX-фазам относят карбиды, карбонитриды и нитриды переходных металлов. Общая формула, для определения MAX-фазы,  $M_n + 1AX_n$ , где M обозначает металл (Ti, V, Cr, Nb и т. д.), A обозначает элемент группы A (Al, Si, Sn, In и т. д.), X обозначает углерод и / или азот, а n = 1, 2 или 3 [44].

Один из этих процессов травления осуществляется простым погружением фазы MAX в плавиковую кислоту при комнатной температуре. Для получения MXene «глины» фазу MAX  $Ti_3AlC_2$  погружают в раствор фторида лития в соляной кислоте. MXenes производятся с композициями  $M_2X$ ,  $M_3X_2$  и  $M_4X_3$ . Листы MXene объединяются с частицами кремния, образуя стабильный анод, который можно использовать в литий-ионных аккумуляторах [45]. Такая корректировка может продлить срок службы литий-ионных аккумуляторов. Это возможно из-за способности двумерного материала MXene предотвращать расширение кремниевого анода до его точки разрыва во время зарядки – проблема, которая препятствовала его использованию до настоящего времени.

В качестве перспективного альтернативного материала анода кремний (Si) обладает большей емкостью, чем коммерческий анод, для создания литий-ионных батарей большой емкости. Однако, применение наночастиц Si в качестве анода затрудняется такими ограничениями, как объемное расширение, низкая проводимость и нестабильная интерфаза твердого электролита. Чтобы преодолеть эти ограничения, в работе [46] был предложен нанокompозит  $Si@Li_4Ti_5O_{12}$ , который был получен методом быстрого концентрирования при декомпрессивном кипении. Этот анод сочетает в себе преимущества наноразмерных частиц Si и слоя покрытия из чистого  $Li_4Ti_5O_{12}$  (LTO), улучшая рабочие характеристики литий-ионных аккумуляторов. Кроме того, процесс синтеза демонстрирует преимущества эффективности, простоты и экономичности, обеспечивая надежный метод изготовления нанокompозитных анодных материалов  $Si@Li_4Ti_5O_{12}$  большой емкости литий-ионных аккумуляторов.

В [47] сравнивали циклические характеристики частиц Si микроразмера (1–2 мкм) с наноразмерным Si (~ 0,1-0,15 мкм) с углеродным покрытием и без него. Их исследование ясно указывает на то, что наноразмерный Si имеет более высокую удельную емкость и лучшее удержание емкости, чем у микроразмерного Si (рисунок 6). Si микроразмера обладает удельной емкостью 650 мАч/г после 100 циклов с током заряда/разряда 100 мА/г, а его емкость составляет всего 20% по сравнению с первой емкостью заряда.

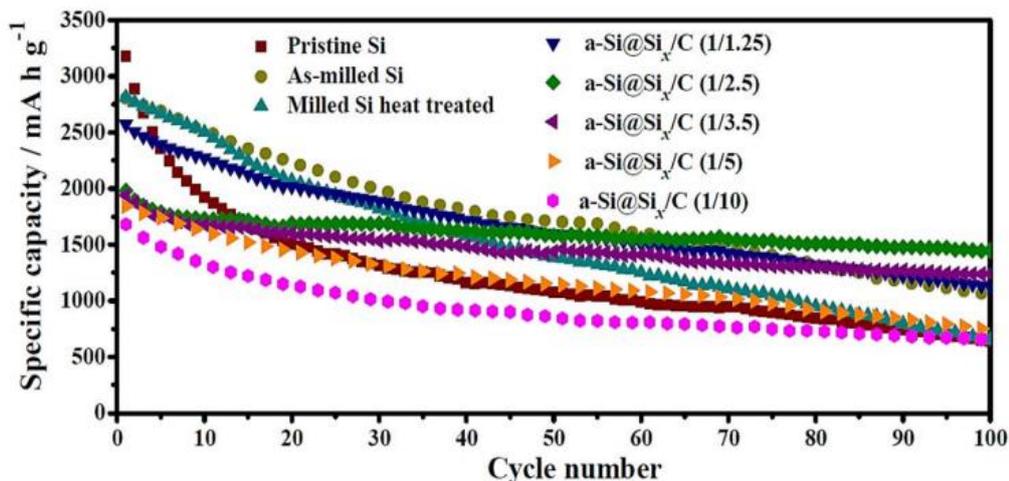
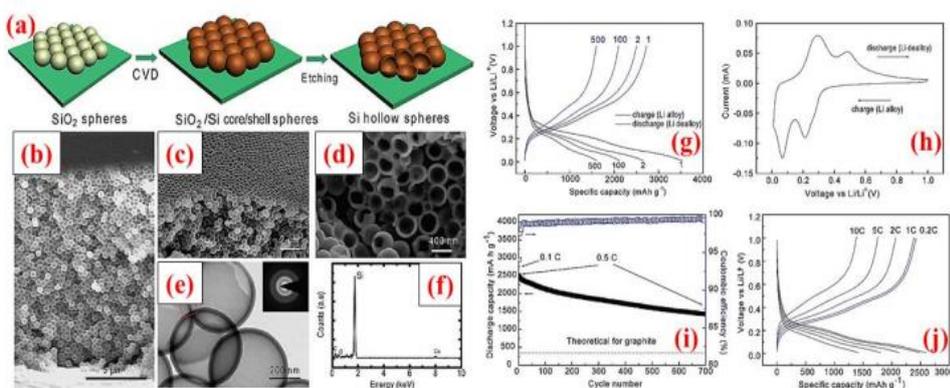


Рисунок 6 - Циклические характеристики аморфных частиц ядро-оболочка  $\text{Si@SiO}_x/\text{C}$  по сравнению с частицами  $\text{Si}$  микроразмера (нетронутый  $\text{Si}$ ) и  $\text{Si@SiO}_x$  наноразмера без углеродного покрытия ( $\text{Si}$  после измельчения) [47, с. 2952]

Наноразмерный  $\text{Si}$  демонстрирует емкость 1060 мАч/г после 100 циклов с сохранением емкости на 38%, а наноразмерный  $\text{Si}$  с углеродным покрытием  $\text{a-Si@SiO}_x/\text{C}$  (1/2,5) имеет емкость 1450 мАч и сохранение емкости 73% после 100 циклов [48]. Соответственно сохранение емкости можно улучшить путем уменьшения размера частиц из-за уменьшенной тенденции к растрескиванию частиц и меньшему изменению объема на частицу во время циклирования.

Авторы [49, 50] провели другое сравнение коммерческих наночастиц  $\text{Si}$  (~100 нм) с ( $\text{Si@C}$ ) и без углеродного покрытия ( $\text{Si}$ ). Углеродное покрытие образуется путем карбонизации полидопамина (PODA). Образовавшиеся частицы  $\text{Si@C}$  затем травят водным раствором  $\text{NaOH}$ , образуя структуру  $\text{Si@void@C}$ . Можно заметить, что наночастицы  $\text{Si}$  имеют самую высокую начальную удельную емкость, но их емкость очень быстро уменьшается. С углеродным покрытием (толщиной 5–8 нм) затухание емкости замедляется, но со временем емкость  $\text{Si@C}$  приближается к емкости наночастиц  $\text{Si}$  после 50 циклов, что указывает на ограниченность эффекта углеродного покрытия. В противоположность этому, структура желточной оболочки  $\text{Si@void@C}$  демонстрирует превосходную способность удерживать емкость и все еще обладает 804 мА·ч<sup>-1</sup> после 50 циклов. Пустота в структуре оболочки из желтка обеспечивает пространство для размещения объемного расширения и усадки во время циклов, тогда как углеродная оболочка обеспечивает стабильную поверхность раздела для стабильности слоя SEI и контактов частиц между собой, а также с проводящей добавкой и токосъемником. Следовательно, одних наночастиц недостаточно для сохранения хорошей емкости. Проектирование структуры частиц путем введения пустот для приспособления к увеличению объема является многообещающей стратегией для улучшения удержания емкости.

Другим способом введения пустот в структуру частиц является синтез полых частиц Si, на примере [51]. Полые частицы Si формируются с помощью матричного подхода с использованием твердых кремнеземных наносфер (диаметром 350 нм). Наносферы кремнезема отливают по каплям на лист из нержавеющей стали, а затем на наносферы наносят тонкий слой кремния посредством химического осаждения из паровой фазы (CVD) SiH<sub>4</sub> при 485°C. Толщина оболочки Si составляет около 10 нм. В конце ядро из диоксида кремния удаляют разбавленным раствором HF, что приводит к образованию полых сфер Si. Эти полые сферы Si связаны между собой и имеют начальную разрядную емкость 2725 мАч, что выдерживает 700 циклов с потерей емкости 8% в каждом 100 циклах (рисунок 7).



a) процесс образования полых кремниевых сфер; b-f) характеристики наносфер; g-j) электрохимические результаты

Рисунок 7 – Полые наноструктуры кремния в литий-ионных аккумуляторах [52]

Сохранение емкости намного лучше, чем у твердых наночастиц, потому что пустое пространство в полых сферах Si может вместить объемное расширение во время литирования и, таким образом, минимизировать вероятность образования трещин в частицах, а также уменьшить объемное расширение наружу. Последнее важно, потому что небольшое расширение объема или его полное отсутствие может привести к стабильному слою SEI и хорошему контакту между частицами и проводящими добавками [53].

Работа, выполненная авторами [54] показывает, что наноразмерные частицы (<20 нм) необходимы, чтобы избежать растрескивания частиц, но оптимизация размеров частиц необходима для получения высоких удельных емкостей и хорошего удержания емкости в течение циклов. Они показали, что наночастицы Si 5 нм имеют более низкую удельную емкость, чем наночастицы Si 10 нм и 20 нм во всем диапазоне из 40 исследованных циклов. Интересно, что удельная емкость всех наночастиц постепенно снижается в течение 40 циклов. Однако снижение емкости становится чрезвычайно малым, когда наночастицы Si толщиной 10 нм покрыты углеродной оболочкой посредством химического

осаждения из паровой фазы ацетилене при 500°C, что указывает на то, что ограничение расширения наночастиц Si сильной и проводящей оболочкой может значительно повысить стабильность цикла. В настоящее время в качестве альтернативного материала анода используется только чистый кремний с содержанием Si и его модификации.

### 1.3 Изменение свойств анода из наночастиц кремния в процессе интеркаляции

В процессе внедрения лития в нанокремний образуются интерметаллиды  $Li_xSi_y$  (рисунок 8) [55]. Способность интеркалировать литий влияет и на высокую теоретическую удельную емкость отрицательных электродов на основе кремния – 4140 мАч/г, что значительно превышает значения для металлического лития (3600 мАч/г) и графита (372 мАч/г).

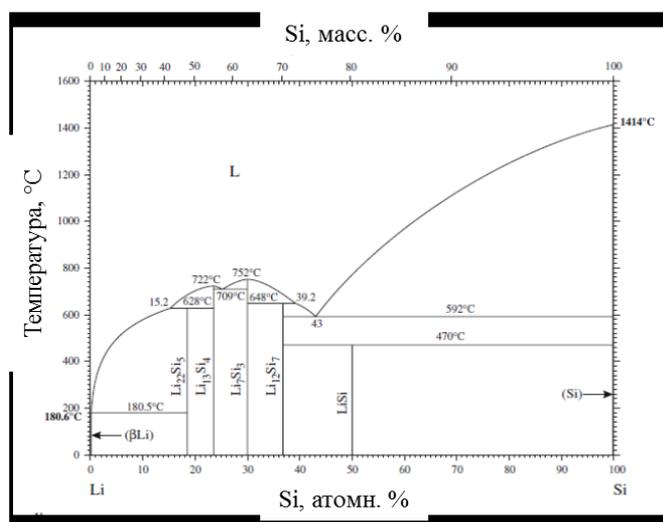


Рисунок 8 – Диаграмма состояния кремний-литий

Но при внедрении лития в кремний происходит сильное, почти трехкратное, увеличение удельного объема, приводящее к разрушению отрицательного электрода. Процесс схематически изображён на рисунке 9.

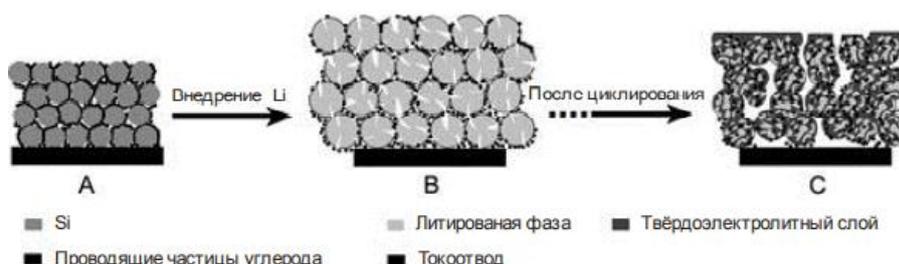


Рисунок 9 - Структурные изменения кремниевого анода в ходе внедрения лития [56]

Значения атомов лития и кремния в силицидах ( $\text{Li}_x\text{Si}_y$ ) определяется при циклировании. При анализе литературных источников [57-61] авторы придерживаются мнения, что при внедрении лития образуются шесть фаз литий-кремний:  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ,  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ ,  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ ,  $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ ,  $\text{Li}_{17}\text{Si}_4$ . Максимальное количество лития, приходящее на один атом кремния, образовывается в соединении  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ . Получение этих фаз ограничено при комнатной температуре [62]. При неполном литировании кристаллического кремния происходит его аморфизация с образованием литированных аморфных силицидов  $\text{Li}_x\text{Si}$  [63-70]. Образование метастабильной фазы  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  из аморфной происходит путем перекристаллизации [71-78]. Такая фаза нестабильна и приводит к деградации получаемого анода, несмотря на высокую теоретическую емкость получаемой структуры 3579 мАч/г.

При условии содержания лития в сплаве выше 70% происходит образование стабильной фазы с кристаллической решеткой. То есть кристаллический кремний более приемлем в использовании в качестве анодного материала, чем аморфный его аналог.

В целом литирование кристаллического кремния можно описать с помощью следующих химических процессов. Для кристаллического кремния реакция литирования будет в следующем виде:



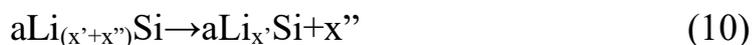
Для аморфного кремния реакция литирования будет иметь следующий вид:



Реакция делитирования интерметаллида  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ :



Реакция делитирования аморфного кремния:



В соединении  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  на 7 атомов кремния приходится 12 атомов лития, соответственно, объем лития больше, чем объем кремния в 2,17 раз. Изменение объема структур фазы Li-Si [79] приводит к образованию дендритов.

При циклировании на поверхности анода образуется состав  $\text{Li}_x\text{Si}_y$ . Согласно [80], чем меньше содержание лития при образовании сплава Li-Si, тем выше обратимость процессов заряда и разряда.

Исходя из вышеизложенного, кремний - потенциальный анодный материал с теоретической объемной емкостью 4140 мАч/г. В процессе литирования возможно расширение объема и как следствие, деформация анода. Для устранения объемного расширения анода необходимо применение

наноструктур.

#### 1.4 Постановка задач исследования

Современные наночастицы кремния для электронной промышленности получают силановыми методами, которые являются экологически небезопасными и потребляют большое количество электроэнергии. Поэтому поиски экологически чистых технологий получения анодов на основе наноструктурного кремния для литий-ионных аккумуляторов является актуальной задачей.

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.

Рафинирование кремния при помощи специальных одно-, двух-, трех- или четырехкомпонентных флюсов эффективно для получения наночастиц кремния без вреда на окружающую среду. Шлаковым рафинированием удаляются такие примеси из кремния, как Al, Ca, C, Mg, Fe, B, P и Ti.

Кислотным выщелачиванием возможно удаление более 90% примесей, присутствующих в металлургическом кремнии. Полученный очищенный порошок кремния после кислотного выщелачивания измельчают до nano-Si для дальнейшего его использования для нужд электроники либо используют в качестве исходного материала при последующем получении монокристаллов кремния из расплава.

В настоящее время в литературных данных известно лишь применение наночастиц кремния, полученных силановыми методами, для анодов литий-ионных аккумуляторов. Модификации наночастиц кремния, полученных металлургическим методом, не изучалось.

Исходя из вышеизложенного в работе были поставлены следующие задачи:

- усовершенствовать существующие методы очистки металлургического кремния от примесей шлаковым рафинированием и кислотным выщелачиванием и получить наноразмерные порошки кремния (UMG-Si, Si-dust).
- разработать технологические основы производства электродов литий-ионного аккумулятора из кремнийсодержащих нанопорошков и создать новую технологию изготовления анодов аккумуляторов с нанокремниевым анодом лазерной печатью.
- определить разрядную ёмкость полученных кремниевых анодов (UMG-Si, Si-dust, mc-Si).

## **Выводы по 1 разделу.**

В 1 главе диссертационной работы были рассмотрены этапы получения нанокремния и методы его очистки металлургическим способом для применения его в области электроники. При использовании кремния для нужд электроники особое внимание уделяется примесям, суммарное содержание которых не должно превышать 0,001%. Основными примесями являются:

- легирующие (B, P, As, Sb);
- металлы (Al, Fe, Cr, Ni, Cu, Ti, W, Ca, Na, K).

Основными методами очистки кремния в данной диссертационной работе были приняты шлаковое рафинирование и кислотное выщелачивание. Шлаковое рафинирование – очистка металлургического кремния с помощью специальных добавок (флюсов). Таким способом можно эффективно удалять такие элементы как F, Al, P, S, Ga, Ge, Sr. Кислотное выщелачивание - процесс обработки металлургического кремния различными кислотами, с целью удаления примесей. Кислотным выщелачиванием возможно удаление более 90% примесей, присутствующих в металлургическом кремнии.

В качестве анодного материала литий-ионных аккумуляторов выступают различные модификации нанокремния. Его теоретическая емкость превышает емкость используемого в настоящее время материала графита более чем в 10 раз. Согласно литературному поиску, кремний обладает низкой механической прочностью, что приводит к быстрой деградации анода и выходу аккумулятора из строя. Решением этой проблемы может быть применение наноструктурированных материалов кремния.

В качестве перспективного анодного материала могут выступать наночастицы модернизированного металлургического кремния (UMG-Si) и аспирационного материала на основе кремния (Si-dust), полученных металлургическим (физическим) методом, а именно шлаковым рафинированием и кислотным выщелачиванием.

## 2 МАТЕРИАЛЫ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1 Материалы и экспериментальное оборудование для проведения исследований

В данной диссертационной работе были приобретены следующие материалы:

- аспирационный материал на основе кремния (Si-dust) производства ТОО «Тәу-Кен Темір» фракциями 2-75 мкм,
- кремний марки Кр0 (MG-Si) фракциями до 15 мм производства ООО «РУСАЛ Кремний Урал»,
- нанопорошок литийкобальтата ( $\text{LiCoO}_2$ ) фирмы Linyi Gelin New Energy Co., Ltd., Китай, Ltd., Китай,
- мелкодисперсный порошок пропилена, полиметилметакрилат, поливинилиденфторид, полианилин и лимонная кислота,
- медная и алюминиевая фольга толщиной 0,5мм.

Порошки Si-dust и MG-Si были исследованы на микроструктурный анализ и на содержание примесей. Микроструктурный анализ проводили на электронном просвечивающем микроскопе JEM2100. Увеличение микроскопа от 50 до 1500000 крат позволяет полностью изучить атомно-кристаллическую структуру материала, включая морфологию и характеристику кристаллической структуры, характеристики типа и распределения разных дефектов кристаллического строения (границы зерен, дефекты упаковки, дислокации, разные комбинации точечных дефектов) [81], а также проводить химический анализ выделяющихся в сплавах частиц и разных включений (в том числе газовых пузырей, пустот), изучать доменную структуру.

Содержание примесей определяли на оптическом спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES) «Optima 2000DV», фирмы PerkinElmer. Средняя чувствительность данного оборудования составляет 10-5% при пределах обнаружения элементов 0,1-0,01 ppm. Метод основан на измерении интенсивности атомной эмиссии различных элементов возбуждаемой индуктивно-связанной плазмой (атомно-эмиссионная спектрометрия– АЭС). Первоначально пробы разлагаются в кислоте или смеси кислот, затем полученный раствор разбавляется до необходимой концентрации. Далее раствор распыляется в камере, где происходит возбуждение спектров с помощью высокочастотной индуктивно-связанной плазмы (ИСП) [82].

Для определения фракционного анализа использовалась аналитическая просеивающая машина Retsch AS 200, Германия, которая используются для исследований и разработки, контроля качества сырья и готовой продукции, а также в контроле производственной деятельности и лазерный анализатор размеров частиц SALD-7500, Япония. Аналитическая просеивающая машина Retsch AS 200 управляемая электромагнитным приводом гарантирует оптимальную адаптацию к каждому веществу, фракции с узким распределением

по размерам частиц могут быть получены даже при очень коротких временах рассева. Имеется аналоговый контроль амплитуды и времени рассева [83]. Время рассева – 5 минут. Фракции MG-Si до проведения очистки измельчали до небольших фракций размером 3-5 мм на лабораторной щековой дробилке Pulverisette 1 производительностью 200 кг/час, которая применяется для предварительного дробления грубых твёрдых материалов. Дробленный кремний исследовался на наличие примесей на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре РЛП 21 производства ТОО «Аспап ГЕО», Казахстан в аналитической лаборатории ТОО «Центр Консалтинг» (АЛ ТОО «ЦК»), аккредитованной в системе аккредитации Республики Казахстан на соответствие требованиям ГОСТ ISO/IEC 17025-2019. Фракции Si-dust и UMG-Si для дальнейшего применения в качестве электродных материалов измельчали до значений 500 нм с помощью сухого и коллоидного помола. Для измельчения порошка была использована планетарная шаровая мельница Retsch PM 100, производства Германии, скоростью до 650 об/мин. Сухой помол проводили в течение 10 минут до значений 1000 нм. Для получения нанометрической фракции проводился коллоидный помол в растворе 70 г масла при интервальном режиме (10 минут измельчения/ 10 минут перерыв). Общее время измельчения составляло 4 часа.

Для проведения экспериментальных плавов по очистке MG-Si шлаковым рафинированием была использована индукционная печь с графитовым тиглем емкостью 60 литров и мощностью 100 кВт. Для выращивания кристаллов кремния использовалась установка роста кристаллов кремния TCR-5C-1к/т, производитель Techno Search Corporation (Япония).

В качестве материалов для анодов на основе кремния были использованы следующие материалы: аспирационный материал на основе нанопорошка кремния (Si-dust) фракциями до 100 нм, нанопорошок кремния фракциями до 100 нм, прошедший 2-х этапную очистку шлаковым рафинированием и кислотным выщелачиванием (UMG-Si), монокристаллический кремний (mc-Si), выращенный методом Чохральского. В качестве материалов для катодов были использованы коммерческие порошки  $\text{LiCoO}_2$ . В качестве сепараторной мембраны при сборке ЛИА использовали коммерческий мелкодисперсный порошок полипропилена. В качестве связующих материалов использовали полиметилметакрилат, поливинилиденфторид, полианилин и лимонную кислоту. Для сборки электродов ЛИА лазерной печатью была использована самостоятельно собранная установка. Для магнетронного напыления пленок из mc-Si использовалась магнетронная установка ARC 2000. Определение толщины получаемой пленки производили на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6490LA с диапазоном увеличения до 300000 крат. Сушка готовых отрицательных электродов проводилась в сушильном шкафу SNOL75/600 фирмы АВ Umega-Group. Прессование готовых электродов проводили на лабораторном стане ДУО 120, предназначенным для прокатки заготовок толщиной от 0,4 до 10,0 мм и шириной до 120 мм.

Все образцы полученных электродов подвергались исследованию структурных характеристик и химических связей методом Рамановской спектроскопии, растровой электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Рамановская спектроскопия проводилась на установке Ntegra Spectra с использованием возбуждающего лазера с длиной волны 473 нм. Диаметр лазерного пятна, сфокусированного на образце, составлял 2 микрометра. Время накопления сигнала 60 секунд. Спектральное разрешение  $4 \text{ см}^{-1}$ . Растровая электронная микроскопия проводилась на микроскопе JEOL JSM-6490LA, используемый для определения химических элементов, микроанализа для определения элементного состава образца. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) проводилась на установке Ntegra Therna. АСМ является современным методом исследования поверхности и поверхностных свойств.

Для сборки литий-ионного аккумулятора использовался бокс перчаточный СПЕКС ГБ 03-2М, предназначенный для получения наноматериалов в инертной атмосфере аргона. Электрохимические исследования заряда/разряда экспериментальных макетов ЛИА проводились на потенциостат-гальваностате Р-40Х при режиме С/5 в интервале 0-2 В методом гальваностатического циклирования.

## 2.2 Методология проведенных экспериментов

### 2.2.1 Оптическая спектрометрия для определения содержания примесей

Содержание примесей определяли на оптическом спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES) «Optima 2000DV», фирмы PerkinElmer. Для определения примесей в исходном составе необходимо измельчить куски кремния MG-Si до фракций 5 мм и растворить кремний смесью кислот (метод автоклавного разложения кварцита смесью кислот).

Дробление или измельчение кремния проводили на лабораторной щековой дробилке Pulverisette 1. Дробленные кусочки собирали в полипропиленовый стакан и промывали дважды (в проточной воде от внешних загрязнений и в дистиллированной воде). Промытые водой кусочки кремния промывались в 6М HCl (соляной кислоте), для очистки от возможного дополнительного загрязнения примесью железа кремния после дробления. После промывки кремния в растворе соляной кислоты, кремний промывали в дистиллированной воде до pH-нейтрального состояния. Промытые кусочки кремния помещались в чашку Петри и сушились в сушильном шкафу в течение часа при температуре 100-110<sup>0</sup>С до полного высыхания. Высушенная проба измельчалась до размеров частиц около 1 мкм на дисковой мельнице Pulverisette 13.

Для определения микроэлементов в тефлоновый стакан собирают измельченный кремний массой 0,2 грамма. Для полного растворения кремния в стакан добавляется 9 мл концентрированной плавиковой кислоты (HF) и 6 мл концентрированной азотной кислоты (HNO<sub>3</sub>). Стакан плотно закрывают и помещают в автоклав. Разложение кремния проводится при температуре равной

150<sup>0</sup>С в течение 3-х часов. После охлаждения до комнатной температуры, охлажденный автоклав извлекают, вынимают тефлоновый стакан, открывают крышку. Полученный раствор кремния в кислотах количественно переносят в тефлоновый стакан, предварительно обработанным 1%-ным раствором HNO<sub>3</sub>. Полученный раствор выпаривают до объёма 0,5-1 см<sup>3</sup>. После этого стенки стакана промывают 1%-ным раствором HNO<sub>3</sub>, порциями по 2 см<sup>3</sup> - три раза, после каждого ополаскивания промывной раствор количественно переносится в полипропиленовую пробирку, полученный конечный объем доводится до 20 см<sup>3</sup> 1%-ным раствором HNO<sub>3</sub> и тщательно перемешивается. Данный раствор и будет являться исходным раствором для проведения элементного анализа.

#### 2.2.2 Методы очистки кремния

*Методика шлакового рафинирования очистки металлургического кремния.* Из многообразия оксидов и фторидов, используемых в качестве флюсов, нами были определены составы пяти шлаковых смесей (Таблица 2). Количество кремния на одну плавку составило 5 кг, соотношение флюс/кремний 1:1.

Таблица 2 – Состав шлаковых смесей

| №        | CaO, %<br>(кг) | SiO <sub>2</sub> , %<br>(кг) | CaF <sub>2</sub> , %<br>(кг) | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , %<br>(кг) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %<br>(кг) | MgO, %<br>(кг) |
|----------|----------------|------------------------------|------------------------------|---|--|----------------|
| Смесь №1 | 15 (0,5)       | 45 (2,5)                     | 10 (0,5)                     | 30 (1,5)                                    |  |                |
| Смесь №2 |                | 55 (3)                       |                              | 45 (2)                                      |  |                |
| Смесь №3 | 40 (1,5)       | 45 (2,5)                     | 15 (1)                       |   |  |                |
| Смесь №4 | 35 (1,5)       | 40 (2)                       |                              |   |  | 25 (1,5)       |
| Смесь №5 | 30 (2)         | 40 (2)                       |                              |   | 20 (0,5)                                   | 10 (0,5)       |

Техническая спецификация компонентов шлаковых смесей представлена в таблице 3.

Таблица 3 - Техническая спецификация компонентов шлаковых смесей

| № | Наименование шлаковой смеси  | Содержание основного компонента, % | Марка, производитель            |
|---|--|------------------------------------|---------------------------------|
| 1 | 2  | 3                                  | 4                               |
| 1 | оксид кальция CaO<br>(известь негашеная)                                   | 90 - 100                           | Univar Canada Ltd               |
| 2 | диоксид кремния SiO <sub>2</sub>   | больше 99,5                        | США, штат Теннесси              |
| 3 | фторид кальция CaF <sub>2</sub><br>(плавиковый шпат)                       | 99,0-102                           | Sigma-Aldrich, Германия         |
| 4 | карбонат натрия Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>(кальцинированная сода) | 95                                 | ОАО «Сода» Россия, ГОСТ 5100-85 |

Продолжение таблицы 3

| 1 | 2                                       | 3       | 4                                    |
|---|---|---------|--------------------------------------|
| 5 | оксид алюминия $Al_2O_3$<br>(глинозем)  | 95,1    | ТУ 1711-004-25074287-2013,<br>Россия |
| 6 | оксид магния $MgO$<br>(магнезия жженая) | 98,54%. | REMAGAC, Мексика                     |

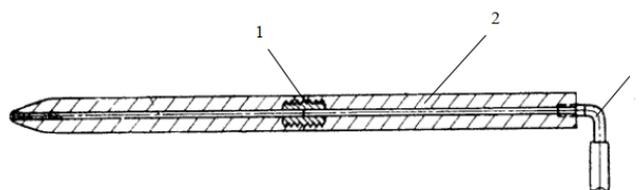
Плавку кремния проводили в индукционной печи по следующему технологическому регламенту плавки представленному в таблице 4.

Таблица 4 - Технологический регламент плавки MG-Si

| № | Порядок и наименование произведенных действий  | Температурный режим, °С |
|---|--|-------------------------|
| 1 | Включение печи, разогрев печи  | 1300                    |
| 2 | Загрузка в печь первой части шихты (1,6 кг) и одной третьей части шлаковой смеси, плавление шихты  | 1300                    |
| 3 | Загрузка в печь второй части шихты (1,7 кг) и одной третьей части шлаковой смеси, плавление шихты  | 1550                    |
| 4 | Загрузка в печь третьей части шихты (1,7 кг) и одной третьей части шлаковой смеси, плавление шихты | 1600                    |
| 5 | выдержка в течение 5 минут и слив полученного расплава в изложницу                                 | -                       |

Плавка металлургического кремния проводилась в интервале времени 22 - 40 минут. В результате было проведено 25 экспериментальных плавов, которые были исследованы на наличие примесей. Слив полученных расплавов происходил через леточное отверстие в изложницу с применением устройства для прожига леточного отверстия [84].

Большинство плавильных агрегатов для выпуска металла, шлака, полупродукта и других расплавов оснащены леточными отверстиями позволяющими универсально вести процесс разлива металла [85-88]. Предлагаемое техническое решение состоит в устройстве для прожига кислородом леточного отверстия в огнеупорной массе, включающее канальное приспособление в виде трубы с внутренним диаметром 8÷20 мм и толщиной стенки 6÷12 мм из многослойной бумаги, скрепленной кварцевым стеклом (рисунок 10).



1 – резьба; 2 - несущий корпус; 3 - штуцер

Рисунок 10 - Устройство для прожига леточного отверстия

Прожиг леточного канала осуществляется на печи для производства металлического кремния с мощностью трансформатора 1000 кВт с одним леточным каналом. Разливка с графитированными электродами диаметром 1200 мм готового металла производится в специальные изложницы – «рамки» (рисунок 11).



Рисунок 11 - Разливка кремния с применением устройства для прожига леточного отверстия

На начальном этапе разделки леточного канала осуществляется бурение леточного отверстия диаметром 60 мм. Достигнув высокотемпературных слоев футеровки, определяемых с помощью тепловизора либо по шкале интенсивности свечения огнеупорных материалов в зависимости от температуры вишнево-красный  $800 \div 900^\circ\text{C}$ , оранжевый (темно- и светло-)  $1100 \div 1200^\circ\text{C}$  производится подвод трубки из целлюлозы и подача кислорода с чистотой  $93 \div 99\% \text{ O}_2$ . Изготовление целлюлозной трубки основано на том, что на цилиндрический стальной стержень диаметром  $8 \div 20$  мм с коническим концом накручивается бумажная лента шириной 150 мм по спирали с проклеиванием силикатным материалом. Зажав конический конец, либо выбиванием, трубка извлекается, просушивается при температуре  $60 \div 70^\circ\text{C}$  в течение 4 часов. При проталкивании трубки вглубь футеровки леточной массы наблюдается прожиг, после чего просматривается слив металлургического кремния.

Экономический эффект наблюдается за счет снижения стоимости целлюлозной трубки в отличие от стальной и повышение качества выпускаемой продукции.

*Методика кислотного выщелачивания очистки металлургического кремния.* Для проведения кислотного выщелачивания пробу металлургического кремния, после шлакового рафинирования, отделяли от шлака, промывали и измельчали до фракций размером 3-5 мм. Промывка проб кремния проводилась растворами соляной, плавиковой и азотной кислот. Соотношение твердого (кремниевого порошка) к жидкости (растворов кислот) 1:5. Последовательность проведения кислотной очистки представлена в таблице 5.

Таблица 5 - Последовательность проведения очистки кремния методом кислотного выщелачивания в два этапа

| № | Этап               | Масса кремния и кислоты   | Краткое описание   | Время обработки, ч |
|---|--------------------|---|--|--------------------|
| 1 | 2                  | 3   | 4  | 5                  |
| 1 | Первый этап        | 300г кремния + 1500 мл 10% соляной кислоты                                | Кремния и 10% раствор соляной кислоты (HCl) в соотношении 1:5 перемешивали механической мешалкой с постепенным нагревом раствора через 30 минут до 60 <sup>0</sup> С.  | 6                  |
| 2 | Промежуточный этап | -   | Раствор отделяем от кремния декантацией и сливаем его в сосуд на нейтрализацию, промываем дистиллированной водой до нейтрального состояния. Далее промываем дистиллированной водой с нагревом (50-60 <sup>0</sup> С) в течение 1 часа. | 1,5                |
| 3 | Второй этап        | 200г кремния, 1000мл 5%-го раствора HF и 10%-го раствора HNO <sub>3</sub> | Кремний смешивали с 5%-м раствором плавиковой (HF) и 10%-м раствором азотной (HNO <sub>3</sub> ) кислот одновременно перемешивали механической мешалкой с постепенным нагревом раствора до 40 <sup>0</sup> С через 15 минут.           | 3                  |

Продолжение таблицы 5

| 1 | 2                   | 3 | 4  | 5   |
|---|---------------------|---|--|-----|
| 4 | Заключительный этап | - | Кремний отделяем от кислот декантацией, промываем дистиллированной водой до нейтрального состояния. Далее промываем дистиллированной водой с нагревом (50-60 <sup>0</sup> С) в течение 1 часа. Высушивание в сушильном шкафу при температуре 100 <sup>0</sup> С. | 1,5 |

Полученный после кислотной обработки кремний UMG-Si снова заново анализируют на эффективность удаления примесей методом оптической спектроскопии.

*Рост кристалла из расплава.* Для выращивания кристаллов кремния использовалась установка роста кристаллов кремния TCR-5C-1к/т, производитель Techno Search Corporation (Япония). До начала проведения плавки для выращивания монокристаллов методом Чохральского, был проведен рост кристаллов с использованием коммерческого высокочистого кремния, в результате которого был получен монокристалл кремния. Последующие процессы роста проведены с использованием кремния, полученного после 2-х этапной очистки (UMG-Si). Предварительно после кислотной очистки была проведена дополнительная очистка в растворе азотной кислоты и выдержка расплава кремния в вакууме, что также позволило минимизировать количество примесей в порошке кремния. Порошок кремния UMG-Si загружался в тигель из высокочистого кварца диаметром 5 см и высотой 7 см, который помещался в нагревательный графитовый блок установки. Кварцевый тигель устанавливался в нагревательном блоке в нижнее положение. Графитовый блок нагревался до 1500<sup>0</sup>С в течение 2 часов. При таком положении порошок кремния нагревался одновременно. Процесс проводился в инертной атмосфере, в качестве инертного газа использовался аргон. Монокристаллический кремний (затравка) в форме стержня квадратного сечения размером 5x5 мм<sup>2</sup>, закрепленный на штоке вольфрамовым проводом опускался в тигель. Затравка служит магнитом для вылавливания частиц кремния в расплаве. Из слитков кристалла кремния, полученных методом Чохральского, проводились работы по подготовке образцов для последующего магнетронного напыления. Подготовка образцов выращенного монокристалла к проведению магнетронного напыления включает в себя следующие этапы:

- резка кристалла алмазным диском на тонкие плоскопараллельные пластины;
- шлифовка пластин абразивными микропорошками;
- полировка пластин с использованием микропорошков синтетического алмаза марок АСМ7 – АСМ1, с размером зерна от 7 мкм до 1 мкм и мельче;

- химическая обработка пластин (обезжиривание и промывка в деионизованной воде). В ходе трехэтапной очистки кремния был получен монокристаллический кремний. Толщина пластин составляла 200 мкм.

2.2.3 Методы изготовления электродов на основе кремния для литий-ионного аккумулятора и электрохимические испытания экспериментальных макетов

Все электродные материалы, исследованные в данной работе, были изготовлены самостоятельно, либо выполнены в процессе исследования в других научных организациях (табл. 5, 6).

В таблице 6 приведены 3 группы в зависимости от материала анода.

Таблица 6 – Образцы электродов

| № | Материал анода  | Материал катода                         | Сепаратор                             |
|---|---|---|---------------------------------------|
| 1 | Аспирационный материал на основе кремния (Si-dust)            | Коммерческий порошок LiCoO <sub>2</sub> | Мелкодисперсный порошок полипропилена |
| 2 | Кремнийсодержащий порошок, после 2-х этапной очистки (UMG-Si) | Коммерческий порошок LiCoO <sub>2</sub> | Мелкодисперсный порошок полипропилена |
| 3 | Тонкие пленки кремния (mc-Si)                                 | Коммерческий порошок LiCoO <sub>2</sub> | Мелкодисперсный порошок полипропилена |

Отрицательные электроды были получены различными методами, представленными в таблице 7.

Таблица 7 – Методы получения анодов ЛИА

| № | Материал   | Метод получения отрицательного электрода | Организация-изготовитель                        |
|---|--|--|---|
| 1 | Аспирационный материал на основе кремния (Si-dust)           | Намазная технология, лазерная печать     | НАО «Карагандинский индустриальный университет» |
| 2 | Кремнийсодержащий порошок после 2-х этапной очистки (SOG-Si) | Лазерная печать                          | НАО «Карагандинский индустриальный университет» |
| 3 | Тонкие пленки кремния (mc-Si)                                | Магнетронное напыление                   | ТОО «Физико-технический институт»               |

В качестве сепараторной мембраны при сборке ЛИА использовали мелкодисперсный порошок полипропилена. В качестве связующих материалов использовали полиметиметакрилат, поливинилиденфторид, полианилин и лимонную кислоту.

Для сборки электрода намазной технологией в качестве материала анода был использован измельченный Si-dust с фракциями 100 нм.

*Намазная технология* проходит в 4 этапа:

- подготовка подложки из меди (обезжиривание этиловым спиртом);
- смешивание и гомогенизация основных компонентов электродной массы (смеси порошка кремния и связующих материалов (полиметиметакрилат, полианилин, поливинилиденфторид и лимонная кислота);
- нанесение электродной массы на подготовленную подложку;
- высушивание и прессование электродов на вальцах.

Готовый анод сушили в течение часа при 120<sup>0</sup>С.

*Лазерная печать.* Анализируя известные способы создания литий-ионных аккумуляторов путем проведения патентных исследований [89-91], разработав новую технологию, подтвердив её достоверность, была запатентована инновационная технология сборки ячеек «Блок литий-ионных аккумуляторов» [92]. Изобретение относится к электротехнической промышленности и может быть использовано при производстве блоков литий-ионных аккумуляторов, предназначенных для использования в качестве накопителей энергии для электротранспорта, альтернативной энергетики, источников бесперебойного питания, систем рекуперации электроэнергии и выравнивания сетевых нагрузок.

К преимуществам предлагаемой конструкции блока аккумуляторов относится снижение массы блока, снижение расхода токоведущих частей. Это позволит эффективнее использовать аккумулированную электроэнергию в электротранспорте в связи с общим снижением массы электротранспортного средства. Также станет возможным ускоренная зарядка блока аккумуляторов, что позволит применять электротранспорт на длинных маршрутах при лимитированных затратах времени на промежуточные остановки.

Общую формулу лазерной печати блока литий-ионных аккумуляторов: состоящий из призматических ячеек, включающих анод, катод, разделенных сепаратором, и электрически контактирующих через литийсодержащий электролит, расположенных в блоке электрически параллельно, электрически соединяющиеся (между собой) одноименным материалом можно представить следующим образом:

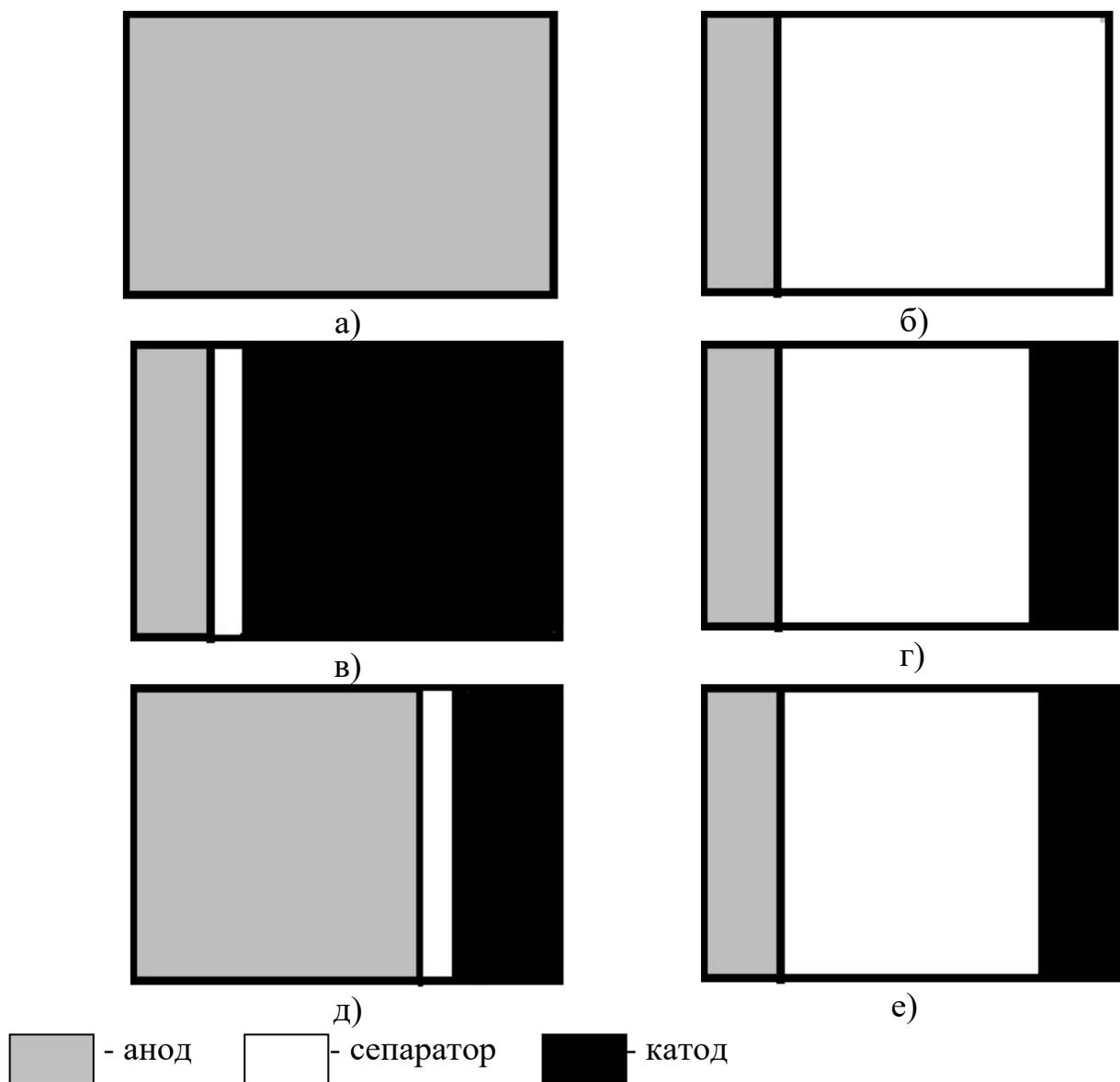


где С – сепаратор;

N – катод.

Создание блока осуществляется при помощи лазерного метода печати [92], с применением в качестве порошковой краски материалов для анода, катода и сепаратора. Печать осуществляется на токоведущей подложке. В качестве материала анода служит нанопорошок кремния (Si-dust и UMG-Si) с размером частиц до 100 нм с добавлением токопроводящего связующего. На поверхность частиц нанопорошка кремния методом пропитки наносят слой связующего материала. В качестве материала катода используется коммерческий нанопорошок литированного оксида кобальта LiCoO<sub>2</sub> пропитанного

полианилином. В качестве материала для сепаратора используется мелкодисперсный порошок полипропилена. Печать производится послойно. Толщина слоев устанавливается до 1500 нм. Первоначально производится печать первых двух слоев согласно рисункам 12, а) и 12, б). Печать следующих слоев происходит по циклической схеме, последовательным повторением слоев, представленных на рисунках 12, в), 12, г), 12, д), 12, е).



а – первый слой, б – второй слой, в – третий слой, г – четвертый слой,  
д – пятый слой, е – шестой слой

Рисунок 12 - Схема слоев блока аккумуляторов с нанометрической толщиной электродов

Каждый последующий слой закрепляется способом термической обработки. Скрепление наночастиц происходит за счет плавления полимерного электролита (связующего вещества), входящего в состав материала катода и анода, а также плавления изолирующего полимера (полипропилена) при

формировании пленки сепаратора. Мощность термической обработки регулируется таким образом, чтобы обеспечить диффузионную пористость сепаратора для жидкого электролита с одной стороны и невозможность прямого контакта катода и анода в результате нанесения нано порошков в процессе печати, с другой стороны. Количество циклов печати слоев зависит от необходимой емкости аккумуляторной батареи. Печать завершается на создании слоя по рисунку 12, г) или 12, е) (идентичны).

Катодный и анодный тоководы припаиваются к соответствующим коллекторам катодного и анодного блока. Полученный блок с тоководами помещается в электроизолирующий корпус, заливается литийсодержащим электролитом и герметично запаивается.

На рисунке 13 представлена 3D модель схемы блока аккумуляторов.

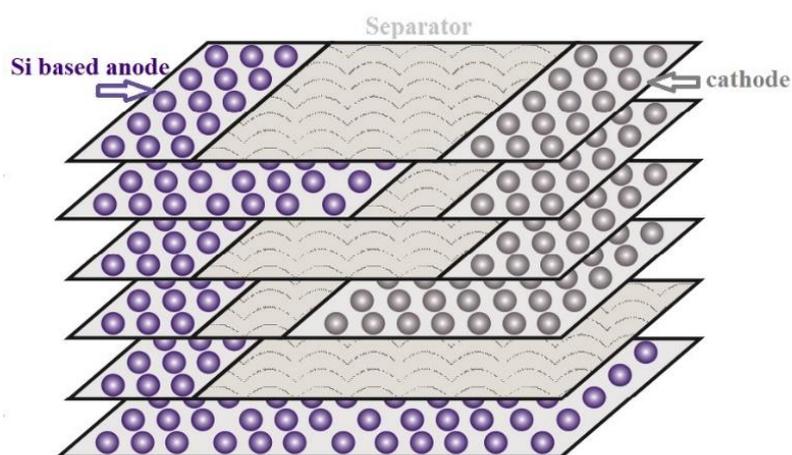


Рисунок 13 – 3D модель схемы блока аккумуляторов выполненной лазерной печатью

Из рисунка 13 видно, что техническое решение достигается путем применения новой конструкции блока литий-ионных аккумуляторов с множеством плоских призматических анодов, которые соединяются между собой общим коллектором из одноименного материала, закрепленным на общей токопроводящей подложке. Анодная система контактирует через литийсодержащий электролит с аналогичной катодной системой. Между призмами анодов и катодов находятся - призматические перфорированные сепараторы, предотвращающие саморазряд блока. Пространственно, анодная и катодная системы расположены параллельно друг другу с чередованием анодной и катодной призмы. Система катодов и анодов блока литий-ионных аккумуляторов помещена в единый закрытый корпус с токоведущими выводами и помещенным в корпус электролитом.

*Магнетронное напыление.* Пленки кремния для изготовления отрицательного электрода наносили путем магнетронного напыления. Магнетронное напыление проводили на установке ARC 2000. Мишенью служил кристаллический кремний, выращенный методом Чохральского. Подложкой

выступала медная фольга толщиной 0,5 мм с различной степенью разности (шероховатости), которая была предварительно протравлена спиртовым раствором аммиака. Медная фольга подверглась абразивной обработке наждачной бумагой со средним размером зерен 200 мкм.

Для всех полученных образцов использовались следующие режимы напыления:

- предварительный вакуум -  $10^{-5}$  Torr;
- скорость потока аргона во время распыления составляла 22,8 sccm;
- частота распыления – 13,56 Гц;
- расстояние от подложки до мишени – 30 мм;
- время напыления – 20 ÷ 60 мин;
- давление паров аргона – разное для всех образцов.

*Электрохимические испытания экспериментальных макетов литий-ионных аккумуляторов.* Электрохимические испытания литирование /делитирование (заряд/разряд) анодов осуществлялись в гальваностатическом режиме при токе 0,1 А/г в интервале 0-2 В при режиме C/5 (время заряда и время разряда составляло по 5 ч) методом гальваностатического циклирования. Целью проведения электрохимических испытаний является определение удельной ёмкости электродов. Значения емкости 1 и 10 циклов каждого образца наносились на график зависимости емкости от значений потенциалов.

## **Выводы по 2 разделу.**

В данной главе диссертационной работы описаны необходимые материалы, приборы и методика проведения исследований:

1. В качестве исходных данных были использованы следующие материалы – наночастицы аспирационного материала кремния (Si-dust), металлургический кремний (MG-Si) после 2-х этапной очистки (UMG-Si) с последующим измельчением до наноразмеров (100 нм), монокристаллический кремний (mc-Si).

2. Обоснован метод очистки металлургического кремния (MG-Si) шлаковым рафинированием и кислотным выщелачиванием до модернизированного кремния металлургического кремния (UMG-Si).

3. Для проведения шлакового рафинирования были подобраны оптимальные составы шлаковых смесей из оксида кальция CaO (известь негашеная); диоксида кремния SiO<sub>2</sub>; фторида кальция CaF<sub>2</sub> (плавиковый шпат); карбоната натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (кальцинированная сода); оксида алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (глинозем); оксида магния MgO (магнезия жженая).

4. Для проведения кислотного выщелачивания были подобраны оптимальные составы растворов кислот: 10%-ный раствор соляной кислоты HCl, 5%-й раствор плавиковой кислоты HF и 10%-й раствор азотной кислоты HNO<sub>3</sub>.

5. Обоснованы методы изготовления отрицательных электродов:

- намазная технология;
- лазерная печать;
- магнетронное напыление.

6. Обоснована методология электрохимического испытания экспериментальных макетов литий-ионных аккумуляторов.

### 3 ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРОШКОВ КРЕМНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМОГО ДЛЯ СОЗДАНИЯ АНОДОВ

#### 3.1 Определение элементного анализа исходных кремнийсодержащих порошков

Проведен элементный анализ аспирационного материала на основе металлургического кремния. Аспирационный материал на основе кремния (Si-dust) был получен при производстве металлургического кремния (MG-Si), в процессе улавливания продуктов химического реагирования в шихте реакционными газами из газосборного зонда по системе газоходов на газоочистку. Si-dust имеет вид темно-серой пыли (рисунок 14).



Рисунок 14 – Образцы кремнийсодержащего порошка ТОО «Tau-KenTemir»

Для определения исходных фракций, Si-dust был просеян на аналитической просеивающей машине Retsch AS 200. Размеры каждой частички кремниевой пыли варьируются от 2 до 75 мкм (рисунок 15).

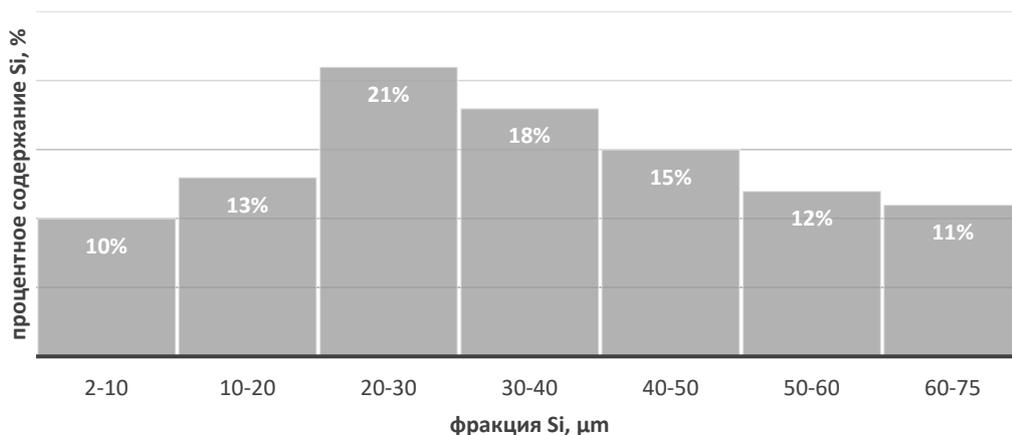


Рисунок 15 - %-ное содержание различных размеров частиц в Si-dust

Из рисунка 15 следует, что более 60% порошка, имеет размер менее 45 мкм.

Микроструктурный анализ и энерго-дисперсионный анализ Si-dust проводился на электронном сканирующем микроскопе JEOL JSM-6490LA с целью определения химических элементов, идентификации зерен пыли (рисунок 16-18).

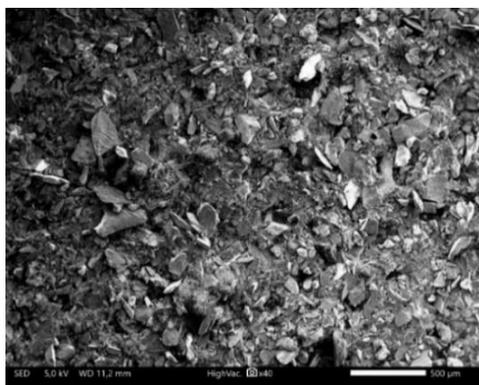


Рисунок 16 – Сканирующая электронная микроскопия кремния с увеличением x40

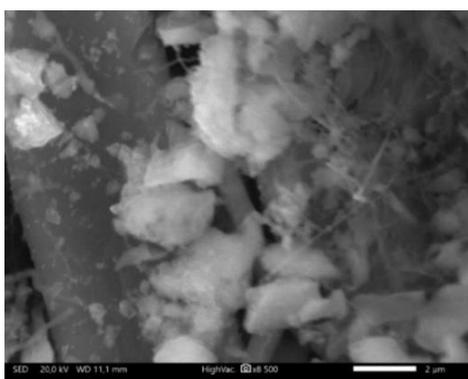


Рисунок 17 – Сканирующая электронная микроскопия кремния с увеличением x8500

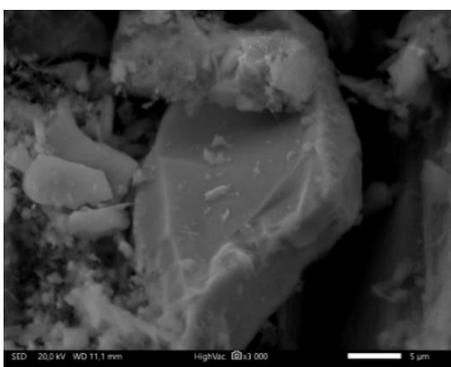


Рисунок 18 – Сканирующая электронная микроскопия Fe в пыли с увеличением x3000

Результаты EDS элементарного картирования и энерго-дисперсионный анализ образца поперечного сечения представлены на рисунках 19, 20 соответственно.

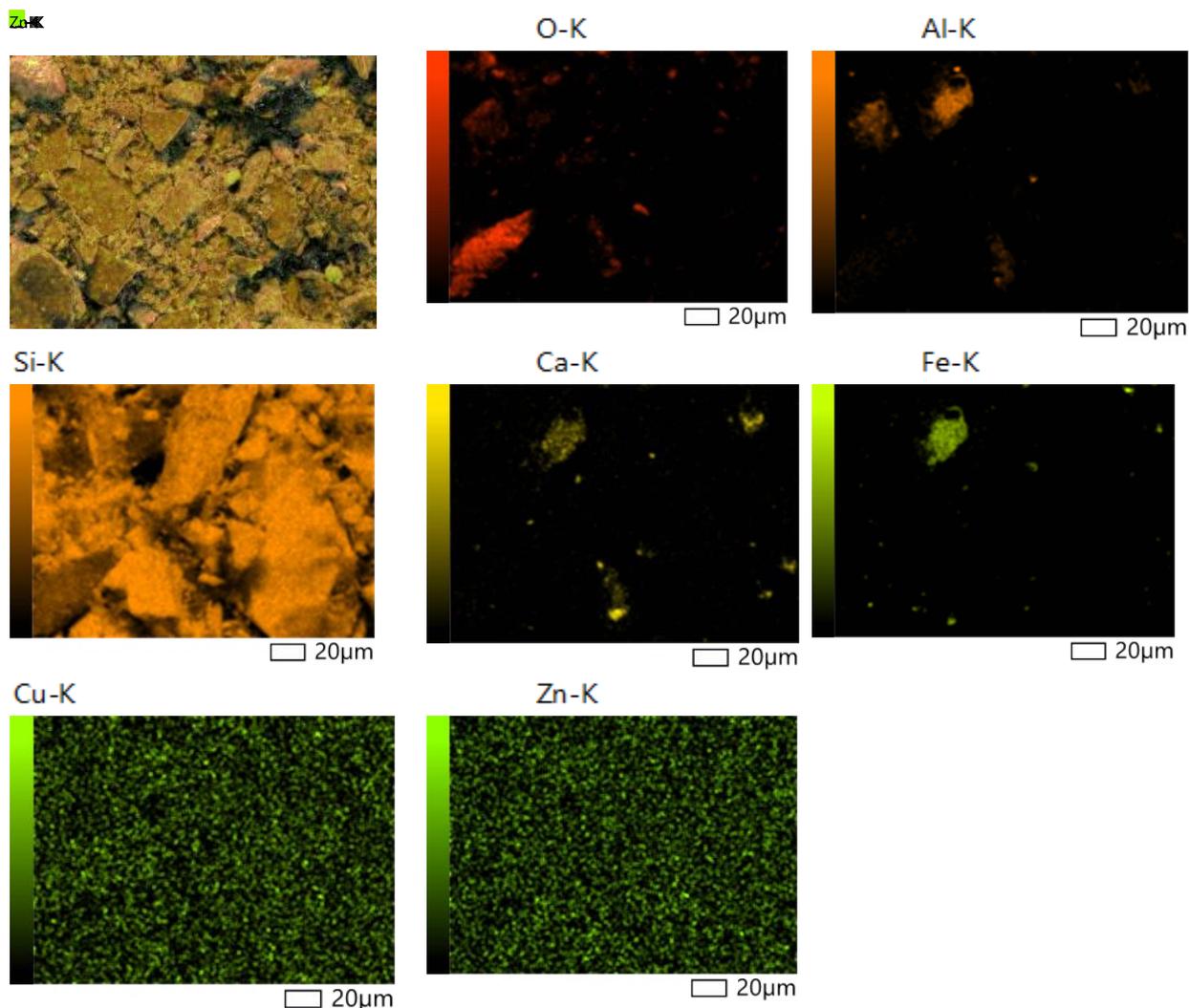


Рисунок 19 - EDS картирующие снимки кремниевой пыли

В таблице 8 представлено %-ное содержание химических элементов в образце по результатам EDS картирования.

Таблица 8 - %-ное содержание химических элементов в образце

| Element               | Line | Mass%                | Atom%      |
|-----------------------|------|----------------------|------------|
| O                     | K    | 12.47±0.02           | 20.15±0.04 |
| Al                    | K    | 0.58±0.00            | 0.56±0.00  |
| Si                    | K    | 85.12±0.04           | 78.39±0.03 |
| Ca                    | K    | 0.49±0.01            | 0.32±0.00  |
| Fe                    | K    | 0.73±0.01            | 0.34±0.00  |
| Zn                    | K    | 0.61±0.01            | 0.24±0.00  |
| Total                 |      | 100.00               | 100.00     |
| Map_002_wholespectrum |      | Fitting ratio 0.0271 |            |

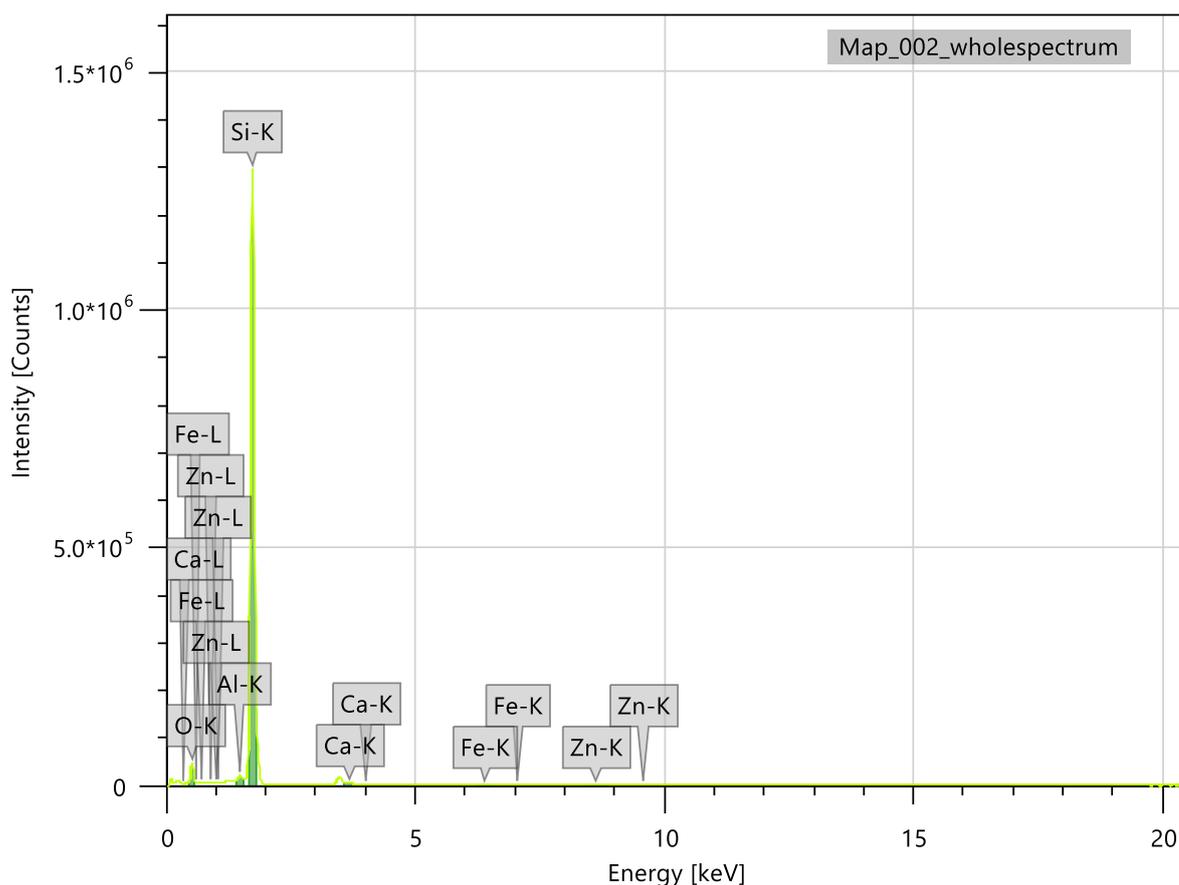


Рисунок 20– Энерго-дисперсионный анализ кремниевой пыли

Рисунки 19 и 20 показывают, что микрочастицы состоят не только из Si, но в составе пыли имеются частицы Al, Ca, Fe, Cu, Zn. Для достоверности результатов EDS элементарного картирования и энерго-дисперсионного анализа, Si-dust также был исследован на содержание примесей на оптическом спектрометре (ICP-OES), результаты представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Примесной состав кремниевой пыли, ppm

| Проба   | Al   | Ca  | Fe  | Cu  | Zn  | B  | P  |
|---------|------|-----|-----|-----|-----|----|----|
| Si-dust | 1338 | 500 | 790 | 240 | 170 | 25 | 40 |

Как видно из таблицы 9 в составе кремниевой пыли присутствуют также примеси в виде B и P.

Фракции Si-dust для дальнейшего применения в качестве электродных материалов измельчали до значений 500 нм на планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100 с помощью сухого и коллоидного помола. Фракционный анализ представлен на рисунке 21, 22.

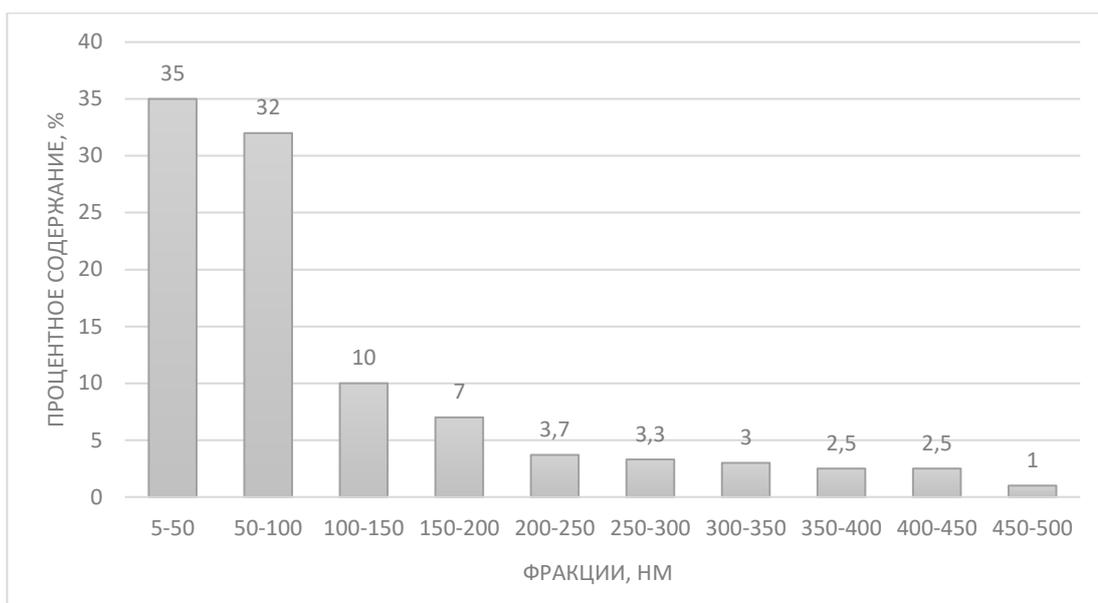


Рисунок 21 – Фракционный состав Si-dust после измельчения

Из рисунка 21 следует, что большой диапазон измельченных фракций от 5-500 нм обусловлен тем, что во время измельчения порошок оседает на стенках размольного стакана и не подвергаются измельчению мелющими шарами.

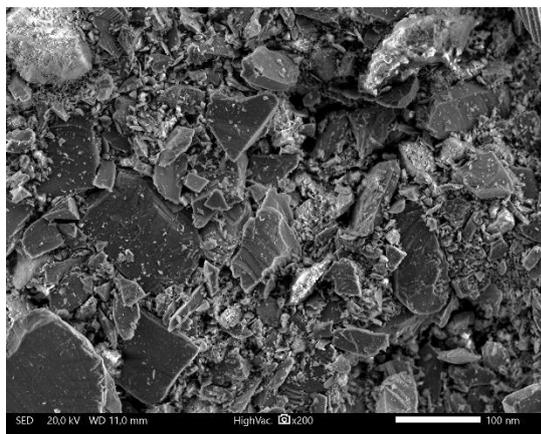


Рисунок 22 – Сканирующая электронная микроскопия Si-dust после измельчения, x200

Из рисунка 22 следует, что более 60% нанопорошка Si-dust после коллоидного измельчения имеют фракции менее 100 нм, которые были использованы в качестве материала для отрицательных анодов.

Проведен элементный анализ металлургического кремния марки Кр0. Кремний марки Кр0 производства ООО «РУСАЛ Кремний Урал» был исследован на содержание примесей на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре РЛП 21. Результаты анализов представлены в таблице 10.

Таблица 10 - Концентрации примесей в исходном кремнии, по результатам рентгенофлуоресцентного анализа, %

| Проба | Si    | Al   | Ca    | Cu    | Fe    | Mg   | Mn     | P     | Ti    | W     |
|-------|-------|------|-------|-------|-------|------|--------|-------|-------|-------|
| Кр0-1 | 98,89 | <0,2 | 0,357 | 0,003 | 0,303 | <0,7 | 0,013  | <0,05 | 0,043 | 0,01  |
| Кр0-2 | 98,95 | <0,2 | 0,348 | 0,002 | 0,325 | <0,7 | 0,0128 | <0,05 | 0,046 | 0,014 |
| Кр0-3 | 98,75 | <0,2 | 0,378 | 0,003 | 0,331 | <0,7 | 0,0151 | <0,05 | 0,063 | 0,016 |

Данные таблицы 10 свидетельствуют, что представленный кремний соответствует технической спецификации, представленной ООО «РУСАЛ Кремний Урал» и является техническим (металлургическим) кремнием марки Кр0.

Также металлургический кремний марки Кр0 был дополнительно исследован на наличие примесей на оптическом спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES). Оптическая спектрометрия показала следующий примесной состав, представленный в таблице 11.

Таблица 11 – Примесный состав металлургического кремния, ppm (мкм)

| Наименование пробы | Al   | Fe   | Ca   | In | Ga | As | B  | P  |
|--------------------|------|------|------|----|----|----|----|----|
| Кр0                | 1277 | 1551 | 1821 | 11 | 43 | -  | 14 | 25 |

Содержание примесей, указанных выше элементов, типично для металлургического кремния данной марки и взят за основу в исследовании эффективности мероприятий по очистке металлургического кремния методами шлакового рафинирования и кислотного выщелачивания.

### 3.2 Оптическая спектрометрия очищенного металлургического кремния

*Оптическая спектрометрия экспериментальных плавков по шлаковому рафинированию.* Плавку кремния производили в индукционной печи с графитовым тиглем емкостью 60 литров и мощностью 100 кВт в условиях ТОО «Физико-технический институт» при помощи устройства для прожига леточного отверстия.

С целью предотвращения попадания части шлака с примесями в металл, повышения качества получаемой продукции, а также снижения примесей, нами был предложен способ разделения шлака от металла в процессе разлива металла через леточное отверстие в изложницу. Изобретение относится к области металлургии, в частности к устройствам, обеспечивающим оптимальное

обслуживание стационарных агрегатов с высокими тепловыми нагрузками для выпуска расплавов из плавильного агрегата через леточный канал.

Во время очистки кремния методом шлакового рафинирования при взаимодействии с примесью, слиток кремния может подниматься на поверхность расплавленного кремния, либо оседать на дно тигля и легко удаляться.

В таблице 12 представлены данные по опытным плавкам шлакового рафинирования металлургического кремния.

Таблица 12 – Параметры плавки шлакового рафинирования

| № плавки   | Номер смеси | Время плавки, мин. | Масса слитка со шлаком, г. | Масса полученного кремния, г. | Локализация слитка кремния и шлака после изложницы                       |
|------------|-------------|--------------------|----------------------------|-------------------------------|--|
| 1          | 2           | 3                  | 4                          | 5                             | 6  |
| Плавка №1  | Смесь №1    | 25                 | 6438                       | 3778                          | Слиток кремния опустился вниз, шлак отделился хорошо.                    |
| Плавка №2  |             | 46                 | -                          | 4230                          | Слиток кремния сверху, хорошо отделяется от шлака, местами пористый      |
| Плавка №3  |             | 22                 | -                          | 3860                          | Слиток кремния сверху, хорошо отделяется                                 |
| Плавка №4  |             | 30                 | 8675                       | 3821                          | Слиток кремния сверху, с корольками в шлаке                              |
| Плавка №5  |             | 25                 | -                          | 4295                          | Слиток кремния сверху, с корольками в шлаке                              |
| Плавка №6  | Смесь №2    | 25                 | -                          | 3985                          | Слиток кремния сверху, шлак хорошо отделяется                            |
| Плавка №7  |             | 33                 | 7865                       | 3726                          | Слиток кремния сверху, с корольками в шлаке, шлак серый, чистится хорошо |
| Плавка №8  |             | 30                 | 6534                       | 3725                          | Слиток кремния опустился вниз, шлак отделился хорошо                     |
| Плавка №9  |             | 25                 | 7693                       | 3756                          | Слиток кремния внизу, шлак отделился хорошо                              |
| Плавка №10 |             | 40                 | -                          | 4125                          | Слиток кремния внизу, шлак отделился хорошо                              |

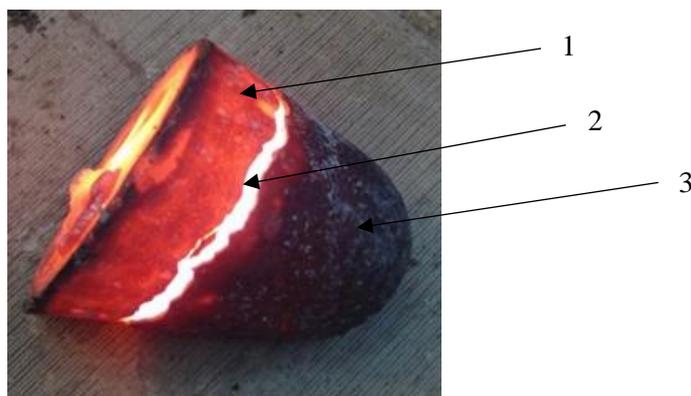
Продолжение таблицы 12

| 1          | 2        | 3  | 4    | 5    | 6  |
|------------|----------|----|------|------|--|
| Плавка №11 |          | 25 | 7565 | 4258 | Слиток кремния внизу, шлак отделился хорошо                            |
| Плавка №12 |          | 27 | 8545 | 4154 | Слиток кремния вверху, шлак отделился хорошо                           |
| Плавка №13 |          | 30 | 8525 | 3859 | Слиток кремния внизу, шлак отделился хорошо (рисунок 23)               |
| Плавка №14 |          | 40 | -    | 3915 | Слиток кремния опустился вниз, шлак отделился хорошо                   |
| Плавка №15 |          | 30 | 7912 | 4102 | Слиток кремния внизу, шлак отделился хорошо                            |
| Плавка №16 | Смесь №4 | 25 | 8395 | 3754 | Слиток кремния внизу, шлак отделился хорошо                            |
| Плавка №17 |          | 30 | 8047 | 4172 | Слиток кремния внизу, шлак отделился хорошо, серого цвета              |
| Плавка №18 |          | 33 | 8659 | 4248 | Слиток кремния внизу, шлак отделился хорошо                            |
| Плавка №19 |          | 27 | 7896 | 4217 | Слиток кремния вверху, шлак отделился хорошо (рисунок 24)              |
| Плавка №20 |          | 40 | -    | 3907 | Слиток кремния опустился вниз, шлак отделился хорошо                   |
| Плавка №21 | Смесь №5 | 30 | 8530 | 4269 | Слиток кремния внизу, шлак отделился хорошо, серого цвета              |
| Плавка №22 |          | 25 | 7995 | 4010 | Слиток кремния опустился вниз, шлак отделился хорошо                   |
| Плавка №23 |          | 40 | -    | 3987 | Слиток кремния внизу, шлак отделился хорошо                            |
| Плавка №24 |          | 35 | 8605 | 4015 | Слиток кремния внизу, шлак отделился хорошо, серого цвета              |
| Плавка №25 |          | 30 | 7559 | 4202 | Слиток кремния внизу, шлак отделился хорошо, серого цвета (рисунок 25) |

На рисунках 23-25 представлен слиток кремния со шлаком после изложницы.



Рисунок 23 – Слиток кремния плавки №13 со шлаком после изложницы



1 – слиток кремния, 2 – шлаковый пояс, 3 – шлак

Рисунок 24 – Слиток кремния плавки №19 со шлаком после изложницы



Рисунок 25 – Слиток кремния плавки №25 со шлаком после изложницы

На рисунке 23 представлен слиток кремния после изложницы плавки №13 со шлаковой смесью из негашеной извести, диоксида кремния и плавикового шпата. На рисунке отчетливо видно, что слиток кремния опустился вниз, а дислокация шлака на поверхности кремния. Имеется шлаковый пояс, разделяющий слиток кремния от шлака.

На рисунке 24 представлен слиток кремния со шлаком плавки №19 из негашеной извести, диоксида кремния. На рисунке отчетливо видно, что слиток кремния локализуется на поверхности расплава, а шлак опустился вниз. Это вызвано тем, что плотность шлаковой смеси выше плотности кремния. Имеется шлаковый пояс, разделяющий слиток кремния от шлака.

На рисунке 25 представлен слиток кремния со шлаком плавки №25 со шлаковой смесью из негашеной извести, диоксида кремния, плавикового шпата, глинозема и магнезии жженной. Кремний оседает на дно тигля.

Результаты оптической спектроскопии содержания примесей представлены в таблице 13. Также для сравнения указано содержание примесей в исходном кремнии.

Таблица 13 – Примесной состав кремния после проведения шлакового рафинирования, ppm

| Наименование пробы                               | Al     | Fe     | Ca     | In     | Ga     | As     | B      | P      |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Кремний Кр0                                      | 1277   | 1551   | 1821   | 11     | 43     | -      | 14     | 25     |
| Плавка № 1                                       | 723    | 1265   | 1815   | 8      | 37     | 0,074  | 9,5    | 24     |
| Плавка № 2                                       | 627    | 1378   | 1137   | 6      | 41     | -      | 11     | 19     |
| Плавка № 3                                       | 538    | 1495   | 1003   | 8,3    | 40     | 0,5    | 12     | 20     |
| Плавка № 4                                       | 1015   | 1328   | 987    | 5      | 42     | 1,3    | 10     | 21     |
| Плавка № 5                                       | 895    | 1450   | 1256   | 6      | 39     | 0,078  | 8      | 23     |
| Плавка № 6                                       | 556    | 1370   | 1015   | 7,1    | 40     | 0,965  | 9      | 21     |
| Плавка № 7                                       | 894    | 1290   | 1345   | 9      | 40     | 1,12   | 11     | 22     |
| Плавка № 8                                       | 1002   | 1300   | 1369   | 5,6    | 39     | -      | 12     | 20     |
| Плавка № 9                                       | 547    | 1476   | 1250   | 5      | 41     | 0,965  | 11     | 19     |
| Плавка № 10                                      | 829    | 1330   | 1047   | 6      | 43     | 2,0    | 10     | 20     |
| Плавка № 11                                      | 364    | 1402   | 1550   | 5,3    | 35     | -      | 11     | 24     |
| Плавка № 12                                      | 851    | 1345   | 1542   | 4,9    | 39     | 0,95   | 8      | 23     |
| Плавка № 13                                      | 184    | 1230   | 774    | 4      | 15     | 0,5    | 9      | 17     |
| Плавка № 14                                      | 938    | 1263   | 1145   | 4,5    | 37     | -      | 10     | 19     |
| Плавка № 15                                      | 1003   | 1301   | 1065   | 6      | 38     | 1,36   | 12     | 19     |
| Плавка № 16                                      | 994    | 1287   | 1320   | 7,2    | 42     | 1,005  | 9      | 21     |
| Плавка № 17                                      | 672    | 1256   | 1069   | 6      | 41     | 0,984  | 13     | 20     |
| Плавка № 18                                      | 810    | 1300   | 1075   | 5,5    | 38     | -      | 12     | 21     |
| Плавка № 19                                      | 296    | 1035   | 985    | 1,5    | 39     | 2,5    | 6      | 15     |
| Плавка № 20                                      | 554    | 1285   | 1025   | 5      | 37     | 0,998  | 10     | 22     |
| Плавка № 21                                      | 668    | 1290   | 1096   | 6,2    | 40     | 1,275  | 9,5    | 20     |
| Плавка № 22                                      | 630    | 1310   | 1320   | 5,4    | 42     | 0,954  | 11     | 23     |
| Плавка № 23                                      | 547    | 1250   | 1057   | 4,9    | 39     | 1,005  | 12,5   | 21     |
| Плавка № 24                                      | 805    | 1247   | 1200   | 4,2    | 41     | 1,7    | 13     | 22     |
| Плавка № 25                                      | 30     | 958    | 1020   | 1,9    | 35     | 2,2    | 7      | 20     |
| Относительная погрешность повторных испытаний, % | 6,6859 | 1,5283 | 3,2794 | 6,3461 | 2,3771 | 3,6291 | 3,0618 | 1,7327 |

Как видно из таблицы 13, предлагаемое техническое устройство для прожига леточного отверстия и первый этап очистки кремния методом шлакового рафинирования снижают количество примесей во всех проведенных плавках. По результатам плавки №25 наблюдается резкое снижение содержания Al. Это обусловлено тем, что во время мероприятий по очистке кремния флюсы из негашенной извести, диоксида кремния, плавикового шпата, глинозема и магнелии жженной при высоких температурах создают сложную стеклофазу, создающие совокупность оксидов. Взаимодействуя с SiO<sub>2</sub>, такие элементы как

Al, Mg и Ca свободно сепарируются от MG-Si. Степень очистки определяется из равновесного распределения:



Дальнейший распад простых оксидов ( $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ) приводит к уменьшению примесей. Образующийся шлак аккумулирует до 97% всего алюминия, что соответствует Диаграмме Эллингема, представленной на рисунке 26.

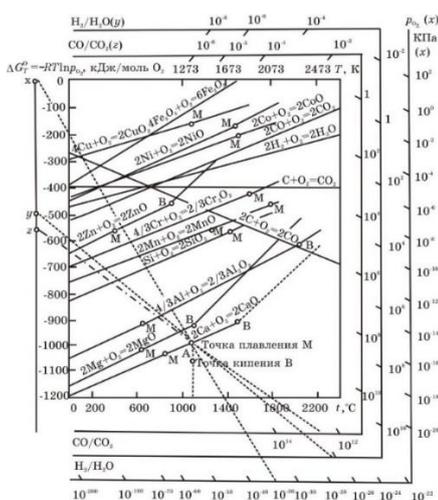


Рисунок 26 – График зависимости изменения свободной энергии Гиббса

На рисунке 26 представлена диаграмма Эллингема, представляющая график зависимости изменения свободной энергии Гиббса процесса от температуры для различных оксидов в кремнии.

Для проведения следующего этапа очистки кремния методом кислотного выщелачивания были отобраны плавки под №13, 19, 25. Данные плавки были выбраны ввиду снижения значений примесей по всем элементам. Соответственно эффективными флюсовыми компонентами для очистки металлургического кремния шлаковым рафинированием являются составы многокомпонентной шихты, содержащие основные оксиды, амфотерный оксид и фторид кальция. Это смеси под №3 ( $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $CaF_2$ ), смесь под №4 ( $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $MgO$ ) и смесь под №5 ( $CaO$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ). Вес каждого образца варьировался в диапазоне  $50 \div 100$  грамм.

*Оптическая спектрометрия очистки кремния методом кислотного выщелачивания.* Кислотное выщелачивание отобранных образцов проводилась одинаково. Промывка проб кремния проводилась растворами соляной, плавиковой и азотной кислот.

Полученный после кислотной обработки кремний снова анализировался на приборе Optima 2000DV. Результаты оптической спектрометрии представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Примесной состав кремния до и после кислотного выщелачивания, ppm

| Наименование пробы                     | Al     | Fe     | Ca     | In     | Ga    | As     | B      | P      |
|--|--------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| Кремний Кр0                            | 1277   | 1551   | 1821   | 11     | 43    | -      | 14     | 25     |
| № 13 до к/в                            | 184    | 1230   | 774    | 4      | 15    | 0,5    | 9      | 17     |
| № 13 после к/в                         | 125    | 734    | 95     | 9      | 15    | 0,7    | 7,5    | 14     |
| № 19 до к/в                            | 296    | 1035   | 985    | 1,5    | 39    | 2,5    | 6      | 15     |
| № 19 после к/в                         | 195    | 570    | 159    | 2      | 17    | 1      | 4      | 12     |
| № 25 до к/в                            | 30     | 958    | 1020   | 1,9    | 35    | 2,2    | 7      | 20     |
| № 25 после к/в                         | 12     | 125    | 201    | 2,3    | 20    | 0,6    | 5,0    | 9      |
| Относительная погрешность испытаний, % | 4,1429 | 3,2848 | 1,7475 | 4,4326 | 7,209 | 1,3482 | 1,6275 | 1,0710 |

В качестве электродного материала была отобрана проба № 25 после кислотного выщелачивания ввиду эффективной очистки примесей (Al, Fe, B, P).

Фракции UMG-Si для дальнейшего применения в качестве электродных материалов измельчали до значений 500 нм на планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100. Фракционный состав после измельчения представлен на рисунке 27, 28.

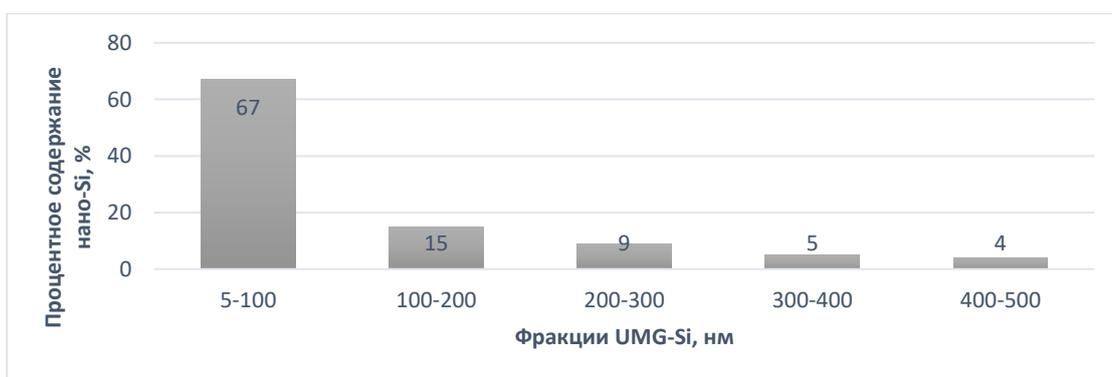


Рисунок 27 - %-ное содержание UMG-Si после измельчения

Из рисунка 27 следует, что 67% измельченного UMG-Si имеют фракцию до 100 нм.

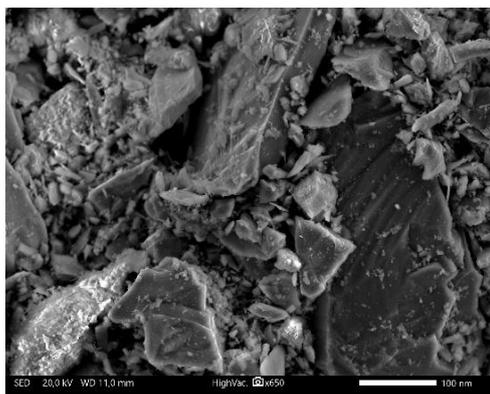
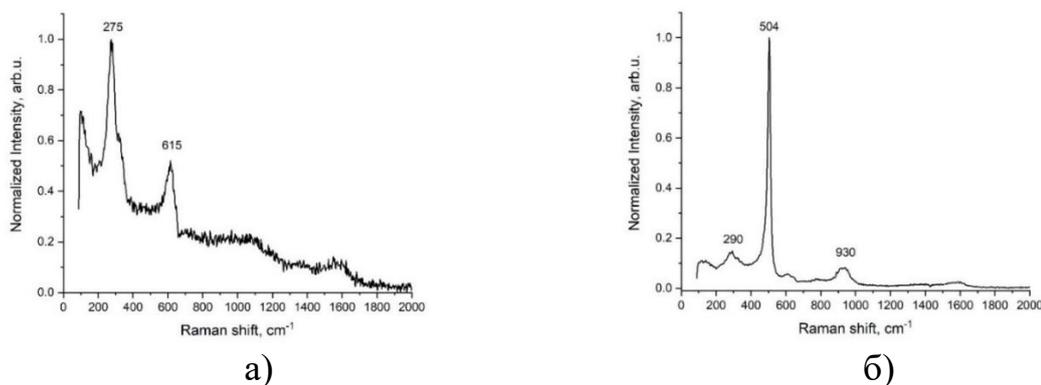


Рисунок 28 – Сканирующая электронная микроскопия UMG-Si после измельчения, х650

На рисунке 28 видно, что измельченные фракции UMG-Si имеют большой диапазон измельчения (5-500 нм). Это обусловлено тем, что во время измельчения порошок оседает на стенках размольного стакана и не полностью подвергается измельчению мелющими шарами. Проведя рассев по фракциям, были отобраны нанопорошки с фракциями до 100 нм, которые в дальнейшем были использованы в качестве материала для отрицательных анодов.

### 3.3 Химическая идентификация и морфология электрода, полученного намазной технологией и лазерной печатью

Для химической идентификации и морфологии адгезии суспензии, содержащей активное вещество, полученной пленки отрицательного электрода намазной технологией, были проведены исследования методом Рамановской спектроскопии, растровой электронной микроскопии и АС микроскопии. На рисунке 29 приведены структурные характеристики пленки.



- а) спектры, содержащие пики оксида меди разной степени окисления и кремния;  
 б) спектры, содержащие пики кремния

Рисунок 29 – Химическая идентификация плёнки методом Рамановской спектроскопии

Согласно результатам Рамановской спектроскопии спектры 275, 615 на рисунке 29, а) соответствует оксидам меди. Спектры на рисунке 29, б) соответствуют аморфному кремнию, что подтверждается пиками в области 290, 504 и 930  $\text{см}^{-1}$ . Широкий пик в области 1600  $\text{см}^{-1}$  соответствуют примесным дефектам ввиду содержания примесей в активной электродной массе.

На рисунке 30 представлена растровая электронная микроскопия пленки Si-dust, полученной намазной технологией.

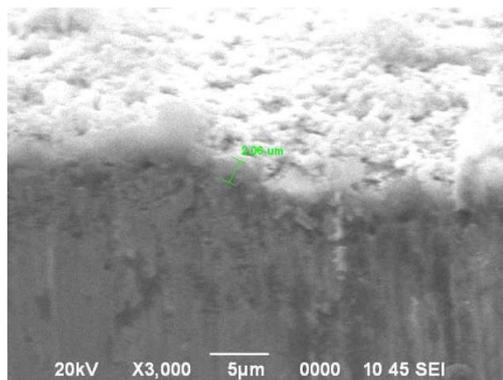


Рисунок 30 – Растровая электронная микроскопия пленки Si-dust

Из рисунка 30 следует, что пленки Si-dust получены толщиной 2060 нм. Также пленки были исследованы на определение морфологии нанесенной поверхности площади 10x10 микрона (рисунок 31).

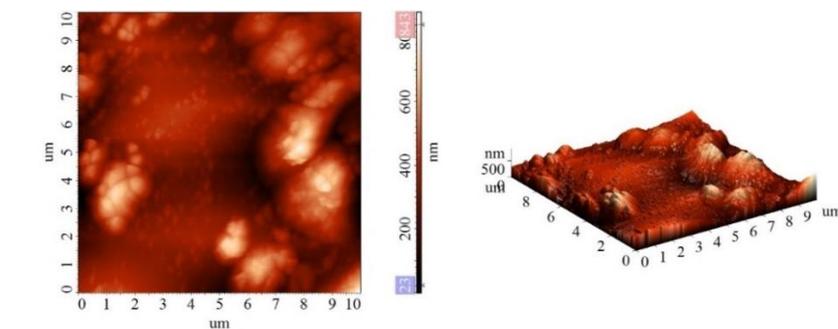
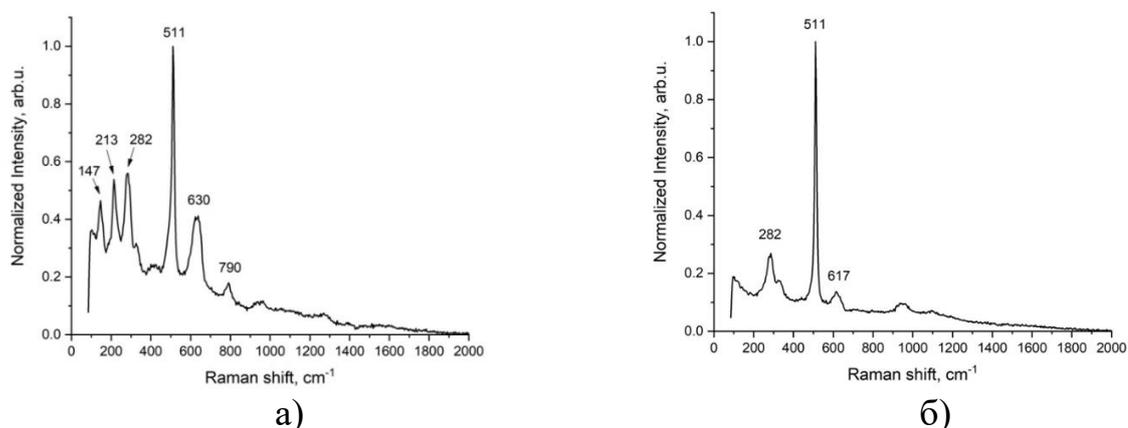


Рисунок 31 – АСМ снимки электрода из аспирационного материала на основе кремния

Из рисунка 31 следует, что поверхность образца крупнозернистая, вулканообразная, неоднородная. В некоторых участках размер зерен и других образований достигали нескольких микрон. Адгезионные свойства суспензии, содержащей активное вещество, высокое. Плотность формирования частиц на подложке – неравномерное. Местами наблюдается агломерации из частиц. Также имеются участки, где подложка не содержит активное вещество. Такое распределение частиц обусловлено неравномерным покрытием суспензии, содержащей активное вещество.

Отрицательные электроды, изготовленные лазерной печатью были

исследованы на химическую идентификацию методом Рамановской спектроскопии. Рамановская спектроскопия представлена на рисунке 32.



а) спектры, содержащие пики оксида меди разной степени окисления;  
б) спектры, содержащие пики кремния

Рисунок 32 – Химическая идентификация плёнки UMG-Si методом Рамановской спектроскопии

На рисунке 32, а) видны пики в области 147, 213, 630 и 790  $\text{cm}^{-1}$  соответствующие  $\text{Cu}_2\text{O}$ , пик при 282  $\text{cm}^{-1}$  –  $\text{CuO}$ . Наиболее интенсивный пик в области 511  $\text{cm}^{-1}$  и слабоинтенсивный широкий пик в области  $\sim 940 \text{ cm}^{-1}$  относится к дефектному кремнию (из-за наличия примесей), поскольку смещен относительно пика кристаллического кремния (519  $\text{cm}^{-1}$ ) и имеет увеличенную ширину. Химическая идентификация электрода Si-dust, выполненного лазерной печатью представлена на рисунке 33.

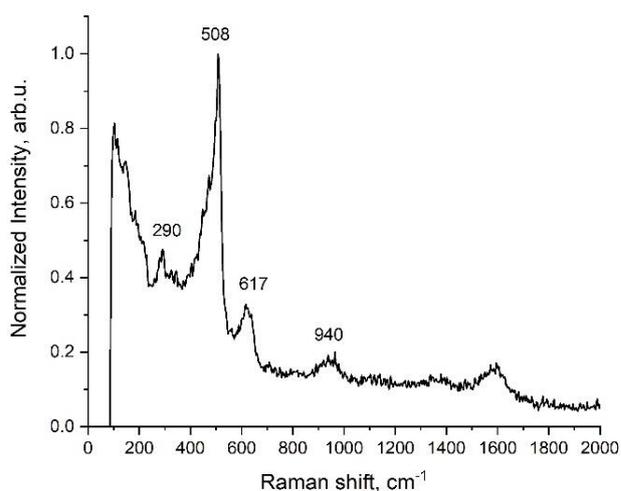


Рисунок 33 – Химическая идентификация Si-dust электрода, выполненного методом лазерной печати

Из рисунка 33 следует, что наиболее интенсивный пик в области 508  $\text{cm}^{-1}$

указывает на наличие дефектного кремния. Пики в области 290, 617  $\text{см}^{-1}$  соответствуют оксидам меди.

Растровая электронная микроскопия пленки UMG-Si представлена на рисунке 34.

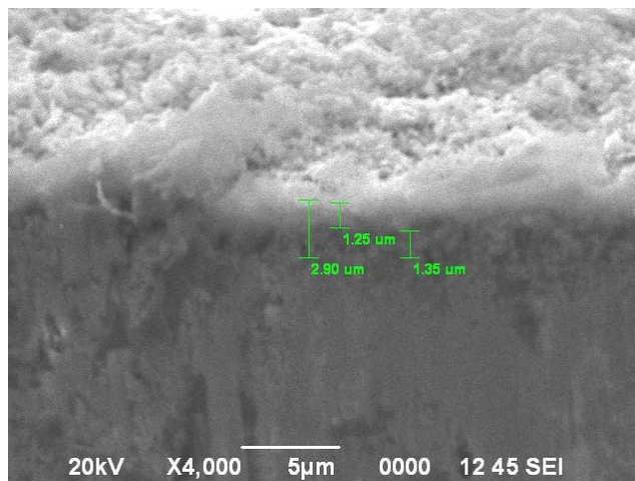


Рисунок 34 – Снимок растровой электронной микроскопии UMG-Si, полученной методом лазерной печати

Из рисунка 34 следует, что максимальная толщина пленки UMG-Si составляет 1250 нм. Морфология поверхности, степень адгезии частиц UMG-Si были изучены АС микроскопией, представленной на рисунке 35.

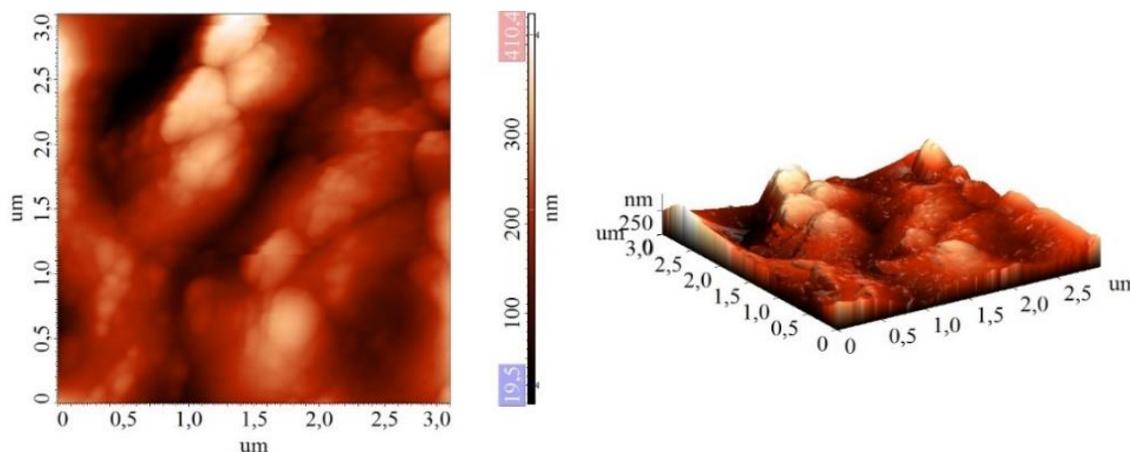


Рисунок 35 – АСМ изображения электрода из UMG-Si

На рисунке 35 продемонстрирована поверхность пленки, покрытой UMG-Si. Пленка UMG-Si имеет более равномерное покрытие частицами UMG-Si. Морфология поверхности пленки крупнозернистая, вулканообразная, неоднородная. В некоторых участках размер зерен и других образований достигали нескольких микрон. Адгезионные свойства суспензии, содержащей активное вещество UMG-Si, высокое. Плотность формирования частиц на подложке – неравномерное.

На рисунке 36 представлена растровая микроскопия пленки Si-dust.

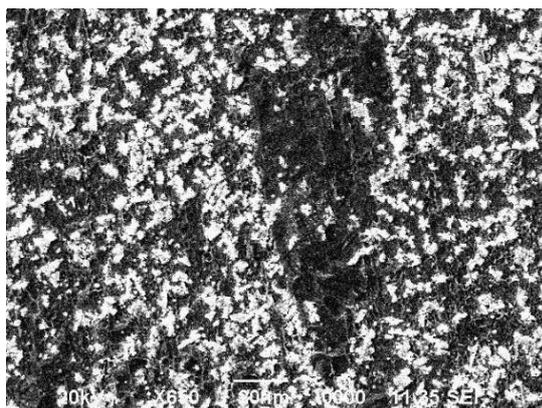
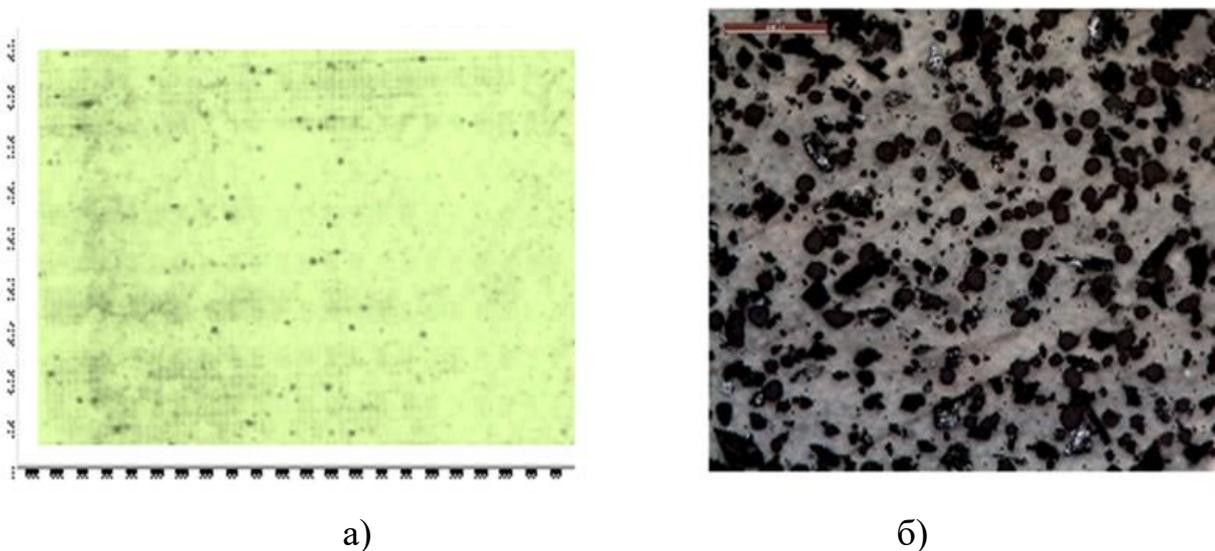


Рисунок 36 – Растровая электронная микроскопия Si-dust

Из рисунка 36 следует, что, как и в случае с UMG-Si, морфология пленки Si-dust также имеет неравномерное покрытие наночастицами. Такая морфология обусловлена попеременным нанесением анодных и катодных материалов при лазерной печати.

В результате реализации данной конструкции получают следующие результаты: снижение стоимости, массы, материалоемкости, снижение продолжительности зарядки блока аккумуляторов.

Была предпринята попытка напечатать пленку лазерной печатью из порошкового материала Si-dust без использования органического связующего [93]. Результат показан на рисунке 37.



- а) формирование пленки при максимальной интенсивности лазерной печати;
- б) оптический снимок пленки Si-dust без использования органического связующего

Рисунок 37 - Результат формирования пленки из Si-dust методом лазерной печати без использования органического связующего

Из рисунка 37 следует, что адгезионная способность активного вещества Si-dust без использования органического связующего низкая. При лазерной печати нанопорошок кремния образует агломераты. Распределение частиц хаотическое, имеются пустоты на подложке. Наблюдалась низкая адгезия Si-dust порошка к подложке. Установлено, что добавление связующего агента обязательно.

### 3.4 Влияние условий магнетронного напыления на химический состав и морфологию электрода

Пленки кремния для изготовления отрицательного электрода наносили путем магнетронного напыления. Магнетронное напыление проводили на установке ARC 2000.

Была получена серия пленок толщиной от 100 до 1700 нм при различных условиях проведения магнетронного напыления в зависимости от подаваемого давления рабочего газа магнетронного напыления и времени напыления, представленной в таблице 15.

Таблица 15 – Толщина кремниевой пленки, полученных при различных давлениях рабочего газа

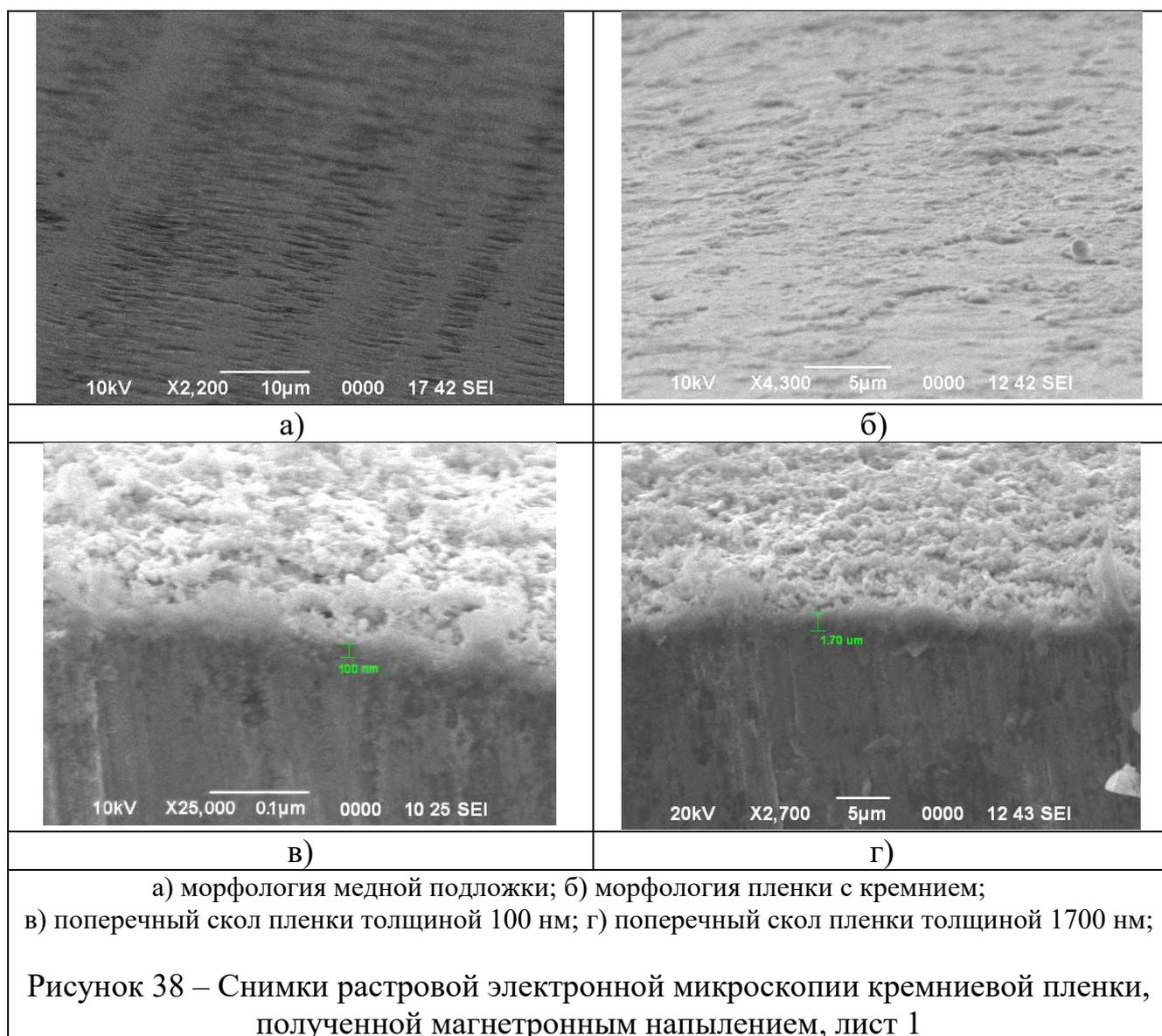
| №  | Давление рабочего газа, Torr | Время напыления, мин | Толщина получаемой пленки, нм |
|----|------------------------------|----------------------|-------------------------------|
| 1  | 2                            | 3                    | 4                             |
| 1  | $3,8 \cdot 10^{-3}$          | 20                   | 100                           |
| 2  | $3,8 \cdot 10^{-3}$          | 30                   | 250                           |
| 3  | $3,8 \cdot 10^{-3}$          | 45                   | 500                           |
| 4  | $3,8 \cdot 10^{-3}$          | 60                   | 1500                          |
| 5  | $5,2 \cdot 10^{-3}$          | 20                   | 100                           |
| 6  | $5,2 \cdot 10^{-3}$          | 30                   | 300                           |
| 7  | $5,2 \cdot 10^{-3}$          | 45                   | 500                           |
| 8  | $5,2 \cdot 10^{-3}$          | 60                   | 1500                          |
| 9  | $7,55 \cdot 10^{-3}$         | 20                   | 100                           |
| 10 | $7,55 \cdot 10^{-3}$         | 30                   | 250                           |
| 11 | $7,55 \cdot 10^{-3}$         | 45                   | 500                           |
| 12 | $7,55 \cdot 10^{-3}$         | 60                   | 1750                          |
| 13 | $11,25 \cdot 10^{-3}$        | 20                   | 100                           |
| 14 | $11,25 \cdot 10^{-3}$        | 30                   | 240                           |
| 15 | $11,25 \cdot 10^{-3}$        | 45                   | 500                           |
| 16 | $11,25 \cdot 10^{-3}$        | 60                   | 1700                          |
| 17 | $15,33 \cdot 10^{-3}$        | 20                   | 100                           |
| 18 | $15,33 \cdot 10^{-3}$        | 30                   | 500                           |
| 19 | $15,33 \cdot 10^{-3}$        | 45                   | 1000                          |
| 20 | $15,33 \cdot 10^{-3}$        | 60                   | 1700                          |

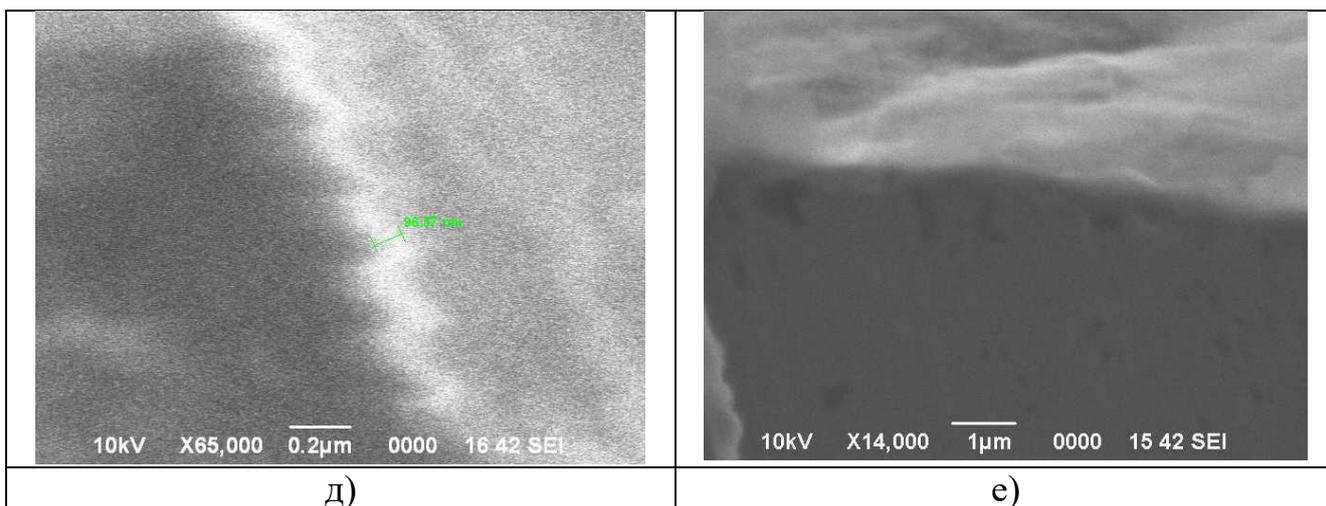
Продолжение таблицы 15

| 1  | 2                     | 3  | 4    |
|----|-----------------------|----|------|
| 21 | $18,75 \cdot 10^{-3}$ | 20 | 100  |
| 22 | $18,75 \cdot 10^{-3}$ | 30 | 300  |
| 23 | $18,75 \cdot 10^{-3}$ | 45 | 1100 |
| 24 | $18,75 \cdot 10^{-3}$ | 60 | 1600 |
| 25 | $22,5 \cdot 10^{-3}$  | 20 | 100  |
| 26 | $22,5 \cdot 10^{-3}$  | 30 | 300  |
| 27 | $22,5 \cdot 10^{-3}$  | 45 | 750  |
| 28 | $22,5 \cdot 10^{-3}$  | 60 | 1500 |

Из таблицы 15 следует, что толщина получаемой пленки напрямую зависит от давления подаваемого рабочего газа аргона.

Толщина пленки, степень усадки наночастиц были исследованы на растровом электронном микроскопе, снимки которого представлены на рисунке 38.



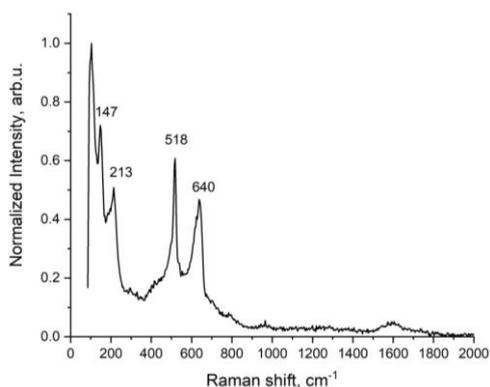


д) скол пленки, соответствующий 96,57 нм;  
 е) скол пленки толщиной 100 нм

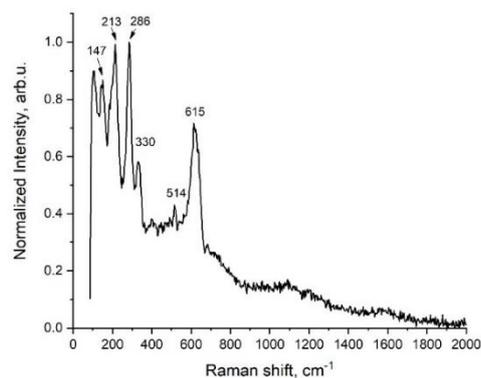
Рисунок 38 – лист 2

Кремниевые пленки, показанные на рисунке 38, были получены при давлении подаваемого газа  $11,25 \cdot 10^{-3}$  Torr. На рисунке 38, а) продемонстрирована подложка из меди без напыления кремнием. Рисунок 38, б) соответствует напыленной подложке и показывает нам степень и плотность усадки частиц. Степень усадки частиц равномерное, имеются небольшие возвышенности. Рисунок 38, в) и г) соответствуют поперечным сколам кремниевых пленок 100 и 1700 нм. На рисунке 38, д) и е) указаны поперечные сколы пленок до 100 нм.

На рисунке 39 представлены рамановские спектры пленок кристаллического кремния толщиной 100 нм.



а) образец, толщиной 100 нм



б) образец, толщиной 1700 нм

Рисунок 39 – Спектры кристаллического кремния

Из рисунка 39, а) следует, что в кремниевой пленке толщиной 100 нм пики в области 147, 213, 640 соответствуют  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Наиболее интенсивный пик в области  $518 \text{ cm}^{-1}$  соответствует кристаллическому кремнию.

Пики в области 147, 213 соответствуют  $\text{Cu}_2\text{O}$ , пик при  $286 \text{ см}^{-1}$  –  $\text{CuO}$ . Пик в области  $514 \text{ см}^{-1}$  относится к дефектному кремнию (рисунок 39, б).

### **Выводы по 3 разделу.**

В ходе проведения мероприятий по очистке кремния для последующего изготовления электродов были получены следующие результаты:

1. Проведен элементный анализ аспирационного материала на основе кремния (Si-dust) и металлургического кремния Kp0 (MG-Si).

2. Обосновано использование методов очистки кремнием шлаковым рафинированием и кислотным выщелачиванием с последующим получением перспективных анодных материалов из нанопорошка Si-dust и UMG-Si.

3. Отрицательные электроды были изготовлены тремя методами:

- намазная технология;
- лазерная печать;
- магнетронное напыление.

Для образцов, изготовленных магнетронным напылением, необходимо отметить, что поверхность кремниевой плёнки равномерна за счёт контролируемого процесса напыления, по результатам Рамановской спектроскопии наблюдаются пики кристаллического кремния.

В образцах, выполненных намазной технологией и лазерной печатью, наблюдалось неравномерное распределение кремния по поверхности подложки (результаты РЭМ, АСМ). В отрицательных электродах наблюдались различия в структуре кремния (дефектный, аморфный). Дифференциальные модификации кремния объясняются наличием примесей в расплаве.

## 4 ТЕХНОЛОГИИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КРЕМНИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АНОДОВ

### 4.1 Влияние связующего компонента на электродную активную массу из нанопорошкообразного кремния

Для сборки анода ЛИА на основе кремнийсодержащего порошка (Si-dust и UMG-Si) были использованы различные связующие материалы: ПММА (полиметилметакрилат), PANI (полианилин), ПВДФ (поливинилиденфторид), лимонная кислота. Представленные связующие материалы обеспечивают высокую адгезию активного материала с токоотводом, а также позволяют увеличить контакт между частицами кремния.

Состав и процентное содержание компонентов активной массы отрицательного электрода ЛИА почти не оказывает влияния на процесс циклирования. При выборе связующего компонента необходимо ориентироваться на способность связующего компонента к взаимодействию с кремнием.

Ниже представлена таблица подбора оптимального количества связующего компонента активной электродной массы (таблица 16).

Таблица 16 – Значения разрядной емкости аккумулятора в зависимости от процентного содержания связующего агента в активной электродной массе

| № | % содержания Si порошка | % содержания связующего агента | Порошок кремния | Значение разрядной емкости, мАч/г |      |      |           |
|---|-------------------------|--------------------------------|-----------------|-----------------------------------|------|------|-----------|
|   |                         |                                |                 | ПММА                              | PANI | ПВДФ | Лим.кисл. |
| 1 | 2                       | 3                              | 4               | 5                                 | 6    | 7    | 8         |
| 1 | 90                      | 10                             | UMG-Si          | 1850                              | 1980 | 2000 | 1700      |
|   |                         |                                | Si-dust         | 860                               | 885  | 900  | 840       |
| 2 | 85                      | 10                             | UMG-Si          | 2005                              | 2200 | 2250 | 1950      |
|   |                         |                                | Si-dust         | 900                               | 915  | 950  | 870       |
| 3 | 80                      | 10                             | UMG-Si          | 1700                              | 1775 | 1830 | 1650      |
|   |                         |                                | Si-dust         | 815                               | 830  | 870  | 795       |
| 4 | 75                      | 15                             | UMG-Si          | 1680                              | 1750 | 1770 | 1600      |
|   |                         |                                | Si-dust         | 780                               | 800  | 855  | 730       |
| 5 | 70                      | 25                             | UMG-Si          | 1635                              | 1710 | 1750 | 1550      |
|   |                         |                                | Si-dust         | 750                               | 795  | 840  | 700       |
| 6 | 65                      | 25                             | UMG-Si          | 1610                              | 1640 | 1700 | 1500      |
|   |                         |                                | Si-dust         | 725                               | 740  | 800  | 690       |
| 7 | 60                      | 35                             | UMG-Si          | 1570                              | 1600 | 1690 | 1430      |
|   |                         |                                | Si-dust         | 700                               | 710  | 785  | 640       |
| 8 | 55                      | 35                             | UMG-Si          | 1510                              | 1590 | 1630 | 1415      |
|   |                         |                                | Si-dust         | 650                               | 700  | 760  | 630       |

Продолжение таблицы 16

| 1  | 2  | 3  | 4       | 5    | 6    | 7    | 8    |
|----|----|----|---------|------|------|------|------|
| 9  | 50 | 45 | UMG-Si  | 1480 | 1550 | 1650 | 1400 |
|    |    |    | Si-dust | 615  | 690  | 765  | 610  |
| 10 | 50 | 40 | UMG-Si  | 1475 | 1500 | 1605 | 1400 |
|    |    |    | Si-dust | 600  | 690  | 730  | 535  |

Из таблицы 16 следует, что %-ное содержание связующего агента напрямую влияет на значение разрядной емкости. При увеличении содержания связующего в смеси, общая ёмкость ячейки снижается, поскольку снижается количество активного материала интеркалированного литием. Этот факт необходимо учитывать при определении оптимального соотношения компонентов электродной смеси. Оптимальным %-ным составом является – 85% активное вещество, 10% связующего агента.

На рисунке 40 представлена гистограмма разрядной ёмкости в зависимости от связующего материала с оптимальным содержанием связующего агента – 10%, а активного вещества – 85%.

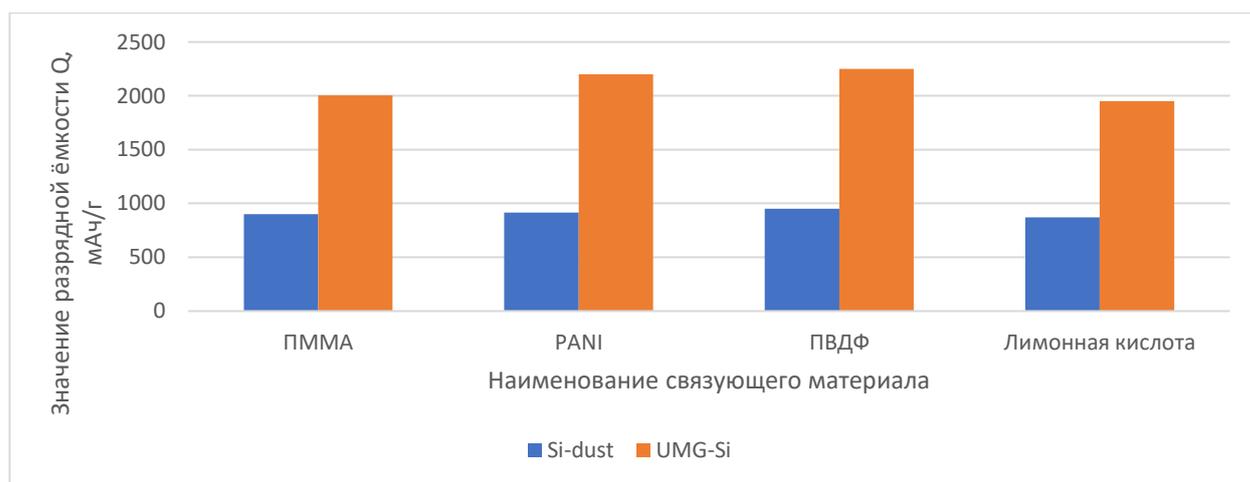


Рисунок 40 - График изменения значений разрядной ёмкости в зависимости от связующего материала с 10 %-ным содержанием связующего агента и 85 %-ным содержанием активного компонента

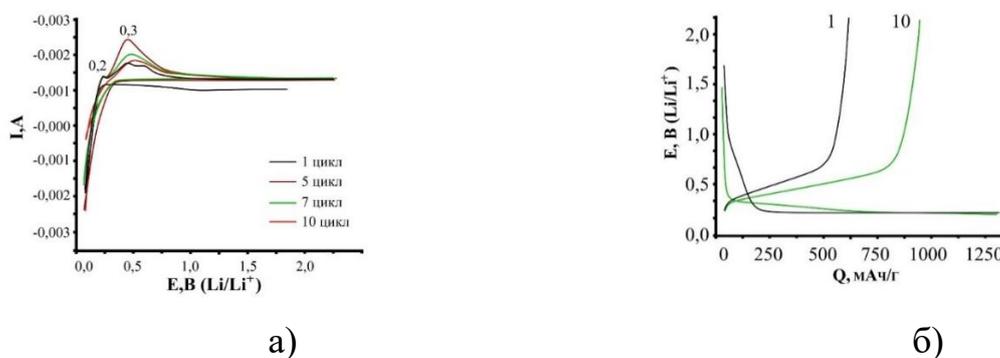
Из рисунка 40 следует, что представленные связующие материалы не оказывают отрицательного воздействия, электроды показывают высокие значения разрядной емкости при скорости циклирования C/5. Были получены высокие значения разрядной ёмкости (>870 мАч/г для аспирационного материала на основе кремния и >1950 мАч/г для UMG-Si кремния после двойной очистки), превышающие значения графитового аналога для Si-dust в 3 раза, а для двух этапно-очищенного кремния более чем в 5 раз.

## 4.2 Испытания экспериментальных макетов отрицательных электродов на основе нанокремния

Получены электрохимические характеристики анода из аспирационного материала на основе кремния. Электрохимические испытания литирование/делитирование анода, осуществлялись в гальваностатическом режиме при токе 0,1 А/г в интервале 0-2 В методом гальваностатического циклирования.

В процессе литирования были установлены следующие ограничения по емкости  $Q=1000$  мАч/г при режиме C/5 (время заряда и время разряда составляло по 5ч).

Результаты испытаний экспериментального образца литий-ионных аккумуляторов, где в качестве отрицательного электрода представлен аспирационный материал на основе кремния и связующим агентом ПВДФ, представлены на рисунке 41.



а) ЦВА экспериментального образца  
б) Зарядно-разрядные кривые экспериментального образца

Рисунок 41 - ЦВА и зарядно-разрядные кривые экспериментального образца электрода на основе Si-dust

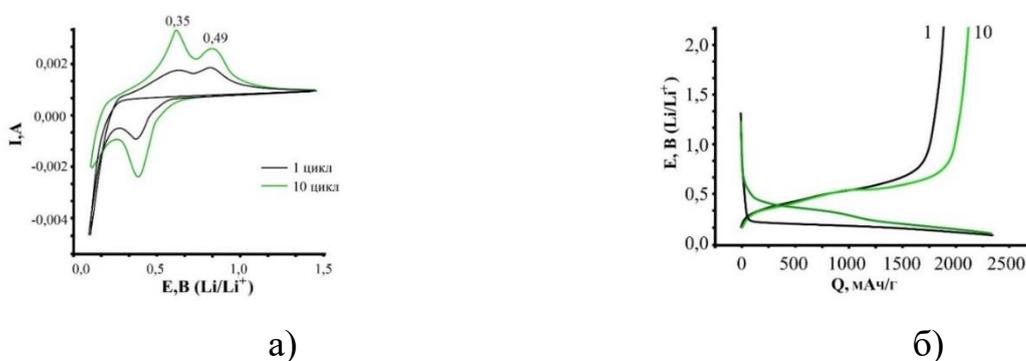
Как видно из рисунка 41, а), ЦВА электрода аккумуляторов системы «аспираторный материал на основе кремния» характеризуются плавно изменяющимся напряжением при разряде и имеют классический вид. На рисунке 41, а) приведённые ЦВА образца кремниевого анода в интервале потенциалов 0,02-0,5В пики в анодной области становятся более выраженными для 10 цикла. Стабильный цикл характеризуется 2 пиками ( $E = 0,2В$  и  $0,3В$ ).

Для кремниевого электрода характерно постепенное увеличение разрядной ёмкости в первые 10 циклов до значений около 950 мАч/г (рисунок 41, б). Различное значение разрядной ёмкости 1 и 10 циклов характеризуется восстановлением электролита и других поверхностных реакций в ходе заряда и разряда. Плато на зарядной кривой первого цикла начинается при  $\sim 0,2$  В и соответствует процессам литирования. Плато на зарядной кривой 0,3-0,5 В соответствуют процессам делитирования.

Образующиеся объемы выхода пыли, делают кремниевую пыль перспективным материалом для производства анодов ЛИА.

Электрохимические характеристики макета литий-ионного аккумулятора из анода, изготовленного методом лазерной печати. В процессе литирования были установлены следующие ограничения по емкости  $Q = 2500$  мАч/г при режиме C/5 (время заряда и время разряда составляло по 5 ч).

На рисунке 42, а) приведены ЦВА образца кремниевого анода, изготовленного методом лазерной печати. По мере циклирования электрода в интервале потенциалов 0,02-0,6 В образуются пики в катодной и анодной области. На примере 10-го цикла показаны значения трех катодных пиков (при  $E = 0,05$  В, и 0,2 В) и двух анодных (при  $E = 0,35$  В и 0,49 В). Данные значения свидетельствует о разнородности фазового состава  $Li_xSi_y$ . Разница между потенциалами катодной и анодной пиков указывает на низкую поляризацию со связующими агентами.



а) ЦВА экспериментального образца  
б) Зарядно-разрядные кривые экспериментального образца

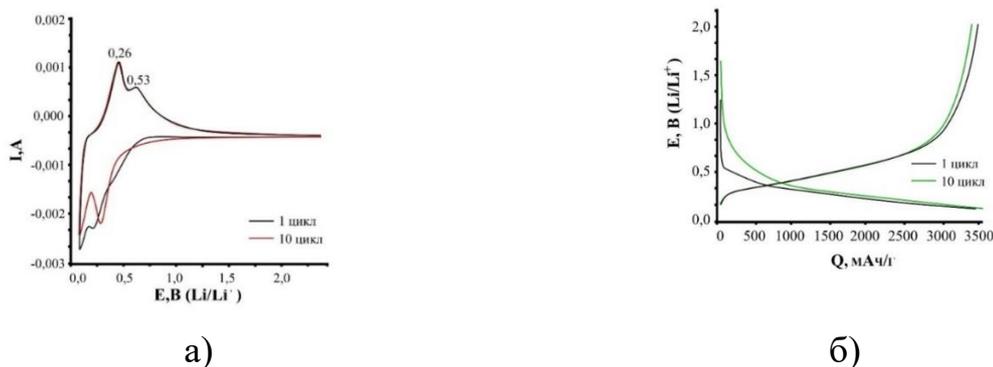
Рисунок 42 – ЦВА и зарядно-разрядные кривые экспериментального образца электрода на основе 2-х этапно-очищенного кремния

Кривые литирование/делитирование имеют классический вид (рисунок 42, б)). Для кремниевого электрода характерно увеличение разрядной емкости за первые 10 циклов до значений около 2250 мАч/г. В процессе заряда образуемое плато со значениями 0,2-0,3В и 0,2-0,6В соответствует процессам литирования/делитирования.

Электрохимические характеристики макета литий-ионного аккумулятора из анода, изготовленного магнетронным напылением. В процессе литирования были установлены следующие ограничения по емкости  $Q = 3500$  мАч/г при режиме C/5 (время заряда и время разряда составляло по 5 ч).

Значения электричества первого и десятого цикла практически идентичны. По мере циклирования электрода в интервале потенциалов 0,02-1,0В пики в катодной и анодной области становятся более выраженными. Анализ вольтамперограмм показывает, что стабильный цикл (приведен 10-й)

характеризуется двумя катодными (при  $E = 0,1$  В, и  $0,25$  В) и двумя анодными (при  $E = 0,26$  В и  $0,53$  В) пиками (рисунок 43, а)).



а) ЦВА экспериментального образца  
 б) Зарядно-разрядные кривые экспериментального образца

Рисунок 43 - Зарядно-разрядные кривые и ЦВА экспериментального образца электрода на основе mc-Si (100нм)

На рисунке 43, б) приведены зарядно-разрядные кривые образца кремниевого анода толщиной 100 нм. Значения электричества первого и десятого цикла практически идентичны. Для кремниевого электрода характерно увеличение разрядной емкости до значений около 3400 мАч/г. При значениях потенциала 0,1 В происходит образование новой фазы  $Li_xSi_y$ .

Разрядная кривая 1 и 10 циклов работы макета аккумулятора практически идентична и говорит о стабильности работы аккумулятора в целом. Плато образуемое при значениях потенциала  $0,1 \div 0,7$ В соответствует экстракции лития. Разрядно-зарядные кривые образца кремниевого анода толщиной 1700 нм представлен на рисунке 44. Максимальное значение разрядной емкости составляет 3000 мАч/г. Данное значение доказывает, что чем меньше толщина кремниевого отрицательного электрода, тем выше значение разрядной емкости и стабильнее анод.

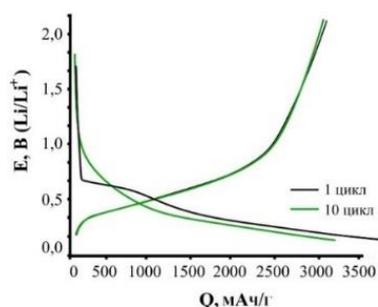


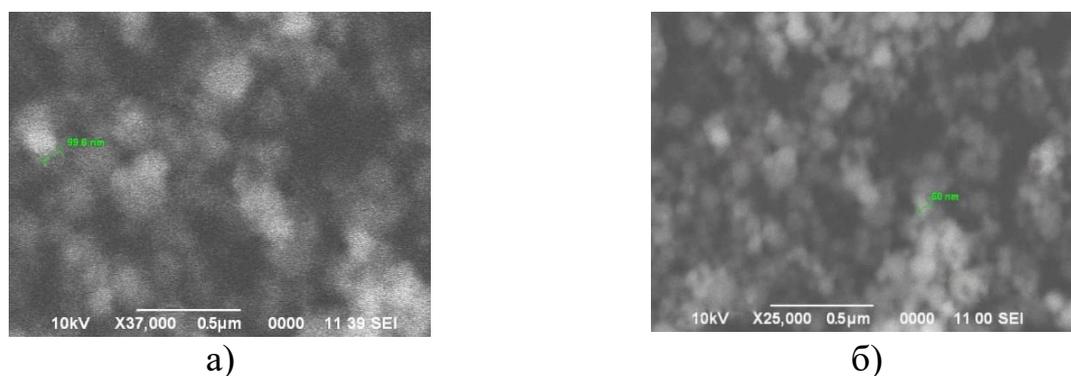
Рисунок 44 – Зарядно-разрядные кривые экспериментального образца электрода на основе mc-Si (1700нм)

Разрядная кривая 1 и 10 циклов работы макета аккумулятора как в случае и с пленкой 100 нм практически идентична и говорит о стабильности работы электрода, полученных магнетронным напылением в целом. Плато образуемое при значениях потенциала  $0,2 \div 0,7$  В соответствует экстракции лития.

Оба образца в сравнении с электродными материалами, полученными методом «лазерной печати», значительно превышают как по значениям ёмкости, так и по стабильности материала.

Из рисунка 43, б) и 44 следует, что толщина получаемой пленки влияет на последующие электрохимические свойства будущего электрода. При толщине электрода 100 нм значения разрядной емкости выше, чем у электрода толщиной 1700 нм. Разрушение кремниевых пленок в процессе циклирования тем выше, чем больше толщина пленки.

На рисунке 45 представлены РЭМ снимки пленок кремния толщиной 100 нм, напыленных при различных давлениях рабочего газа аргона.



а) при давлении  $7,55 \cdot 10^{-3}$  Torr; б) при давлении  $11,25 \cdot 10^{-3}$  Torr

Рисунок 45 – Растровая электронная микроскопия пленок, полученных магнетронным напылением при различных давлениях подаваемого рабочего газа

На рисунке 45 представлены РЭМ изображения пленки, полученной магнетронным напылением при давлении подаваемого рабочего газа аргона  $7,55 \cdot 10^{-3}$  Torr (а) и  $11,25 \cdot 10^{-3}$  Torr (б). Как видно из снимков, давление подаваемого рабочего газа оказывает влияние на плотность усадки частиц. При давлении равным  $11,25 \cdot 10^{-3}$  Torr плотность напыления частиц более равномерна. В зависимости от подаваемого давления рабочего газа, структура кремниевой пленки значительно отличается. Условия проведения магнетронного напыления, а именно давление подаваемого рабочего газа, влияют на формирование свойств будущей плёнки и её морфологию (степень плотности и шероховатости).

В таблице 17 представлены серии плёнок толщиной 100 нм, соответствующие различным значениям обратимой разрядной емкости.

Таблица 17 – Значения разрядной ёмкости тонкоплёночного анода толщиной 100 нм при различных значениях подаваемого рабочего газа магнетрона

| № | Давление подаваемого рабочего газа, Torr | Разрядная ёмкость электрода, мАч/г |
|---|--|------------------------------------|
| 1 | $3,8 \cdot 10^{-3}$                      | 2300                               |
| 2 | $7,55 \cdot 10^{-3}$                     | 2800                               |
| 3 | $11,25 \cdot 10^{-3}$                    | 3400                               |
| 4 | $15,33 \cdot 10^{-3}$                    | 3350                               |
| 5 | $22,5 \cdot 10^{-3}$                     | 1150                               |

Из таблицы 17 следует, что условия проведения магнетронного напыления, а именно давление подаваемого рабочего газа, влияют на формирование электрохимических свойств электрода.

На рисунке 46 представлен график значений разрядной ёмкости и предела погрешностей измерений для кремниевых плёнок различной толщины от значений подаваемого давления рабочего газа магнетрона с указанием предела относительной погрешности.

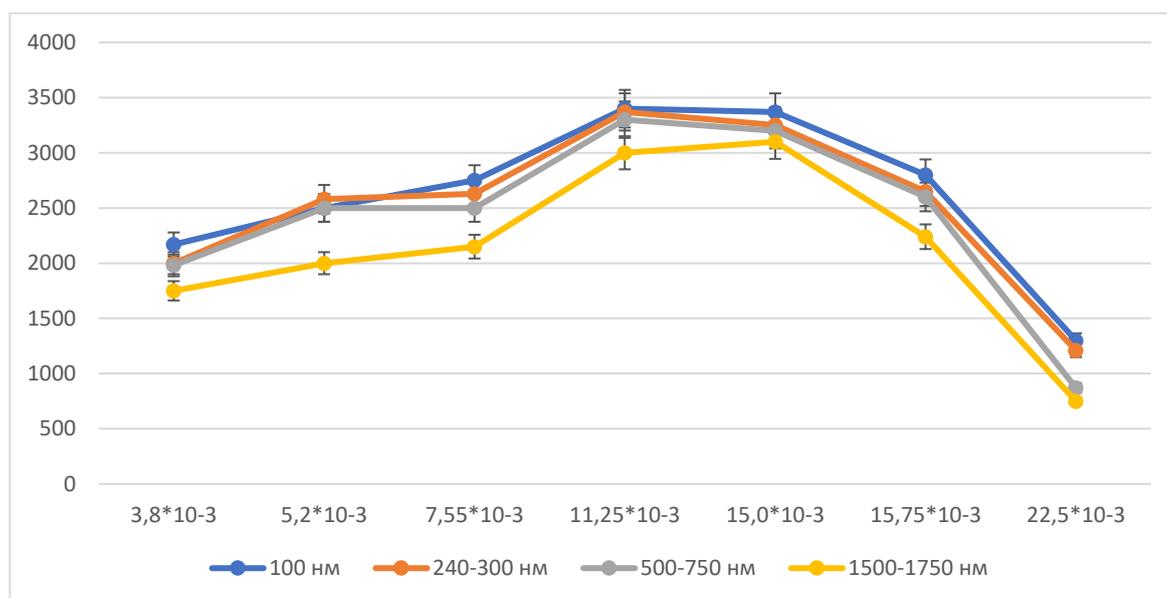


Рисунок 46 – График значений обратимой разрядной ёмкости и предела погрешностей измерений для кремниевых плёнок различной толщины от значений подаваемого давления рабочего газа магнетрона с указанием предела относительной погрешности

Как видно из графика, при средних значениях давления рабочего газа аргона равных  $11,25 \div 15,33 \cdot 10^{-3}$  Torr, значения разрядной ёмкости максимальны. Это свидетельствует о том, что пленки при таких значениях давления получаются менее плотными при усадке частиц кремния, следовательно, выше удельное сопротивление и значение разрядной ёмкости. Также установлено, что при давлении рабочего газа  $11,25 \div 15,33 \cdot 10^{-3}$  Torr получаются оптимальные

структуры плёнки, в процессе циклирования которых снижается и степень их деградации. Плотность формирования частиц на подложке оказывает влияние на протекание тока в плёнке (процессам внедрения и экстракции лития). Чем больше плотность осаждения полупроводника, тем меньше дефектов в его структуре. Тем не менее, при значениях  $22,5 \cdot 10^{-3}$  Торг полученные плёнки обладают наименьшей цикличностью и значениями разрядной ёмкости. Это связано с тем, что адгезионная плотность частиц для данных серий плёнок максимальна, соответственно контакту с раствором электролита подвергается меньшая площадь поверхности.

#### **4.3 Экологичность разработанной нанотехнологии и экономический эффект**

Значительные объёмы добычи полезных ископаемых ведут к общей экологической проблеме. Технология производства литий-ионных аккумуляторов наносит большой вред экологии, так как при производстве современных аккумуляторов используются токсичные материалы: кобальт, никель, бористый литий.

Стоит отметить, что опасность кремниевых отходов для окружающей среды определяется рядом факторов, в частности их химическим составом и условиями взаимодействия с окружающей средой. До настоящего времени вопросу утилизации кремниевой пыли и шламов при производстве технического кремния не предавали особого значения. Вторичное использование кремниевой пыли преимущественно производили на крупных металлургических предприятиях в агломерационном производстве. Для повторного использования в металлургии применимы только предварительно специально подготовленные отходы. Окускование мелкодисперсных пылей и шламов позволяет не только обеспечить предприятия дополнительными ресурсами, но и уменьшить экологическую нагрузку на окружающую среду и стабилизировать работу основных переделов — подготовки сырья и доменного производства [94, 95].

Для получения анодного материала – монокристаллического кремния (mc-Si) необходимы технологические приёмы металлургического и физико-химического передела, а именно полный цикл преобразования исходного сырья до получения готовой продукции (рисунок 47).

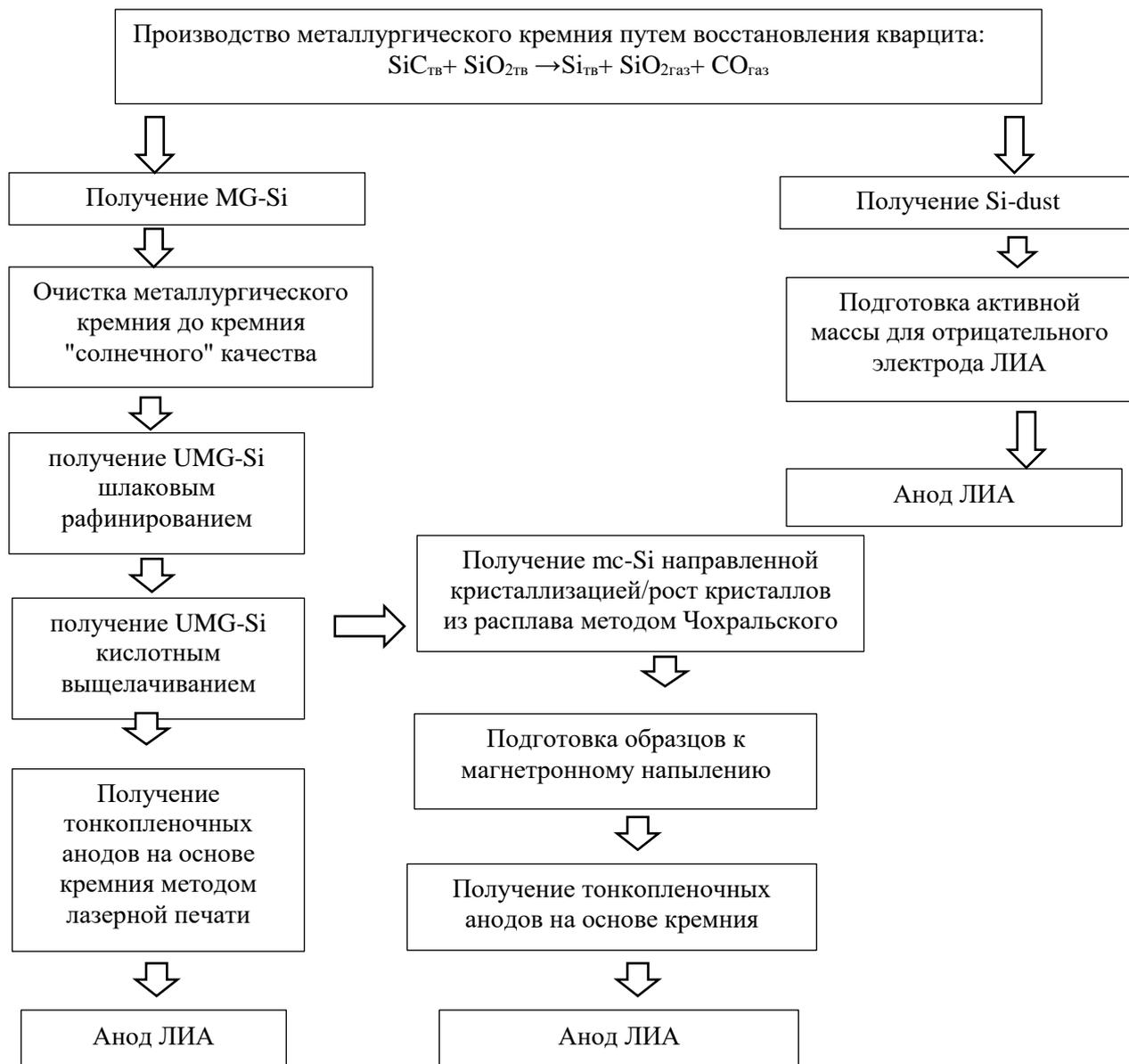


Рисунок 47 – Технологические приемы металлургического и физико-химического передела для получения анода на основе кремния

Из рисунка 47 следует, что в качестве отрицательного электродного материала могут выступать аспирационный материал на основе кремния (Si-dust), кремний металлургический технической чистоты (UMG-Si), монокристаллический кремний (mc-Si).

Схематически весь разработанный нами технологический процесс изготовления ЛИА можно представить в следующем виде (рисунок 48).

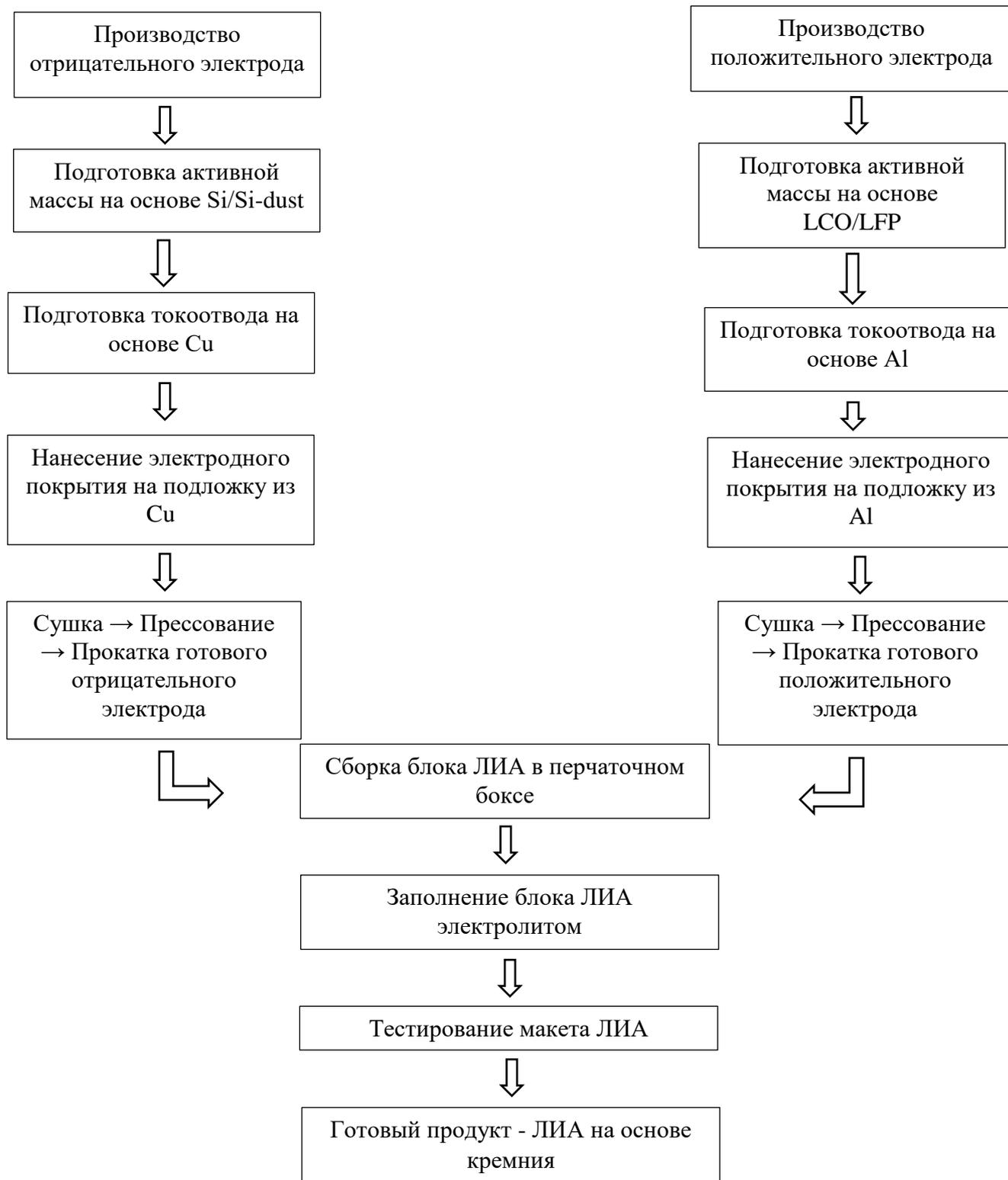


Рисунок 48 – Технологическая схема производства ЛИА

На рисунке 48 представлена технологическая схема производства ЛИА, состоящая из следующих этапов:

- производство отрицательного электрода;
- производство положительного электрода;
- сборка блока ЛИА.

Во время мероприятий по очистке анодного материала - металлургического кремния до кремния высокой чистоты - с целью получения UMG-Si было предложено устройство для прожига леточного отверстия, предотвращающего попадание части шлака с примесями в металл и способствующего повышению качества получаемой продукции (mc-Si).

Большая экологическая проблема также заключается в утилизации LCO аккумулятора, поэтому такой показатель как средний срок службы аккумулятора очень важен. Изменения разрядной ёмкости всех образцов от количества циклов представлены на рисунке 49, 50.

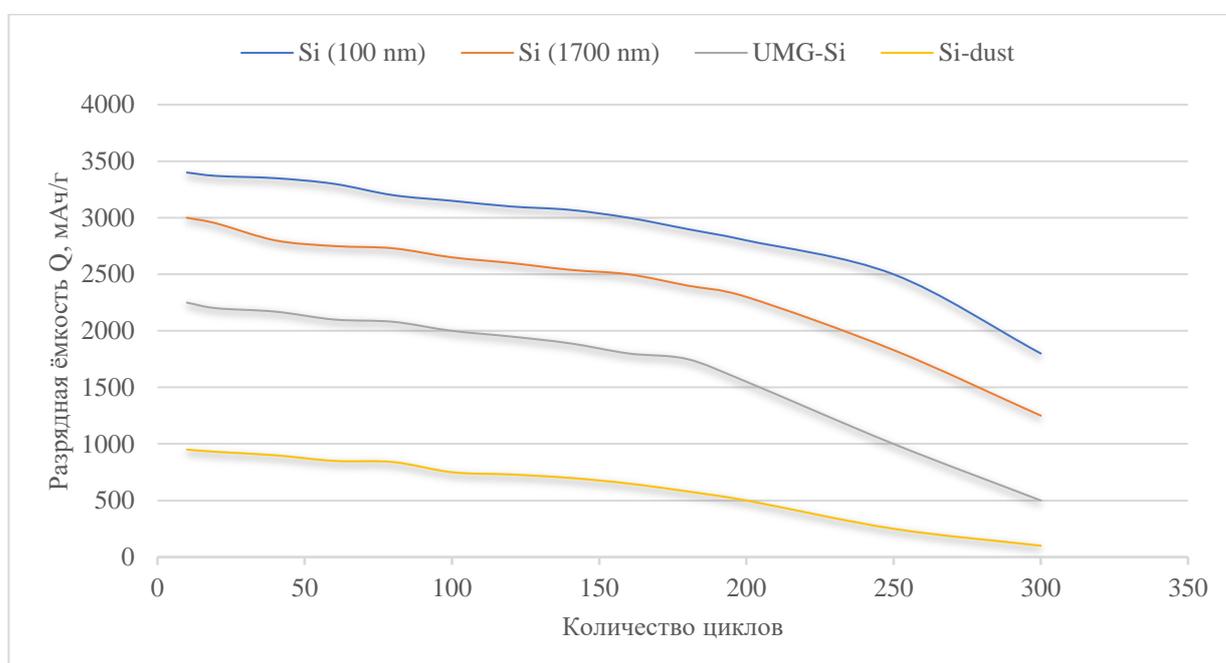
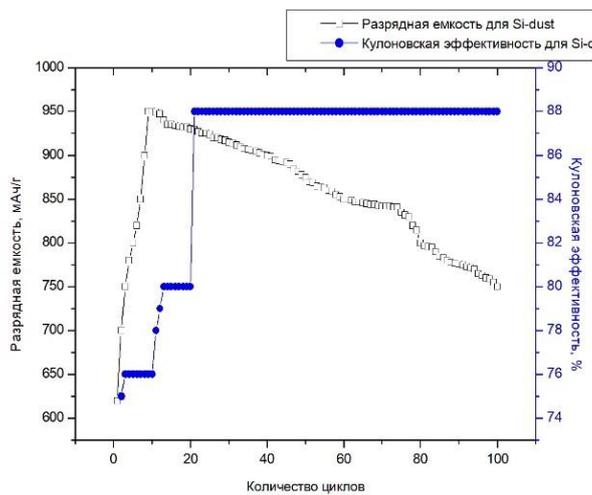


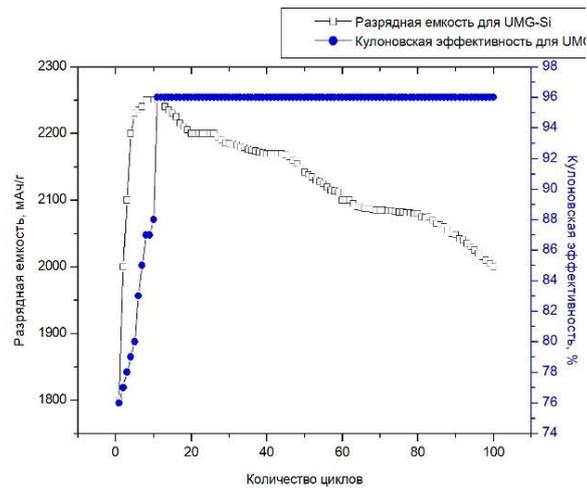
Рисунок 49 – Срок службы отрицательного электрода на основе кремния при токе C/5

Из рисунка 49 следует, что все представленные образцы на протяжении 170 циклов показали свою стабильность при токе C/5. Резкое снижение разрядной емкости наблюдается на 200 цикле. Срок службы аккумулятора составляет более 300 циклов.

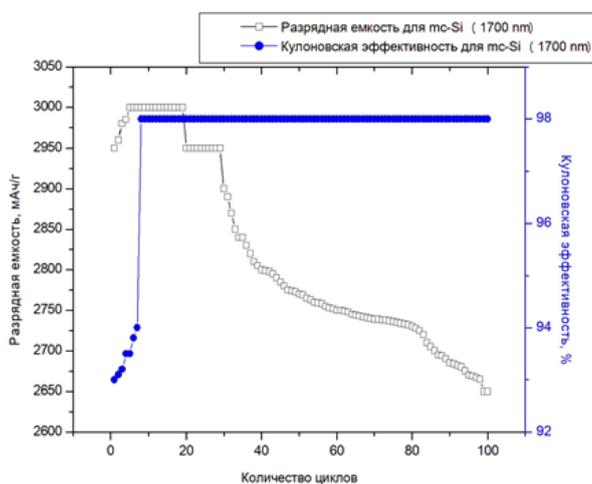
Представленные электродные материалы показали свою эффективность. Разрядная емкость всех материалов превышает используемый в настоящее время графит (950 мАч/г, 2250 мАч/г, 3000 мАч/г, 3400 мАч/г против 372 мАч/г).



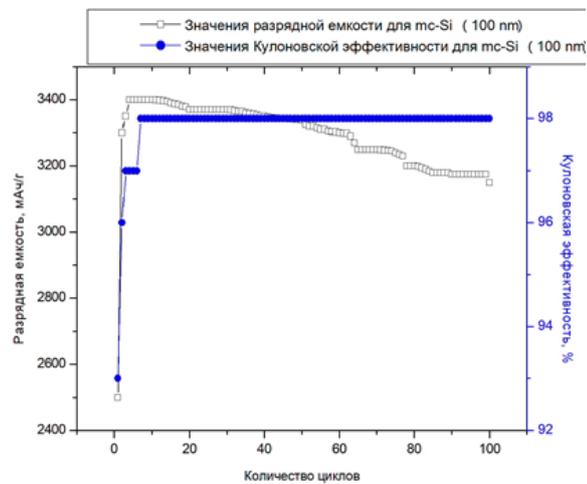
а)



б)



в)



г)

- а) изменения разрядной ёмкости и Кулоновская эффективность для Si-dust;
- б) изменения разрядной ёмкости и Кулоновская эффективность для UMG-Si;
- в) изменения разрядной ёмкости и Кулоновская эффективность для mc-Si (1700 нм);
- г) изменения разрядной ёмкости и Кулоновская эффективность для mc-Si (100 нм)

Рисунок 50 - Изменения разрядной ёмкости всех анодных материалов от количества циклов и их кулоновская эффективность

На рисунке 50 представлены график зависимости разрядной ёмкости всех анодных материалов (Si-dust, UMG-Si, mc-Si (100 нм), mc-Si (1700 нм)) от количества циклов и их Кулоновская эффективность.

Из рисунка 50, а) следует, что разрядная ёмкость составляет 620 мАч/г и достигает максимального значения к 10 циклу 950 мАч/г. Кулоновская эффективность первого цикла составляет 75%. Низкое значение Кулоновской эффективности обусловлено формированием интерметаллидного соединения

$\text{Li}_x\text{Si}_y$  при интеркаляции лития в кремний. Кулоновская эффективность возрастает до 88% к 20 циклу.

На рисунке 50, б) представлен график изменений разрядной емкости для UMG-Si и его Кулоновская эффективность. Разрядная емкость 1 цикла составляет 1800 мАч/г и возрастает к 10 циклу до значений 2250 мАч/г. Низкое значение разрядной емкости соответствует образованию соединения  $\text{Li}_x\text{Si}_y$ , что подтверждает значения Кулоновской эффективности 1 цикла равной 76%. Кулоновская эффективность 10 цикла составляет 96%.

На рисунке 50, в) представлен график изменений разрядной емкости для mc-Si (1700 нм) и его Кулоновская эффективность. Разрядная емкость 1 цикла составляет 2950 мАч/г, разрядная емкость 10 цикла стабилизируется до значений 3000 мАч/г. Разность значений 1 и 10 цикла соответствует образованию интерметаллида  $\text{Li}_x\text{Si}_y$ . Значение Кулоновской эффективности 1 цикла электродов, изготовленных магнетронным напылением выше, чем для электродов, изготовленных намазной технологией и лазерной печатью. Это связано с плотностью усадки частиц кремнийсодержащего нанопорошка на подложку. Кулоновская эффективность 1 цикла для mc-Si толщиной 1700 нм составляет 93% и постепенно возрастает до 98%.

Из рисунка 50, г) следует, что разрядная емкость mc-Si толщиной 100 нм составляет 2500 мАч/г и достигает максимального значения к 10 циклу 3400 мАч/г. Кулоновская эффективность первого цикла составляет 93%. Это обусловлено образованием интерметаллида  $\text{Li}_x\text{Si}_y$ . Значение Кулоновской эффективности возрастает до 98% к 7 циклу.

Сканирующая электронная микроскопия электродов Si-dust, UMG-Si и mc-Si после 100 цикла представлена на рисунке 51.

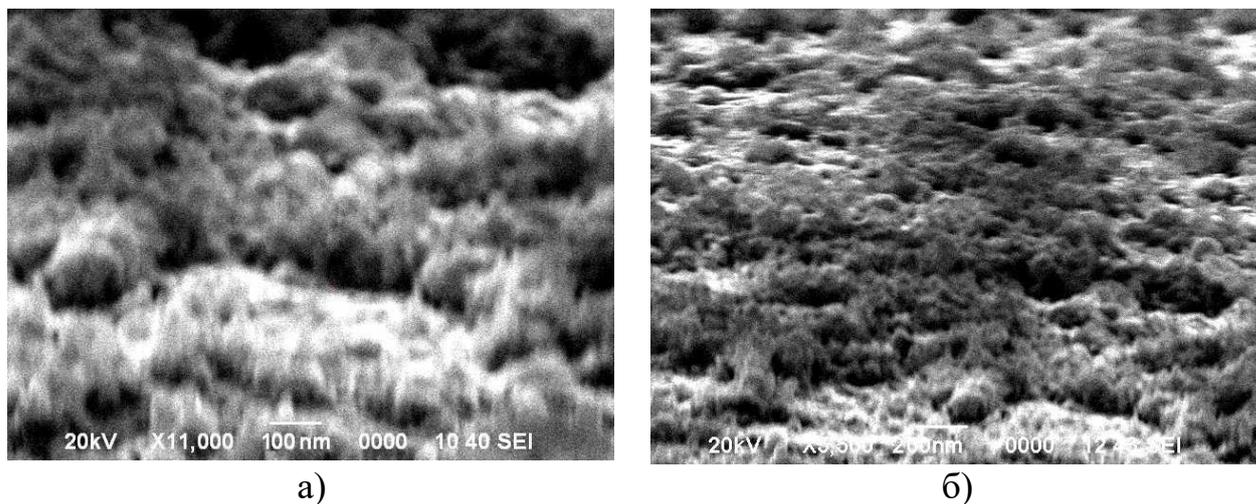
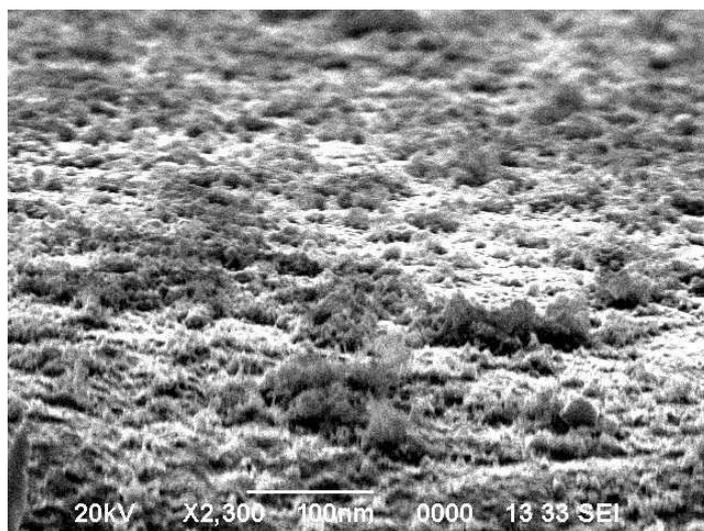


Рисунок 51 – Снимки сканирующей микроскопии электродов после 100 цикла, лист 1



в)

в) сканирующая микроскопия после 100 цикла электрода mc-Si (100 нм)

## Рисунок 51 – лист 2

На рисунке 51 представлена сканирующая электронная микроскопия электродов после 100 цикла заряда и разряда электродов. Из рисунка 51, а) видно, что после процессов внедрения и экстракции лития не происходит полного разрушения структуры пленки. Структура пленки неоднородная, имеются возвышенности агломератов Si-dust и впадины, что говорит о процессе ликвидации лития в процессе делитирования. На рисунке 51, б) представлена морфология пленки UMG-Si, которая также неоднородна (имеются агломераты UMG-Si и незначительные выемки), что говорит о стабильности электрода при делитировании, а впадины соответствуют экстракции лития. На рисунке 51, в) представлена пленка mc-Si после 100 циклов работы ЛИА. В отличие от пленки Si-dust и UMG-Si, морфология пленки, полученной магнетронным напылением, более однородна. Имеются незначительные возвышенности и практически отсутствуют впадины экстракции лития, что говорит о стабильной работе электрода в течение 100 циклов.

Все мероприятия по снижению экологической нагрузки также приносят и экономический эффект. Экономический эффект достигается за счет использования дешевых связующих материалов:

- ПММА;
- PANI;
- ПВДФ;
- лимонная кислота.

Их достоинствами являются простота синтеза, низкая стоимость и высокая устойчивость к условиям внешней среды.

Во время проведения очистных мероприятий для получения UMG-Si применяется целлюлозная трубка, что в разы дешевле существующего аналога (стальной трубки).

Наряду с этим, предложен инновационный способ печати, предполагающий снижение стоимости ЛИА, материалоемкости, снижение продолжительности зарядки блока аккумуляторов. Применение предлагаемого изобретения позволит в целом повысить эффективность использования химически аккумулируемой электроэнергии.

Для производства 25 ЛИА по предложенным технологиям, где в качестве материала отрицательного электрода представлены аспирационный материал на основе кремния; кремний, прошедший 2-х этапную очистку; монокристаллический кремний необходимо учитывать следующие расходные материалы, представленные в таблице 17.

Таблица 17 – Смета производства ЛИА по предложенным технологиям

| № п/п  | Наименование сырья   | Стоимость расходных материалов 25 ЛИА, тенге |
|--|--|--|
| 1  | 2  | 3  |
| <b>Производство отрицательного электрода намазной технологией из кремниевой пыли (Si-dust):</b>                    |  |  |
| 1  | Рыночная стоимость кремниевой пыли   | 3000   |
| 2  | Рыночная стоимость медной фольги   | 3500   |
| 3  | Рыночная стоимость связующих материалов:<br>ПММА<br>PANI<br>ПВДФ<br>Лимонная кислота | 5200<br>500<br>1700<br>800                   |
| 4  | Стоимость электролита  | 4400   |
| <b>Производство положительного электрода:</b>  |  |  |
| 5  | Рыночная стоимость LCO   | 17600  |
| 6  | Рыночная стоимость алюминиевой фольги  | 6000   |
| 7  | Стоимость мембраны из полипропилена  | 114400                                       |
| ИТОГО:   |  | 157100                                       |
| <b>Производство отрицательного электрода лазерной печатью из кремния, прошедшего 2-х этапную очистку (UMG-Si):</b> |  |  |
| 1  | Рыночная стоимость MG-Si   | 12000  |
| 2  | Рыночная стоимость медной фольги   | 3500   |
| 3  | Рыночная стоимость связующих материалов:<br>ПММА<br>PANI<br>ПВДФ<br>Лимонная кислота | 5200<br>500<br>1700<br>800                   |
| 4  | Стоимость стандартного электролита   | 4400   |
| 5  | Рыночная стоимость целлюлозной трубки  | 1320   |

Продолжение таблицы 17

| 1   | 2  | 3                                   |
|---|--|-------------------------------------|
| 6   | Стоимость шлаковых смесей:<br>CaO<br>SiO <sub>2</sub><br>CaF <sub>2</sub><br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>MgO | 850<br>2400<br>17000<br>3450<br>370 |
| 7   | Стоимость растворов кислот:<br>HCL<br>HF<br>HNO <sub>3</sub>   | 491<br>2000<br>700                  |
| 8   | Дистиллированная вода  | 650                                 |
| 9   | Стоимость мембраны из полипропилена  | 114400                              |
| <b>Производство положительного электрода:</b>   |  |                                     |
| 10  | Рыночная стоимость LCO   | 17600                               |
| 11  | Рыночная стоимость алюминиевой фольги  | 6000                                |
| ИТОГО:  |  | 195331                              |
| <b>Производство отрицательного электрода магнетронным напылением из монокристаллического кремния (mc-Si):</b> |  |                                     |
| 1   | Рыночная стоимость MG-Si   | 12000                               |
| 2   | Рыночная стоимость медной фольги   | 3500                                |
| 3   | Рыночная стоимость связующих материалов:<br>ПММА<br>PANI<br>ПВДФ<br>Лимонная кислота                               | 5200<br>500<br>1700<br>800          |
| 4   | Стоимость стандартного электролита   | 4400                                |
| 5   | Рыночная стоимость целлюлозной трубки  | 1320                                |
| 6   | Стоимость шлаковых смесей:<br>CaO<br>SiO <sub>2</sub><br>CaF <sub>2</sub><br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>MgO | 850<br>2400<br>17000<br>3450<br>370 |
| 7   | Стоимость растворов кислот:<br>HCL<br>HF<br>HNO <sub>3</sub>   | 491<br>2000<br>700                  |
| 8   | Дистиллированная вода  | 650                                 |
| 9   | Рыночная стоимость mc-Si   | 90000                               |
| 10  | Рыночная стоимость медной фольги   | 3500                                |
| 11  | Стоимость стандартного электролита   | 44000                               |
| <b>Производство положительного электрода:</b>   |  |                                     |
| 12  | Рыночная стоимость LCO   | 17600                               |
| 13  | Рыночная стоимость алюминиевой фольги  | 6000                                |
| 14  | Стоимость мембраны из полипропилена  | 114400                              |
| ИТОГО:  |  | 332181                              |

Сравнительная гистограмма расхода основных материалов по предложенным технологиям в зависимости от материала отрицательного электрода ЛИА представлен на рисунке 52. Расход основных материалов для 25 ЛИА по действующей технологии производства из коммерческого графита составляет в среднем 400 000 тенге.

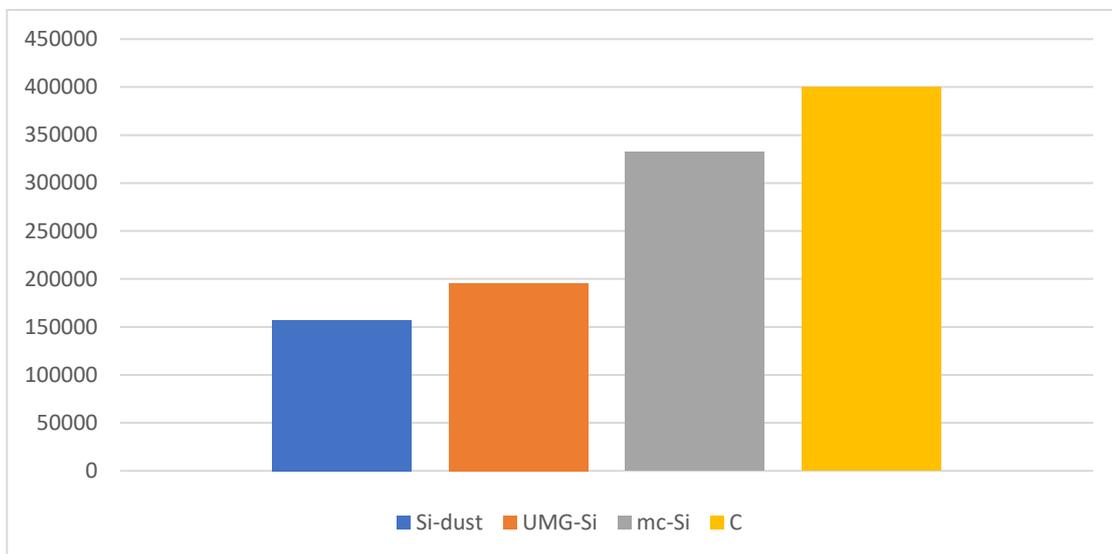


Рисунок 52 – Расчет стоимости 25 литий-ионных аккумуляторов по предложенным и действующей технологиям в тенге

Согласно рисунку 52, предложенные мероприятия по производству ЛИА из различных модификаций кремния снижает общую стоимость ЛИА в 2 раза по намазной технологии и лазерной печати, а по магнетронному напылению в 1,2 раза.

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

#### **Выводы по 4 разделу.**

В результате исследования электрохимических свойств, а именно теоретической ёмкости макетов литий-ионных аккумуляторов на основе наночастиц кремния необходимо отметить следующие выводы:

- впервые предложенный материал анода (наночастицы аспирационного материала на основе кремния (кремниевая пыль)) показал стабильный результат со значением разрядной ёмкости 950 мАч/г;

- впервые предложенный метод лазерной печати отрицательного электрода также показал стабильные результаты со значением разрядной ёмкости 2250 мАч/г для наночастиц 2-х этапно-очищенного кремния;

- подобран оптимальный состав электродной активной массы;
- на стабильность электрода, изготовленного магнетронным напылением, влияют условия и режимы получения кремниевых нанопленок. Чем меньше толщина пленки, тем выше электрохимические характеристики анода;

- в качестве связующих компонентов электродной активной массы, изготовленных намазной технологией и лазерной печатью, представлены следующие материалы:

- 1) полиметилметакрилат;
- 2) полианилин;
- 3) поливинилиденфторид;
- 4) лимонная кислота.

Представленные связующие материалы не оказывают отрицательного воздействия на работу и срок службы аккумулятора. Все электроды на основе кремнийсодержащего нанопорошка показали свою стабильность на протяжении более 170 циклов при скорости циклирования C/5.

- снижение экологической нагрузки на окружающую среду достигается путем использования высокочистых исходных материалов: кварца с последующим применением металлургических и физико-химических переделов и предложенного впервые материала для отрицательного электрода – кремниевой пыли.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кремний – альтернативный материал анода литий-ионных аккумуляторов, теоретическая электроёмкость которого превышает электрическую ёмкость используемого в настоящее время материала графита более чем в 10 раз.

### **Краткие выводы по результатам диссертационного 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 проведённого комплексного исследования физико-химических особенностей взаимодействия лития с монокристаллическим и

тонкоплёночным кремнием, а также кремнийсодержащим нанопорошком, можно утверждать, что отрицательные электроды на основе кремния могут быть использованы при создании гибких тонкоплёночных литий-ионных аккумуляторов.

#### **Оценка полноты решения поставленных задач.**

В диссертационной работе все поставленные задачи решены в полном объёме:

1) Проведен анализ получения металлургического кремния и методов его очистки до высокочистого технического качества.

2) Усовершенствованы существующие методы очистки металлургического кремния от примесей физическим (металлургическим) методом:

- были изучены свойства порошка кремния и аспирационного материала на основе кремния, получаемых на заводе ТОО «Tau-Ken Temir»;

- методом подбора были выявлены оптимальные составы шлаковых смесей и растворителей для последующего изготовления электродов;

- для дополнительной сепарации кремния от шлака было предложено техническое решение – устройство для прожига леточного отверстия;

3) Разработаны технологические основы производства отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора:

- был предложен инновационный способ нанесения смеси порошка кремния на подложку – метод лазерной печати.

4) Определены разрядные ёмкости полученных кремниевых анодов из различных модификаций кремния.

#### **Рекомендации и исходные данные по конкретному использованию результатов.**

Результаты научных исследований, представленные в диссертационной работе, технология изготовления блока литий-ионных аккумуляторов приняты к внедрению в ТОО «Zhersu Power» (см. приложение Б) и в учебный процесс НАО КазНУТУ имени К. Сатпаева (см. Приложение В).

#### **Оценка технико-экономической эффективности внедрения.**

Экономический эффект будет достигаться за счет использования дешевых связующих материалов полиметилметакрилат, полианилин, поливинилиденфторид, лимонная кислота. Их достоинствами являются простота синтеза, низкая стоимость и высокая устойчивость к условиям внешней среды.

Во время проведения мероприятий по очистке кремния, с целью дополнительного предотвращения попадания примесей в кремниевый расплав, применяется целлюлозная трубка, что в 3 раза дешевле существующего аналога стальной трубки (см. Приложение Г).

Наряду с этим, предложен инновационный способ печати (см. Приложение Д), предполагающий снижение стоимости ЛИА, материалоёмкости, продолжительности зарядки блока аккумуляторов. Применение предлагаемого изобретения позволит в целом повысить эффективность использования химически аккумулируемой электроэнергии.

Расход основных материалов по предложенным технологиям, а именно намазной технологии, лазерной печатью позволяет снизить стоимость ЛИА в 2 раза при прочих равных условиях, а магнетронным напылением в 1.2 раза.

Все электроды на основе кремнийсодержащего порошка показали свою стабильность на протяжении 170 циклов при скорости циклирования C/5.

**Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области.**

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области проведена на основании патентно – информационного поиска по тематике «Анодные материалы литий-ионных аккумуляторов», «Способ получения кремния», «Кремний – электродный материал литий-ионных аккумуляторов». Выбор индекса классификации и глубина поиска более 10 лет, соответствующие теме, обеспечили надежность и достоверность результатов поиска информационных материалов. В результате проведенного поиска и исследований представленной диссертационной работы определено, что научный уровень обладает новизной и соответствует мировому техническому уровню и тенденциям развития технологии комплексной переработки минерального сырья.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Захаров Н.С., Яговкин А.И., Асеев С.А. Сервис транспортных, технологических машин и оборудования в нефтегазодобыче: Учебное пособие. / под редакцией Н.С. Захарова. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2011. – 199 с.
- 2 Vijay A. Sethuraman, Kristin Kowolik, Venkat Srinivasana Increased Cycling Efficiency and Rate Capability of Copper-coated Silicon Anodes in Lithium-ion Batteries // Journal of Power Sources. - 2011. - №196 (1). – P.393-398.
- 3 Жаутиков Б.А., Даирбекова Г.С., Романов В.И., Зобнин Н.Н. Современные достижения и перспективы в производстве литий-ионных аккумуляторов // Вестник Восточно-Казахстанского государственного технического университета имени Д. Серикбаев. - г. Усть-Каменогорск, 2020. - №2(90). - С.128-131.
- 4 Berla L. A., Lee S. W., Cui Y., Nix W. D. Mechanical behavior of electrochemically lithiated silicon // Journal of Power Sources. – 2015. Vol. 273, № 1. – P.41-51.
- 5 Wang X., Lv L., Cheng Zh., Gao J., Dong L., Hu Ch., Qu L. High-density monolith of N-doped holey graphene for ultrahigh volumetric capacity of Li-ion batteries // Adv. Energy Mater. – 2016. – Vol. 6. №6. - P. 1502100.
- 6 Zhang C. J., Park S., Ronan O., Harvey A., Seral-Ascaso A., Lin Z., McEvoy N., Boland C., Berner N., Duesberg G., Rozier P., Coleman J., Nicolosi V. Enabling flexible heterostructures for Li-ion battery anodes based on nanotube and liquid-phase exfoliated 2D gallium chalcogenide nanosheet colloidal solutions // Small. – 2017. Vol. 13, №4. – P. 1701677- 1701689.
- 7 Zhang C. J., Park S., O'Brien S., Seral-Ascaso A. Liquid exfoliation of interlayer spacing-tunable 2D vanadium oxide nanosheets: High capacity and rate handling Li-ion battery cathodes // Nano Energy. – 2017. - Vol. 39, №2. - P.151–161.
- 8 Zhang C. J., S. Kim, M. Ghidui, M. Zhao, M. W. Barsoum, Y. Gogotsi Layered orthorhombic Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@Nb<sub>4</sub>C<sub>3</sub>T<sub>x</sub> and TiO<sub>2</sub>@Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> hierarchical composites for high performance Li-ion batteries // Adv. Funct. Mater. – 2016. – Vol. 26. - P. 4143–4151.
- 9 Liu Y., He X., Hanlon D., Harvey A., Coleman J.N., Li Y. Liquid phase exfoliated MoS<sub>2</sub> nanosheets percolated with carbon nanotubes for high volumetric/areal capacity sodium-ion batteries // ACS Nano. – 2016. – Vol. 10, №9. – P. 8821–8828.
- 10 Liu W., Placke T., Chau K.T. Overview of batteries and battery management for electric vehicles // Energy Reports. – 2022. – Vol. 8. - P. 4058-4084.
- 11 Rangarajan S., Sunddararaj S., Sudhakar S.P., Shiva A., Subramaniam C.K, Collins U., Senjyu E.R. Lithium-Ion Batteries—The Crux of Electric Vehicles with Opportunities and Challenges // Clean Technologies. – 2022. – Vol. 4, №4. - P. 908-930.
- 12 Liu N., Li W., Pasta M., Cui Y. Nanomaterials for electrochemical energy storage // Front. Phys. – 2014. Vol. 9, №3. - P.323-350.

- 13 Limthongkul P., Jang Y.-I., Dudney N.J., Chiang Y.-M. Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium–metal anodes // *Journal of Power Sources*. – 2003. - Vol. 119. - P. 604-609.
- 14 Terranova M. L., Orlanducci S., Tamburri E., Guglielmotti V., Rossi M. Si/C hybrid nanostructures for Li-ion anodes: An overview // *Journal of Power Sources*. – 2014. - Vol. 246. – P.167-177.
- 15 Об утверждении Концепции развития обрабатывающей промышленности Республики Казахстан на 2023 – 2029 годы. // <https://adilet.zan.kz/rus/docs/P1800000846> . 17.05.2022.
- 16 Polysilicon production processes. // <https://www.bernreuter.com/polysilicon/production-processes/>. 11.12.2022
- 17 Диомидовский Д.А. Печи цветной металлургии / под ред. Д.А Диомидовского, Л.М Шалыгина, А.А Галинберк, И.А Южанина. - М.: Металлургия, 1963. - 640 с.
- 18 Основные виды сырья для получения кремния. // <https://www.istu.edu/structure/57/3944/> . 17.05.2022.
- 19 Токмолдин Н.С., Рахимбаев Б.С., Жолдыбаев К.С., Аймаганбетов К.П. Технология получения и очистки кремния для солнечной энергетики // *Вестник КазННТУ. Серия «Химико-металлургические науки»*. - Алматы, 2016. - №6. – С. 438-444.
- 20 Романова А. Н., Зыкова Ю.А. Применение молотого кремния в промышленности // *Молодежный Вестник ИРГТУ*. - 2012. - №3. - С.50-55.
- 21 Мукашев Б.Н., Бетекбаев А.А., Калыгулов Д.А., Павлов А.А., Скаков Д.М. Исследования процессов получения кремния и разработка технологий изготовления «солнечных» элементов // *Физика и техника полупроводников*. – 2015. - №10 (49). - С. 1421-1428.
- 22 Разработка металлургического кремния для солнечной энергетики: отчет о научно-исследовательской работе (промежуточный) / АО «Нац. Центр научно-техн. информ.»: рук. Мукашев Б.Н.; исполн.: Серикканов А.С. – Алматы, 2020. – 40с. - № ГР012РК00283.
- 23 Johnston M., Barati M. Distribution of impurity elements in slag–silicon equilibria for oxidative re-finishing of metallurgical silicon for solar cell applications // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. -2010. - № 94. - С.2085–2090.
- 24 Safarian J., Tranella G., T. Merete Processes for upgrading metallurgical grade silicon to solar grade silicon // *Energy Procedia*. -2012. - № 20. - P. 88 – 97.
- 25 Mukashev B.N., Abdullin Kh.A., Tamendarov M.F., Turmagambetov T.S., Beketov B.A., Page M.R., Kline D.M. A metallurgical route to produce upgraded silicon and monosilane // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. - 2009. -№93. - P.1785-1791.
- 26 Турмагамбетов Т. С., Абдуллин Х. А., Мукашев Б. Н., Тамендаров М. Ф., Бекетов Б. А. Металлургический кремний повышенной чистоты для фотоэнергетики // *Цветные металлы*. -2010. - №4. - С. 85-88.

- 27 Mukashev B., Betekbaev A., Skakov D., Pellegrin I., Pavlov A., Bektemirov Zh. Upgrading Metallurgical Grade Silicon to Solar Grade Silicon // Eurasian Chemico-Technological Journal. -2014. Vol. 16, №4. - P.307-311.
- 28 Kalygulov D., Klinovitskaya I., Turmagambetov T., Pavlov A., Plotnikov S., Mukashev B., Serikkanov A., Agabekov Zh., Kantarbaeva D. High-tech production of photo-energy in Kazakhstan based on the Sarykol quartz deposit // News of the National Academy of Science of the Republic of Kazakhstan, «Physico-mathematical» series. – 2019. – Vol. 3, № 325. - P.120–129.
- 29 Betekbaev A., Bulat A., Mukashev N., Pelissier L., Lay Ph., Fortin G., Bounaas L., Skakov D.M., Pavlov A.A. Doping optimization of solar grade (SOG) silicon ingots for increasing ingot yield and cell efficiency // Modern Electronic Materials. – 2016. – Vol. 2, №3. - P.61–65.
- 30 Бетекбаев А.А., Скаков Д.М., Тимошенко В.С., Павлов А.А. Шлаковое рафинирование металлургического кремния // Ползуновский вестник. – 2015. - №2. - С. 17-21.
- 31 Жаутиков Б.А., Даирбекова Г.С., Жаутиков Ф.Б. Модифицирование сталей и сплавов щелочно- и редкоземельными металлами перед процессом деформационно-термической обработки // Труды X Международной научно–практической конференции «Конкурентоспособность нации - основное условие повышения благосостояния народа», посвященной 55-летию юбилею Карагандинского государственного индустриального университета. – Темиртау: Карагандинский государственный индустриальный университет, 2018. - С. 20-23.
- 32 Martins P., Morais C.A, Lameiras F.S, Albuquerque R.O. Silica and Iron Recovery from a Residue of Iron Ore Flotation // Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. - 2017. – Vol.5, №4. – P.153-160.
- 33 Шумиляк Л.М., Жихаревич В.В., Остапов С.Э. Моделирование явления сегрегации примеси в процессе // Прикладная дискретная математика. – 2016. - №1 (31). – С. 104-118.
- 34 Hegedus S. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering / Edited by Antonio Luque and Steven Hegedus. - Second Edition. England: A John Wiley and Sons, Ltd., 2010. – 205 p.
- 35 G. Coletti Impurities in silicon and their impact on solar cells performance: PhD thesis / Netherlands: Utrecht University, 2011. – 115 p.
- 36 Safarian J., Tranella G., Tangstada M. Processes for upgrading metallurgical grade silicon to solar grade silicon // Energy Procedia. -2012. - № 20. - P.88 – 97.
- 37 Mukashev B., Betekbaev A., Skakov D., Pellegrin I., Pavlov A., Bektemirov Zh. Upgrading Metallurgical Grade Silicon to Solar Grade Silicon // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2014. - №16. - P.307-311.
- 38 Mukashev B.N., Abdullin Kh.A., Tamendarov M.F., Turmagambetov T.S., Beketov B.A, Page M.R., Kline D.M. A metallurgical route to produce upgraded silicon and monosilane // Solar Energy Materials and Solar Cells. -2009. – Vol. 93. - P. 1785-1791.

- 39 Даирбекова Г.С., Жаутиков Б.А., Романов В.И., Зобнин Н.Н. К вопросу использования кремния в качестве анода в литий-ионных аккумуляторах // Вестник Семипалатинского государственного университета имени Шакарима. - Семей, 2020. - №2. - С. 108-111.
- 40 Moon S.-H., Kim S.-J., Kim M.-Ch., Lee G.-H., Choe H.-S., Han S.-B., Choi J.-H., Park K.-W. MoS<sub>2</sub>-TiN nanostructured electrodes fabricated using co-sputtering deposition method for high-performance lithium-ion batteries // Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 741. – P.1048-1054.
- 41 Baitimbetova B.A., Tolubayev K.S., Ryabikin Yu.A., Murzalinov D.O., Zhautikov B.A., Dairbekova G.S. The study of carbon nanomaterials by IR-Fourier spectroscopy, obtained by the action of an ultrasonic field on graphite // Bulletin of the Karaganda university. Physics series. – Karagandy, 2022. - № 2(106). - P. 127-132.
- 42 M. Neuberger Silicon: Electrical Conductivity Data Sheets // [https://archive.org/details/DTIC\\_AD0413746](https://archive.org/details/DTIC_AD0413746). 22.05.2021.
- 43 Park M., Zhang X., Chung M., Less G.B., Sastry A.M. A review of conduction phenomena in Li-ion batteries // Journal of Power Sources. – 2010. - Vol. 195, № 24.- P. 7904-7929.
- 44 Han M., Gogotsi Y. Perspectives for electromagnetic radiation protection with MXenes // Carbon. - 2022. – Vol.204. - P.17–25.
- 45 Adstedt K., Buxton M.L., Henderson L.C., Gogotsi Y., Tsukruk V.V 2D graphene oxide and MXene nanosheets at carbon fiber surfaces // Carbon. – 2023. - Vol.203. - P. 161–171.
- 46 Ashuri M. Synthesis of High Performance Silicon Anodes and Surface-modified NMC Cathodes for Li-Ion Batteries // [https://www.researchgate.net/publication/335393624\\_Synthesis\\_of\\_High\\_Performance\\_Silicon\\_Anodes\\_and\\_Surface-modified\\_NMC\\_Cathodes\\_for\\_Li-Ion\\_Batteries](https://www.researchgate.net/publication/335393624_Synthesis_of_High_Performance_Silicon_Anodes_and_Surface-modified_NMC_Cathodes_for_Li-Ion_Batteries). 18.10.2019.
- 47 Yao Y., McDowell M.T., Ryu I., Wu H., Liu N., Hu L., Nix W.D., Cui Y. Interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes with long cycle life // Nano letters. – 2011. - Vol. 11, № 7. - P. 2949-2954.
- 48 Wang D., Gao M., Pan H., Wang J., Liu Y. High performance amorphousSi@SiO<sub>x</sub>/C composite anode materials for Li-ion batteries derived from ball-milling and in situ carbonization // Journal of Power Sources. – 2014. - Vol. 256. - P. 190- 199.
- 49 Wan J., Kaplan A.F., Zheng J., Han X., Chen Y., Weadock N.J., Faenza N., Lacey S., Li T., Guo J., Hu, L. Two dimensional silicon nanowalls for lithium ion batteries // Journal of Materials Chemistry. – 2014. - Vol. 2, № 17. – P.6051-6057.
- 50 Pan L., Wang H., Gao D., Chen S., Tan L., Li L. Facile synthesis of yolk-shell structured Si–C nanocomposites as anodes for lithium-ion batteries // Chemical Communications. – 2014. - Vol. 50, №44. – P. 5878-5880.
- 51 Bhandavat. R., Singh, G. Stable and efficient Li-ion battery anodes prepared from polymer-derived silicon oxycarbide-carbon nanotube shell/core composites // Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Vol. 117, №23. – P.11899-11905.

- 52 Chan C.K., Peng H., Liu G., McIlwrath K., Zhang X.F., Huggins R.A., Cui Y. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires // *Nature nanotechnology*. – 2008. - Vol. 3, №1. - P.31-35.
- 53 Ashuri M., He Q., Shaw L.L. Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: where size, geometry and structure matter // *Nanoscale*. – 2015. – Vol.8, №1. - P. 74-103.
- 54 Kim H., Seo M., Park M.-H., Cho J. A Critical Size of Silicon Nano-Anodes for Lithium Rechargeable Batteries // *Angewandte Chemie International Edition*. -2010. - Vol. 49, №12. - P. 2146-2149.
- 55 Okamoto H. Li-Si (Lithium-Silicon) // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2009. – V. 30, №1. – P. 118–119.
- 56 Yang J. Sub-Microcrystalline Sn and Sn-SnSb Powders as Lithium Storage Materials for Lithium-Ion Batteries // *Electrochemical and Solid State Letters*. – 1999. – Vol. 2, №4. – P. 161-163.
- 57 Wu X.-L. Rational Design of Anode Materials Based on Group IVA Elements (Si, Ge, and Sn) for Lithium-Ion Batteries // *Chemistry an Asian Journal*. – 2013. – V.8. – P. 1948-195.
- 58 Huo H., Janek J. Silicon as Emerging Anode in Solid-State Batteries // *ACS Energy Lett*. – 2022. - Vol. 7, № 11. – P. 4005–4016.
- 59 Song X., Wang X., Sun Zh., Zhang P., Gao L. Recent Developments in Silicon Anode Materials for High Performance Lithium-Ion Batteries // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1981. – Vol. 37, №3. – P. 271–278.
- 60 Wang G., Xu B., Shi J., Wu M., Suc H., Ouyang Ch. New insights into Li diffusion in Li–Si alloys for Si anode materials: role of Si microstructures // *Nanoscale*. – 2019. - Vol. 11. – P. 14042-14049.
- 61 Yao W., Zou P., Wang M., Zhan H., Kang F., Yang Ch. Design Principle, Optimization Strategies, and Future Perspectives of Anode-Free Configurations for High-Energy Rechargeable Metal Batteries // *Electrochemical Energy Reviews*. – 2021. – Vol. 4. – P. 601–631.
- 62 Çelikbilek Z., Can S., Lökçü E., Anik M. Effect of rGO loading on the electrochemical performance of Li<sub>22</sub>Si<sub>5</sub>/rGO composite anodes for lithium-ion batteries // *International Journal of Energy Research*. – 2021. - Vol. 46, №2. - P. 1137-1145.
- 63 Zeilinger M. Single crystal growth and thermodynamic stability of Li<sub>17</sub>Si<sub>4</sub> // *Chemistry of Materials*. – 2013. – Vol. 25, №9. – P. 1960–1967.
- 64 François O., Rosso M. Silicon as anode material for Li-ion batteries // *Materials Science and Engineering B-advanced Functional Solid-state Materials*. - 2016. – Vol. 213. – P. 2-11.
- 65 Iwamura Sh., Nishihara H., Ono Y., Morito H., Yamane H., Nara H., Osaka T., Kyotani T. Li-Rich Li-Si Alloy as a Lithium-Containing Negative Electrode Material Towards High Energy Lithium-Ion Batteries // *Scientific Reports*. - 2015. – Vol .5. -P. 8085.

- 66 Limthongkul, P. Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium– metal anodes // *Journal of Power Sources*. – 2003. – Vol. 119, №121. – P. 604–609.
- 67 Gu, M. Nanoscale silicon as anode for Li-ion batteries: The fundamentals, promises, and challenges // *Nano Energy*. – 2015. – Vol. 17. – P. 366–383.
- 68 Ogata K. Revealing lithium–silicide phase transformations in nano-structured silicon-based lithium ion batteries via in situ NMR spectroscopy // *Nature Communications*. – 2014. – Vol. 5. – P. 3217-3227.
- 69 Ding N. Determination of the diffusion coefficient of lithium ions in nano-Si // *Solid State Ionics*. – 2009. – Vol. 180, №2. – P. 222–225.
- 70 Key B. Real-time NMR investigations of structural changes in silicon electrodes for lithium-ion batteries // *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 131, № 26. – P. 9239–9249.
- 71 Bordes A. Multiscale Investigation of Silicon Anode Li Insertion Mechanisms by Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometer Imaging Performed on an In Situ Focused Ion Beam Cross Section // *Chemistry of Materials*. – 2016. – Vol. 28, №5. – P. 1566–1573.
- 72 Obrovac M.N. Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion Extraction / M. N. Obrovacz, L. Christensen // *Electrochemical Solid-State Letters*. – 2004. – Vol. 7. – P. 93–96.
- 73 Liu X.H. Ultrafast Electrochemical Lithiation of Individual Si Nanowire // *Nano Letters*. – 2011. – Vol. 11, №6. – P. 2251–2258.
- 74 Liu X.H. Anisotropic Swelling and Fracture of Silicon Nanowires during Lithiation // *Nano Letters*. – 2011. – Vol. 11. – P. 3312–3318.
- 75 Wang C.-M. In situ TEM investigation of congruent phase transition and structural evolution of nanostructured silicon/carbon anode for lithium ion batteries // *Nano Letters*. – 2012. – Vol. 12, №3. – P. 1624-1632.
- 76 Gu M. Electronic Origin for the Phase Transition from Amorphous  $\text{Li}_x\text{Si}$  to Crystalline  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  // *ACS Nano*. – 2013. – Vol. 7, №7. – P. 6303-6309.
- 77 Kang Y.-M. Phase transitions explanatory of the electrochemical degradation mechanism of Si based materials // *Electrochemistry Communications*. – 2007. – Vol. 9, №5. – P. 959–964.
- 78 Li H. The crystal structural evolution of nano-Si anode caused by lithium insertion and extraction at room temperature // *Solid State Ionics*. – 2000. – Vol. 135, №1. – P. 181-191.
- 79 Huang S. Atomistic mechanisms of lithium insertion in amorphous silicon // *Journal of Power Sources*. – 2011. – Vol. 196. – P. 3664–3668.
- 80 Overview of Rechargeable Lithium Battery Systems. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780444637772000037>. 17.05.2022.
- 81 Найзабеков А.Б., Лежнев С.Н., Волокитина И.Е., Курапов Г.Г., Кнапиньски М.Я. Эволюция микроструктуры латуни  $\text{CuZn}_{36}$  при прессовании в равноканальной ступенчатой матрице // *Труды Университета*. – Караганда. - 2016. - №1 (62). - С. 40-44.

- 82 Лаборатория инженерного профиля. // <https://old.tttu.edu.kz/scintactivity/lep/>. 10.02.2019.
- 83 Кузакова Н.И., Немчинова Н.В., Красин Б.А. Изучение макро – и микроструктуры кремния // Современные проблемы науки и образования. – 2007. – № 6. – С. 41-47.
- 84 Пат. №35138 Республика Казахстан, МПК С21В 7/12. Устройство для прожига леточного отверстия / Б.А. Жаутиков, Н. Н. Зобнин, В.И. Романов, А.А. Айкеева, Г.С. Даирбекова; заявитель и патентообладатель: РГП на ПХВ «КГИУ»; опубл. 18.06.2021, Бюл. №24. – 4с.
- 85 Целиков А.И. Машины и агрегаты металлургических заводов. - М.: Металлургия, 1981. - 415 с.
- 86 Целиков А.И. Машины и агрегаты металлургических заводов. - М.: Металлургия, 1988. - 431 с.
- 87 Поволоцкий Д.Я. Электрометаллургия стали и ферросплавов. - М.: Металлургия, 1974. - 550 с.
- 88 Дмитриев М.М., Обуховский Я.М. Краткий справочник коксохимика. - М.: Научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1960. - 253 с.
- 89 Lynn H., Bradford T. Polysilicon: Supply, Demand and Implication for the PV Industry // <https://pdfslide.us/documents/polysilicon.html?page=1>. 18.02.2019.
- 90 Пат. 2642136 Российская Федерация, МПК Н01М 10/052. Блок литий-ионных аккумуляторов для аккумуляторных батарей / Ханзадеев Н.А.; заявитель и патентообладатель ООО «ЭнСол Технологии». - №2017102744; заявл. 27.01.2017; опубл. 25.01.2018, Бюл. №3. – 9 с.
- 91 Пат. 2477548 Российская Федерация, МПК Н01М 2/10, Н01М 6/44, Н01М 10/50. Батарея, состоящая из множества ячеек, установленных и соединенных между собой без применения сварки / Пелленк Р.; заявитель и патентообладатель Пелленк Р. - № 2010112998/07; заявл. 02.09.2008; опубл. 10.03.2013, Бюл. №7. – 26 с.
- 92 Пат. 34959 Республика Казахстан, МПК Н01М 10/02. Блок литий-ионных аккумуляторов / Б.А. Жаутиков, Н.Н. Зобнин, В.И. Романов, А.А. Айкеева, Ф.Б. Жаутиков, Г.С. Даирбекова, Р.Қ. Жаслан; заявитель и патентообладатель: РГП на ПХВ «КГИУ»; опубл. 19.03.2021, Бюл. №11. – 7 с.
- 93 Dairbekova G., Zhautikov V., Zobnin N., Bekmagambetov D., Tolubayeva D. Use of Si-composite aspiration dusts production in the creation of thin-film anodes // Metalurgija. -2021. Vol. 60, №3-4. - P. 419-422.
- 94 Жаутиков Б.А., Даирбекова Г.С., Романов В.И., Зобнин Н.Н. Применение кремния в качестве анода литий-ионных аккумуляторов // Международная научно-практическая конференция «Повышение качества образования, современные инновации в науке и производстве». – Екибастуз: 2020. - С. 127-131.
- 95 Леонова М.С. Возврат в процесс пыли кремниевого производства // Молодой ученый. - 2015. - № 7 (87). - С. 1068-1071.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора по научно-исследовательской деятельности  
ТОО «Физико-технический институт»



Т.К. Идрисова

Мая 2021 г.

### АКТ о проведении лабораторных испытаний

очистки металлургического кремния методами шлакового рафинирования и кислотного выщелачивания

Мы, сотрудники ТОО «Физико-технический институт» при Казахском национальном исследовательском техническом университете имени К.И. Сатпаева, составили настоящий акт, подтверждающий, что в период с 12.04.2021г. по 11.05.2021г. во время прохождения научной стажировки докторанта Карагандинского индустриального университета по специальности 6D074000 – «Нanomатериалы и нанотехнологии» Даирбековой Гулданы Сиондыковны были проведены испытания по очистке металлургического кремния методами шлакового рафинирования и кислотного выщелачивания в лаборатории фотоэлектрических явлений и приборов в условиях ТОО «Физико-технический институт».

Испытания проводились в рамках грантового финансирования на 2020-2022гг. AP08856059 «Разработка металлургических методов получения кремния для солнечной энергетики».

Для проведения первого этапа очистки металлургического кремния были подобраны следующие шлаковые смеси, согласно Таблице 1.

Таблица 1 - Техническая спецификация компонентов шлаковых смесей

| № | Наименование шлаковой смеси   | Содержание основного компонента, % | Марка, производитель              |
|---|---|------------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | оксид кальция CaO (известь негашеная)                                   | 90 - 100                           | UnivarCanadaLtd                   |
| 2 | диоксид кремния SiO <sub>2</sub>  | больше 99,5                        | США, штат Теннесси                |
| 3 | фторид кальция CaF <sub>2</sub> (плавиковый шпат)                       | 99,0-102                           | Sigma-Aldrich, Германия           |
| 4 | карбонат натрия Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (кальцинированная сода) | 95                                 | ОАО «Сода» Россия, ГОСТ 5100-85   |
| 5 | оксид алюминия Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (глинозем)                | 95,1                               | ТУ 1711-004-25074287-2013, Россия |
| 6 | оксид магния MgO (магнезия жженая)                                      | 98,54%.                            | REMAGAC, Мексика                  |

В результате проведения испытаний по шлаковому рафинированию была отработана методика шлакового рафинирования металлургического кремния в индукционной печи до высокочистого металлургического кремния в результате эффективного подбора шлаковых компонентов, позволяющих эффективно удалять из кремния металлические примеси, бор и фосфор (Таблица 2).

Таблица 1 – Анализы кремния после проведения шлакового рафинирования

| № плавки   | Номер смеси | Время плавки, мин. | Масса слитка со шлаком, г. | Масса полученного кремния, г. | Локализация слитка кремния и шлака после изложницы                       |
|------------|-------------|--------------------|----------------------------|-------------------------------|--|
| Плавка №1  | Смесь №1    | 25                 | 6438                       | 3778                          | Слиток кремния опустился вниз, шлак отделился хорошо.                    |
| Плавка №2  |             | 46                 | -                          | 4230                          | Слиток кремния сверху, хорошо отделяется от шлака, местами пористый      |
| Плавка №3  |             | 22                 | -                          | 3860                          | Слиток кремния сверху, хорошо отделяется                                 |
| Плавка №4  |             | 30                 | 8675                       | 3821                          | Слиток кремния сверху, с корольками в шлаке                              |
| Плавка №5  |             | 25                 | -                          | 4295                          | Слиток кремния сверху, с корольками в шлаке                              |
| Плавка №6  | Смесь №2    | 25                 | -                          | 3985                          | Слиток кремния сверху, шлак хорошо отделяется                            |
| Плавка №7  |             | 33                 | 7865                       | 3726                          | Слиток кремния сверху, с корольками в шлаке, шлак серый, чистится хорошо |
| Плавка №8  |             | 30                 | 6534                       | 3725                          | Слиток кремния опустился вниз, шлак отделился хорошо                     |
| Плавка №9  |             | 25                 | 7693                       | 3756                          | Слиток кремния внизу, шлак отделился хорошо                              |
| Плавка №10 |             | 40                 | -                          | 4125                          | Слиток кремния внизу, шлак отделился хорошо                              |
| Плавка №11 | Смесь №3    | 25                 | 7565                       | 4258                          | Слиток кремния внизу, шлак отделился хорошо                              |
| Плавка №12 |             | 27                 | 8545                       | 4154                          | Слиток кремния сверху, шлак отделился хорошо                             |
| Плавка №13 |             | 30                 | 8525                       | 3859                          | Слиток кремния внизу, шлак отделился хорошо                              |
| Плавка №14 |             | 40                 | -                          | 3915                          | Слиток кремния опустился вниз, шлак отделился хорошо                     |
| Плавка №15 |             | 30                 | 7912                       | 4102                          | Слиток кремния внизу, шлак отделился хорошо                              |
| Плавка №16 | Смесь №4    | 25                 | 8395                       | 3754                          | Слиток кремния внизу, шлак отделился хорошо                              |

|            |          |    |      |      |   |
|------------|----------|----|------|------|---|
| Плавка №17 |          | 30 | 8047 | 4172 | Слиток кремния внизу, шлак отделился хорошо, серого цвета |
| Плавка №18 |          | 33 | 8659 | 4248 | Слиток кремния внизу, шлак отделился хорошо               |
| Плавка №19 |          | 27 | 7896 | 4217 | Слиток кремния сверху, шлак отделился хорошо              |
| Плавка №20 |          | 40 | -    | 3907 | Слиток кремния опустился вниз, шлак отделился хорошо      |
| Плавка №21 | Смесь №5 | 30 | 8530 | 4269 | Слиток кремния внизу, шлак отделился хорошо, серого цвета |
| Плавка №22 |          | 25 | 7995 | 4010 | Слиток кремния опустился вниз, шлак отделился хорошо      |
| Плавка №23 |          | 40 | -    | 3987 | Слиток кремния внизу, шлак отделился хорошо               |
| Плавка №24 |          | 35 | 8605 | 4015 | Слиток кремния внизу, шлак отделился хорошо, серого цвета |
| Плавка №25 |          | 30 | 7559 | 4202 | Слиток кремния внизу, шлак отделился хорошо, серого цвета |

В результате проведения испытаний отобранных образцов по кислотному выщелачиванию была отработана методика очистки металлургического кремния растворами кислот, позволяющая эффективно удалять из кремния металлические примеси, бор и фосфор (Таблица 3).

В качестве растворителей были предложены: 10%-ный раствор соляной кислоты HCl, 5%-й раствор плавиковой кислоты HF и 10%-й раствор азотной кислоты HNO<sub>3</sub>.

Таблица 3 - Анализы кремния до и после проведения шлакового рафинирования и кислотного выщелачивания

| Наименование пробы | Al   | Fe   | Ca   | In  | Ga | As    | B   | P  |
|--------------------|------|------|------|-----|----|-------|-----|----|
|                    | µg/g |      |      |     |    |       |     |    |
| Кремний Кр0        | 1277 | 1551 | 1821 | 11  | 43 | -     | 14  | 25 |
| Плавка № 1         | 723  | 1265 | 1815 | 8   | 37 | 0,074 | 9,5 | 24 |
| Плавка № 2         | 627  | 1378 | 1137 | 6   | 41 | -     | 11  | 19 |
| Плавка № 3         | 538  | 1495 | 1003 | 8,3 | 40 | 0,5   | 12  | 20 |
| Плавка № 4         | 1015 | 1328 | 987  | 5   | 42 | 1,3   | 10  | 21 |
| Плавка № 5         | 895  | 1450 | 1256 | 6   | 39 | 0,078 | 8   | 23 |
| Плавка № 6         | 556  | 1370 | 1015 | 7,1 | 40 | 0,965 | 9   | 21 |
| Плавка № 7         | 894  | 1290 | 1345 | 9   | 40 | 1,12  | 11  | 22 |
| Плавка № 8         | 1002 | 1300 | 1369 | 5,6 | 39 | -     | 12  | 20 |
| Плавка № 9         | 547  | 1476 | 1250 | 5   | 41 | 0,965 | 11  | 19 |
| Плавка № 10        | 829  | 1330 | 1047 | 6   | 43 | 2,0   | 10  | 20 |
| Плавка № 11        | 364  | 1402 | 1550 | 5,3 | 35 | -     | 11  | 24 |
| Плавка № 12        | 851  | 1345 | 1542 | 4,9 | 39 | 0,95  | 8   | 23 |
| Плавка № 13        | 184  | 1230 | 774  | 4   | 15 | 0,5   | 9   | 17 |
| Плавка № 14        | 938  | 1263 | 1145 | 4,5 | 37 | -     | 10  | 19 |
| Плавка № 15        | 1003 | 1301 | 1065 | 6   | 38 | 1,36  | 12  | 19 |
| Плавка № 16        | 994  | 1287 | 1320 | 7,2 | 42 | 1,005 | 9   | 21 |

|             |     |      |      |     |    |       |      |    |
|-------------|-----|------|------|-----|----|-------|------|----|
| Плавка № 17 | 672 | 1256 | 1069 | 6   | 41 | 0,984 | 13   | 20 |
| Плавка № 18 | 810 | 1300 | 1075 | 5,5 | 38 | -     | 12   | 21 |
| Плавка № 19 | 296 | 1035 | 985  | 1,5 | 39 | 2,5   | 6    | 15 |
| Плавка № 20 | 554 | 1285 | 1025 | 5   | 37 | 0,998 | 10   | 22 |
| Плавка № 21 | 668 | 1290 | 1096 | 6,2 | 40 | 1,275 | 9,5  | 20 |
| Плавка № 22 | 630 | 1310 | 1320 | 5,4 | 42 | 0,954 | 11   | 23 |
| Плавка № 23 | 547 | 1250 | 1057 | 4,9 | 39 | 1,005 | 12,5 | 21 |
| Плавка № 24 | 805 | 1247 | 1200 | 4,2 | 41 | 1,7   | 13   | 22 |
| Плавка № 25 | 30  | 958  | 1020 | 1,9 | 35 | 2,2   | 7    | 20 |

В ходе проведения мероприятий по очистке кремния для последующего изготовления электродов в условиях ТОО «Физико-технический институт» были получены следующие результаты:

- подобраны оптимальные составы шлаковых смесей;
- после проведения двух стадий очистки металлургического кремния, чистота кремния по основным элементам (Ca, Al, Fe) достигала значения не ниже 99,98%, выход кремния достигал 75-85%, а содержание бора и фосфора в очищенном кремнии составляло по бору до 1 ppm, а по фосфору до 0.5 ppm.

Руководитель научной стажировки, PhD  Мурзалинов Д.О.

Техник высшей категории  Тараканова С.Н.

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

УТВЕРЖДАЮ  
Директор ТОО «Zhersu Power»  
Жусанбаев О.А.

« 21 » 12 2021 г.



### Акт о внедрении технологии изготовления блока литий-ионных аккумуляторов

Настоящий акт свидетельствует, что результаты докторской диссертации докторанта по специальности «Наноматериалы и нанотехнологии» Даирбековой Г.С. планируются внедрить в производство ТОО «Zhersu Power».

Предлагаемая технология изготовления блока литий-ионных аккумуляторов позволяет снизить общую массу блока, а также снизить расход токоведущих частей, что позволит эффективнее использовать аккумулированную электроэнергию в микро- и макроустройствах в связи с общим снижением массы.

Для внедрения были переданы следующие разработки:

- рабочая схема специального нанесения слоев блока аккумуляторов с нанометрической толщиной электродов (согласно патента РК №34959);
- рекомендации по изготовлению, сборке и эксплуатации блока литий-ионных аккумуляторов с множеством плоских призматических анодов толщиной 80-1000 нм;
- рекомендации по выбору материала катода, анода и сепаратора.

В результате реализации данной конструкции получают следующие результаты: снижение стоимости, массы, материалоемкости, снижение продолжительности зарядки блока аккумуляторов. Применение предлагаемого изобретения позволит в целом повысить эффективность использования химически аккумулируемой электроэнергии.

Данные результаты исследований были внесены в соответствующие технологические процессы на предприятия.

Заместитель директора по производству



Эм Г.Г.

УТВЕРЖДАЮ

Член Правления – Проректор по  
корпоративному развитию и  
стратегическому планированию  
КазНТУ им. К.И. Сатпаева



Кульдеев Е.И.  
2023 г.

### АКТ ВНЕДРЕНИЯ (ИСПОЛЬЗОВАНИЯ)

результатов научно-исследовательской работы, выполненной в рамках  
диссертационной работы, докторантом кафедры «Обработка металлов  
давлением» Карагандинского индустриального университета  
**Даирбековой Гулданы Сиюндыковны**  
в учебный процесс

Мы, нижеподписавшиеся, К.Б. Рысбеков – Директор Горно-металлургического института имени О.А. Байконурова, к.т.н, ассоциированный профессор; Кудайбергенов К.К. – заведующий кафедрой «Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика», PhD; составили настоящий АКТ ВНЕДРЕНИЯ (ИСПОЛЬЗОВАНИЯ) результатов научно-исследовательской работы, выполненной докторантом Даирбековой Г.С. в рамках 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».

Указанная работа внедрена (использована) в учебный процесс в 2022-2023 учебном году в следующих лекционных курсах дисциплин:

- «Материаловедение и технология перспективных материалов»;
- «Новые функциональные материалы».

Эффект от внедрения (использования) результатов внедрения: научно-технические результаты по разработке и исследованию технологических основ получения анодов на основе кремния для практического применения в области электроники с целью снижения экологической нагрузки на окружающую среду имеет важное значение при создании новых портативных микро-, макроустройств и аппаратов, позволит повысить качество подготовки специалистов по образовательной программе 7М07103 – «Материаловедение и технология новых материалов» КазНТУ им. К.И. Сатпаева.

Директор ГМИ

К.Б. Рысбеков

Заведующий кафедрой МНиИФ

К.К. Кудайбергенов



КАЗАКСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ



РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ  
PATENT

№ 34959

ӨНЕРТАБЫСҚА / НА ИЗОБРЕТЕНИЕ / FOR INVENTION



(21) 2019/0575.1

(22) 12.08.2019

(45) 19.03.2021

(54) Литий-ионды аккумуляторлар блогы  
Блок литий-ионных аккумуляторов  
Lithium-ion battery pack

(73) Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің «Қарағанды мемлекеттік индустриалық университеті» шаруашылық жүргізу құқығындағы республикалық мемлекеттік кәсіпорыны (KZ)  
Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения «Қарағанды мемлекеттік индустриалық университеті» Министерства образования и науки Республики Казахстан (KZ)  
«Karaganda State Industrial University» Republican State Enterprise on the Right of Economic Management of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (KZ)

(72) Жаутиков Бақыт Ахатович (KZ)  
Зобнин Николай Николаевич (KZ)  
Романов Виктор Иванович (KZ)  
Айкеева Алтын Аманжоловна (KZ)  
Жаутиков Фархат Бақытович (KZ)  
Дәірбекова Гүлдана Сиымдықовна (KZ)  
Жаслан Рымғұл Қуатқызы (KZ)

Zhautikov Bakhyt Akhatovich (KZ)  
Zobnin Nikolay Nikolayevich (KZ)  
Romanov Viktor Ivanovich (KZ)  
Aikeeva Altyn Amanzholovna (KZ)  
Zhautikov Farhat Bakhytovich (KZ)  
Dairbekova Guldana Siymdykovna (KZ)  
Zhaslan Rymgul Kuatkyzy (KZ)



ЭЦҚ қол қойылды  
Подписано ЭЦП  
Signed with EDS

Е. Оспанов  
E. Ospanov  
Y. Ospanov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директоры  
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»  
Director of the «National Institute of Intellectual Property» RSE