



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C25B 1/33 (2022.02); C01B 33/02 (2022.02); B82Y 40/00 (2022.02)

(21)(22) Заявка: 2021134130, 23.11.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
23.11.2021Дата регистрации:  
22.04.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 23.11.2021

(45) Опубликовано: 22.04.2022 Бюл. № 12

Адрес для переписки:

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,  
Уральский федеральный университет, Центр  
интеллектуальной собственности, Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Гевел Тимофей Анатольевич (RU),  
Трофимов Алексей Алексеевич (RU),  
Суздальцев Андрей Викторович (RU),  
Зайков Юрий Павлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

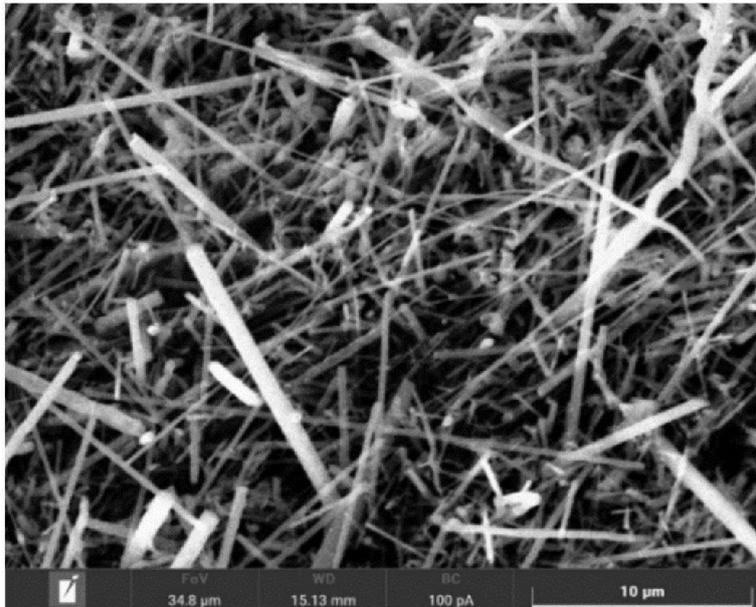
Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Уральский федеральный  
университет имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2751201 C1, 12.07.2021. Чемезов  
О.В. и др. Электролитическое получение  
нановолокон кремния из расплава KCl-KF-  
K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub> для композиционных анодов  
литий-ионных аккумуляторов.  
Электрохимическая энергетика, 2013, т.13, N4,  
с.201-204. RU 2355634 C1, 20.05.2009. CN  
112144068 A, 29.12.2020. CN 110512223 A,  
29.11.2019.

(54) Электролитический способ получения наноразмерных осадков кремния в расплавленных солях

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению наноразмерных упорядоченных частиц кремния при электролизе расплавленных солей, который может быть использован для изготовления анодов на основе кремния при создании новых безопасных литий-ионных аккумуляторов с улучшенными энергетическими характеристиками. Способ включает электролиз расплава KCl с кремнийсодержащей добавкой K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> при температуре 790-800°C. При электролизе в расплав KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> добавляют SiO<sub>2</sub>

в количестве не более 0,5 мас.%, а электролиз ведут с использованием углеродного противоиэлектрода. Способ позволяет получить кремний управляемой морфологии в виде наноразмерных трубок и игл при снижении энергозатрат, сохранении пониженной химической агрессивности расплавленного электролита, высокой чистоты получаемого кремния, а также срока эксплуатации конструкционных материалов и реактора для осуществления способа. 2 ил.



Фиг. 2

RU 2770846 C1

RU 2770846 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11)**2 770 846**<sup>(13)</sup> **C1**

(51) Int. Cl.  
*C25B 1/00* (2006.01)  
*C01B 33/00* (2006.01)  
*B82Y 40/00* (2011.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C25B 1/33 (2022.02); C01B 33/02 (2022.02); B82Y 40/00 (2022.02)*(21)(22) Application: **2021134130, 23.11.2021**(24) Effective date for property rights:  
**23.11.2021**Registration date:  
**22.04.2022**

Priority:

(22) Date of filing: **23.11.2021**(45) Date of publication: **22.04.2022** Bull. № 12

Mail address:

**620002, g. Ekaterinburg, ul. Mira, 19, Uralskij  
federalnyj universitet, Tsentr intellektualnoj  
sobstvennosti, Marks T.V.**

(72) Inventor(s):

**Gevel Timofei Anatolevich (RU),  
Trofimov Aleksei Alekseevich (RU),  
Suzdaltsev Andrei Viktorovich (RU),  
Zaikov Iurii Pavlovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal State Autonomous Educational  
Institution of Higher Education Ural Federal  
University named after the first President of  
Russia B.N.Yeltsin (RU)**

(54) **ELECTROLYTIC METHOD FOR OBTAINING NANOSCALE SILICON DEPOSITS IN MOLTEN SALTS**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to the production of nanosized ordered silicon particles by electrolysis of molten salts, which can be used to produce silicon-based anodes when creating new safe lithium-ion batteries with improved energy characteristics. The method includes electrolysis of a KCl melt with a silicon-containing additive  $K_2SiF_6$  at a temperature of 790-800°C. During electrolysis,  $SiO_2$  is added to the KCl- $K_2SiF_6$  melt in an amount of not more than 0.5 wt.%,

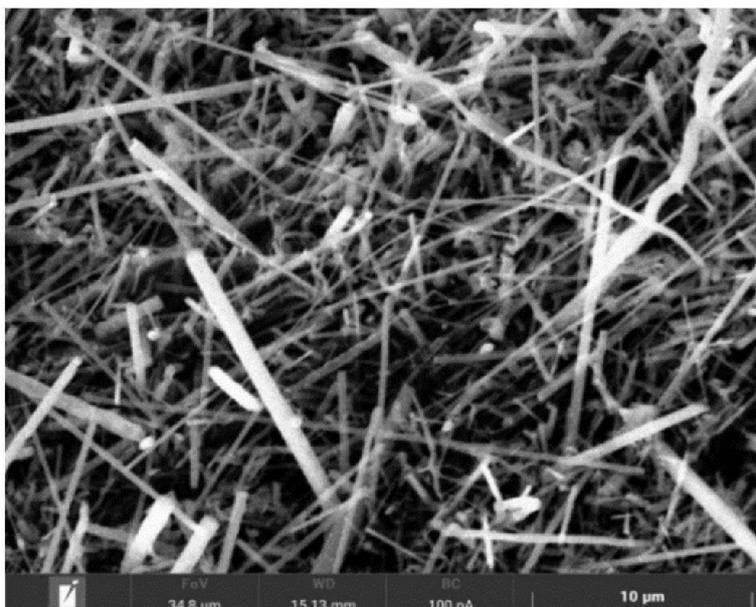
and the electrolysis is carried out using a carbon counter electrode.

EFFECT: method allows to obtain silicon of controlled morphology in the form of nanosized tubes and needles while reducing energy consumption, maintaining a reduced chemical aggressiveness of the molten electrolyte, high purity of the silicon obtained, as well as the service life of structural materials and the reactor for implementing the method.

1 cl, 2 dwg

**C 1**  
**9 4 8 0 7 2**  
**R U**

**R U**  
**2 7 7 0 8 4 6**  
**C 1**



Фиг. 2

RU 2770846 C1

RU 2770846 C1

Изобретение относится к способам получения нано-размерных упорядоченных частиц кремния при электролизе расплавленных солей.

В настоящее время кремний находит все большее применение в микроэлектронике, солнечной и распределенной энергетике. Так, кремний и материалы на его основе могут быть использованы в качестве анодного материала в новых безопасных и энергоемких литий-ионных аккумуляторах, поскольку теоретическая емкость кремния по литию на порядок превышает емкость используемого в настоящее время графита и графитизированных материалов. При этом экспериментально и теоретически было показано, что для практического повышения емкости литий-ионного аккумулятора требуется наноразмерный кремний преимущественно упорядоченной морфологии (пленки, иглы, трубки и др.). В противном случае, при использовании микрокристаллического кремния, будет происходить быстрое разрушение кремниевого анода, а также нарушение электрического контакта между анодом и токоподводом.

В промышленности реализован способ получения кремния, включающий металлотермическое восстановление кварца, рафинирование путем гидрирования кремния металлургической чистоты и последующего термического разложения силана и хлорсиланов при температуре 900-1050°C. Получаемый таким способом кремний преимущественно представлен микроразмерными дендритами, однако при использовании дополнительного оборудования и материалов могут быть получены нано-размерные пленки и трубки. Таким образом, способ характеризуется высокими удельными затратами, сложным аппаратным оформлением, необходимостью поддержания глубокого вакуума при высокой температуре. Более того химически агрессивные кремнийсодержащие газы подразумевают повышенные требования к конструкционным материалам, что еще больше повышает себестоимость получаемого кремния.

Начиная с 1970-х годов активно предлагаются относительно дешевые и простые в исполнении способы получения кремния при электролизе расплавленных солей, содержащих кремний. К настоящему времени выполнено множество исследований, направленных на электролитическое получение кремния и установление закономерностей его электроосаждения из различных расплавленных электролитов с добавками  $K_2SiF_6$ ,  $Na_2SiF_6$ ,  $SiO_2$  и  $SiCl_4$  в области температур от 550 до 1500°C. В результате была показана принципиальная возможность использования относительно простых и дешевых способов электролитического получения осадков кремния различных морфологий: сплошных покрытий толщиной до 1 мм, субмикронных пленок (0.5-1 мкм), микроразмерных дендритов, нано- и микроразмерных волокон. Несмотря на это, в научно-технической литературе в ограниченном объеме представлены результаты о возможности получения нано-размерных осадков кремния с управляемой упорядоченной морфологией.

Известен электролитический способ получения нано-размерных осадков кремния в расплавленных солях, включающий электролиз расплава  $CaCl_2$ - $MgCl_2$ - $NaCl$  с кремнийсодержащей добавкой  $CaSiO_3$  при температуре 650°C [Low temperature molten salt production of silicon nanowires by electrochemical reduction of  $CaSiO_3$  / Y. Dong, T. Slade, M.J. Stolt, L. Li [et al.]. - DOI: 10.1002/anie.201707064 // Angewandte Chemie International Edition. - 2017. - Vol. 56. - p. 14453-14457]. В ходе электролиза происходит восстановление кремнийсодержащих ионов до элементарного кремния в виде нано-размерных волокон, отличающихся от некоторых других большей сглаженностью. Благодаря высокой растворимости  $CaSiO_3$  в указанном расплаве способ характеризуется высокой скоростью

восстановления силиката кальция. Недостатками способа являются гигроскопичность компонентов расплава ( $\text{CaCl}_2$  и  $\text{MgCl}_2$ ), высокое напряжение разложения  $\text{CaSiO}_3$ , нестабильность состава кремнийсодержащих анионов и, как следствие, получение осадков кремния произвольной морфологии. Для осуществления способа требуется предварительная тщательная очистка компонентов расплава от влаги и относительно высокие энергетические затраты для разложения  $\text{CaSiO}_3$ .

Известен также электролитический способ получения nano-размерных осадков кремния в расплавленных солях, включающий электролитическое рафинирование кремния в расплаве  $\text{KF-KCl-CsCl}$  с кремнийсодержащей добавкой  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  при температуре от 550 до 750°C [RU 2399698, опубл. 20.09.2010 г]. Сообщается, что в зависимости от условий электролиза могут быть получены электролитические осадки кремния в виде волокон и прямолинейных цилиндров диаметром от 50 до 1500 нм и длиной до 100 мкм. В частности, в ходе электролитического рафинирования кремния в расплаве (мас. %)  $42\text{KCl}-53\text{K}_2\text{SiF}_6-5\text{KF}$  при катодной плотности тока  $0.05 \text{ A/cm}^2$  и температуре 700°C был получен осадок кремния в котором доля nano-размерных прямолинейных цилиндров составила 10 %. Несмотря на наличие явных преимуществ способа, таких как низкая температура и невысокая упругость паров кремнийсодержащей добавки, упорядоченные осадки кремния в виде прямолинейных цилиндров были получены при достаточно высокой температуре (700°C) в расплаве, более чем на 50 мас. % состоящем из труднорастворимой в воде соли  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ . Это означает, что даже при получении упорядоченных осадков кремния для их последующего отделения от остатков электролита потребуется произвести ряд дополнительных энергоемких операций.

Наиболее близким к заявляемому является электролитический способ получения nano-размерных осадков кремния в расплавленных солях, включающий электролиз расплава  $\text{KCl}$  с кремнийсодержащей добавкой  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  в размере не более 5 мас. % при температуре 790-800°C [RU 2751201 C1, опубл. 12.07.2021]. Электролиз расплава ведут с использованием растворимого кремниевого противоэлектрода при катодной плотности тока не выше  $0.050 \text{ A/cm}^2$  и катодном перенапряжении не более -0.25 В. Способ позволяет получать высокочистый кремний в виде сплошных осадков, а также микро-размерных и субмикронных волокон кремния. При упрощении состава электролита и сокращении трудоемкости предварительной подготовки электролита способ позволяет использовать широкий спектр конструкционных материалов за счет снижения химической активности расплавленного электролита.

Однако ввиду нестабильности концентрации кремнийсодержащих электроактивных ионов в расплаве получаемые осадки кремния представлены частицами неупорядоченной морфологии.

Задача настоящего изобретения заключается в разработке электролитического способа получения nano-размерных осадков кремния упорядоченной морфологии в расплавленных солях.

Поставленная задача решена тем, что заявленный электролитический способ получения nano-размерных осадков кремния из расплавленных солей, как и прототип, включает электролиз расплава  $\text{KCl}$  с кремнийсодержащей добавкой  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  при температуре 790-800°C. Заявленный способ отличается тем, что наряду с кремнийсодержащей добавкой  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  в расплав добавляют кремнийсодержащую добавку  $\text{SiO}_2$  в количестве не более 0.5 мас. %, а электролиз ведут с использованием нерастворимого углеродного противоэлектрода.

Сущность способа заключается в том, что в ходе электролиза расплава KCl с кремнийсодержащими добавками  $K_2SiF_6$  и  $SiO_2$  при температуре 790-800°C на катоде происходит электровосстановление кремнийсодержащих электроактивных ионов до элементарного кремния, а на углеродном противэлектроде - электроокисление кислородсодержащих электроактивных до CO и  $CO_2$ . В заявленном способе при добавлении  $SiO_2$  в расплав KCl- $K_2SiF_6$  происходит, во-первых, снижение электропроводности расплава и перераспределение токовых линий в прикатодном пространстве, способствующее электровосстановлению кремнийсодержащих электроактивных ионов на торцевых гранях активных центров зарождения, и, во-вторых, изменение состава кремнийсодержащих электроактивных ионов с S-Cl-F на Si-O-Cl-F, способствующее снижению энергии связи атомов кремния в кремнийсодержащих ионах и снижению энергозатрат на их электровосстановление. Практически при добавлении  $SiO_2$  в расплав KCl- $K_2SiF_6$  происходит выравнивание кремниевого осадка за счет снижения вероятности роста кремния на боковых гранях и ускорение роста упорядоченного осадка кремния в виде нано-размерных трубок и игл.

Эмпирическим путем было показано, что добавка уже 0.01 мас. %  $SiO_2$  в расплав оказывает влияние на морфологию кремневых осадков, при этом максимальное количество добавляемого  $SiO_2$  ограничивается его растворимостью в расплаве KCl- $K_2SiF_6$  и составляет не более 0.5 мас. %.

Использование углеродного противэлектрода позволяет сохранять соотношение кремния и кислорода в расплаве, что в условиях замедленных стадий диффузии и предшествующей диссоциации кремнийсодержащих электроактивных ионов способствует стабилизации кинетических параметров электроосаждения кремния и упорядочению кремниевого осадка.

Технический результат заключается в электролитическом получении кремния управляемой морфологии в виде нано-размерных трубок и игл при снижении энергозатрат, сохранении пониженной химической агрессивности расплавленного электролита, высокой чистоты получаемого кремния, а также срока эксплуатации конструкционных материалов и реактора для осуществления способа.

Заявляемый способ иллюстрируется фигурами, где на фигуре 1 приведены микрофотография нано-размерных волокон кремния, полученных при электролизе расплава KCl- $K_2SiF_6$ , а на фигуре 2 - микрофотографии нано-размерных игл и трубок кремния, полученных при электролизе расплава KCl- $K_2SiF_6$ - $SiO_2$ .

Для экспериментальной апробации была выполнена серия электролизных испытаний, в которых для анализа эффекта добавки  $SiO_2$  в качестве электролита использовали расплав KCl- $K_2SiF_6$  без добавки (прототип) и с добавкой  $SiO_2$ . Исследуемые электролиты KCl- $K_2SiF_6$  готовили путем смешения индивидуальных солей квалификации ХЧ (Реахим, Россия) и их последующего плавления в стеклоглеродном тигле непосредственно перед экспериментами. Соль  $K_2SiF_6$  подвергали предварительной очистке от кислородных примесей путем HF-фторирования. В кислородсодержащие расплавы добавляли  $SiO_2$  квалификации ХЧ (Реахим, Россия) в количестве до 0.5 мас. %. Расплавы KCl- $K_2SiF_6$  и KCl- $K_2SiF_6$ - $SiO_2$  после достижения рабочей температуры выдерживали в течение часа для установления равновесий, после чего отбирали образцы расплава и вели электролиз.

Электролизные испытания проводили в герметичной кварцевой реторте с атмосферой высокочистого аргона при температуре 790-800°C. Стеклоуглеродный тигель с

исследуемым расплавом размещали на дне реторты, которую герметично закрывали фторопластовой крышкой. Стенки реторты изнутри экранировали никелевыми пластинами для защиты от фторсодержащих возгонов. В крышке были выполнены отверстия с выходными штуцерами, в которых крепили экранированные кварцевыми трубками катод (стеклоуглерод), углеродный противозлектрод и кремниевый квазиэлектрод сравнения. Дополнительно в крышке были предусмотрены отверстия для термопары, подачи газа или загрузки кремнийсодержащих добавок, а также для дополнительного рабочего электрода. Герметизацию осуществляли при помощи пробок из вакуумной резины, а также стальных и пластиковых хомутов. Электроосаждение кремния производили в течение одного часа. Для этого использовали PGSTAT AutoLAB 302N с ПО Nova 1.11 (The MetrOhm, Нидерланды). После окончания электролиза катод с осадком поднимали над расплавом и затем извлекали из кварцевой реторты.

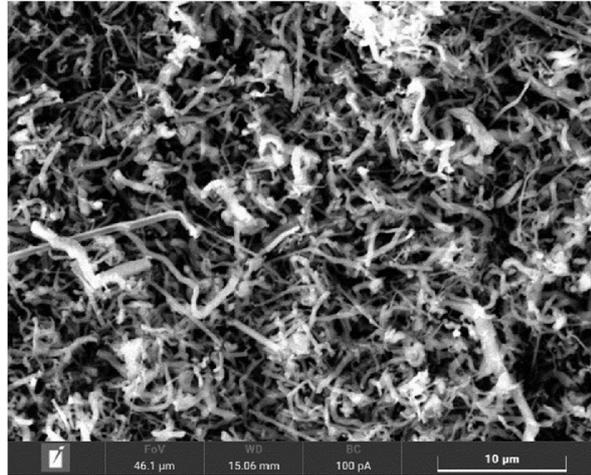
Полученные осадки отмывали в кислом водном растворе с pH от 2-х до 4-х, после чего сушили и анализировали атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой при помощи спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США) и сканирующей электронной микроскопией с использованием микроскопа Tescan Vega 4 (Tescan, Чехия).

На фигурах 1 и 2 приведены микрофотографии полученных осадков кремния, из которых видно, что при электролизе расплава KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> кремний осаждается в виде волокон произвольной формы со средним размером 300-400 нм, в то время как из расплава KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> с добавкой 0.3 мас. % SiO<sub>2</sub> кремний практически на 100% осаждается в виде нано-размерных трубок и игл, длина которых варьируется в диапазоне 30-60 мкм, а диаметр в диапазоне от 200 до 400 нм. При этом в полученном кремнии содержание примесей (за исключением кислорода) сохраняется на уровне не выше 0.01 мас. %.

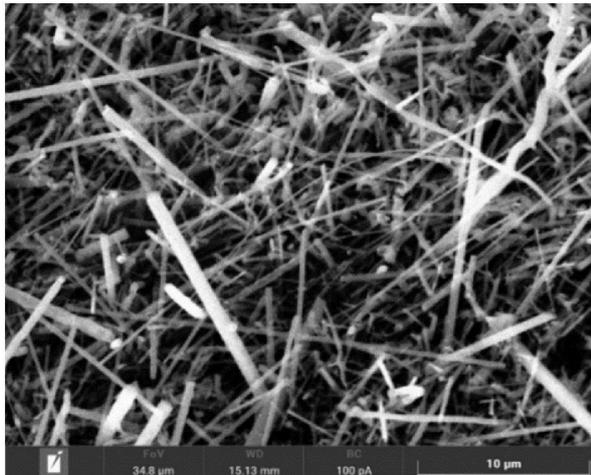
Таким образом, вышеприведенные результаты позволяют сделать вывод, что совокупность заявленных признаков способа позволяет получать осадки кремния управляемой морфологии в виде нано-размерных игл и трубок при сохранении преимуществ прототипа.

#### (57) Формула изобретения

Электролитический способ получения кремния из расплавленных солей, включающий электролиз расплава KCl с кремнийсодержащей добавкой K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> при температуре 790-800°C, отличающийся тем, что при электролизе в расплав KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> добавляют SiO<sub>2</sub> в количестве не более 0,5 мас.%, а электролиз ведут с использованием углеродного противозлектрода.



Фиг. 1



Фиг. 2