

ПЛАЗМОХІМІЧНИЙ ПРОЦЕС ОТРИМАННЯ НАНОКРЕМНІЮ ДЛЯ ЛІТІЙ-ІОННИХ БАТАРЕЙ

С.В. Петров¹, С.Г. Бондаренко², Сато Коити³

¹Інститут газу НАНУ. 03113, м. Київ, вул. Дегтярівська, 39. E-mail: svp_plazer@i.ua

²НТУУ «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37. E-mail: s_g_bondarenko@ukr.net

³Kankyo Techno Co. LTD Japan.

959-2633 Niigata pref. Tainai city Sekizawa 69-5. E-mail: bz659804@bz04.plala.or.jp

Досліджено процес повного плазмового випарування твердого вихідного матеріалу для синтезу наночастинок Si стосовно до літій-іонних акумуляторних батарей. Визначено параметри течії двофазного високотемпературного потоку — температурних полів, швидкостей та концентрацій. Розроблено плазмовий реактор з електродуговим плазмотроном лінійної схеми та з використанням аргон-водневої суміші в якості плазмоутворюючого газу. З використанням електродугового плазмотрона на плазмових лабораторних установках потужністю 30 і 150 кВт вивчено вплив зовнішнього магнітного поля на управління параметрами плазмового струменя. Визначено вплив магнітного поля на конфігурацію, геометричні розміри та структуру початкової ділянки плазмового струменя. Отримано експериментальне підтвердження явища подовження високотемпературної початкової ділянки плазмового струменя в аксіальному магнітному полі. Експериментально встановлено, що створення периферійної газової завіси істотно покращує характеристики тепло- і масообміну в реакторі. Вивчено вплив двофазної течії, теплообміну та масового потоку наночастинок, у тому числі на поверхню плазмового реактора з обмеженою струменевою течією у процесах одержання нанопорошків кремнію. Отримані закономірності можуть бути використані для створення та освоєння пілотної установки високопродуктивного виробництва нанокремнієвих порошків. Бібліогр. 12, рис. 10.

Ключові слова: плазмохімічний синтез; електродуговий реактор; плазмовий струмінь; нанокремній; літій-іонний акумулятор; чисельне моделювання

Вступ. Стрімке зростання продажів електромобілів актуалізує питання збільшення виробництва акумуляторних батарей. Найбільш потужним джерелом автономної електрики є акумулятори на основі літій-іонної технології. Теоретичні межі продуктивності батареї завжди обмежені ключовими компонентами — анодом, катодом, електролітом та сепаратором. Сучасні аноди-електроди літій-іонних акумуляторів (ЛІА) на графітових матеріалах мають ємність близько 372 мА·год/г. Теоретично заміна стандартних вуглецевих анодів матеріалами на кремнієвій основі збільшує ємність анода майже на порядок — до 3579 мА·год/г [1]. Очікується, що найбільший у найближчому майбутньому удосконалений літій-іонний прорив забезпечать кремнієві аноди, оскільки графіт — слабка ланка в акумуляторі, яка займає більше місця, ніж будь-який інший компонент. Поява кремнієвих (Si) анодів надвисокої ємності, які можуть повністю замінити графіт, збільшує густину енергії іонно-літійєвих елементів і може значно знизити вартість літій-іонних акумуляторів, особливо в енергетиці [2]. Вже реально доведено, що використання в якості негативного електрода в літійєвих акумуляторах кремнію замість графіту дозволяє

збільшити ємність батарей як мінімум втричі. Від батареї того ж розміру та ваги можна буде досягти в рази більшої ємності або навпаки — при тій самій ємності в кілька разів зменшити розміри батареї. Головним недоліком кремнію є його значне набухання при насиченні літієм при перезарядці з супутнім зростанням механічних напруг в об'ємі електродного шару, які викликають порушення електричного контакту активного матеріалу з струмопідведенням і прискорення корозії. Це призводить до низької стабільності циклування електродів. У прагненні підвищити питомі показники енергії та потужності ЛІА основні зусилля дослідників націлені на створення кремнієвих наноматеріалів [3]. Загалом кремній вважається одним із найбільш перспективних елементів для наступного покоління електродних матеріалів у літій-іонних батареях через його високу теоретичну питому потужність.

До теперішнього часу наукова спільнота досягла великих успіхів у розробці кремнійвмісних анодів, які можуть забезпечити значне поліпшення щільності енергії. Вирішальне значення має управління об'ємним розширенням кремнію — необхідність використання наночастинок.

С.В. Петров — <https://orcid.org/0000-0003-0373-8003>, С.Г. Бондаренко — <https://orcid.org/0000-0001-9590-4747>,

Сато Коити — <https://orcid.org/0000-0001-9590-4747>

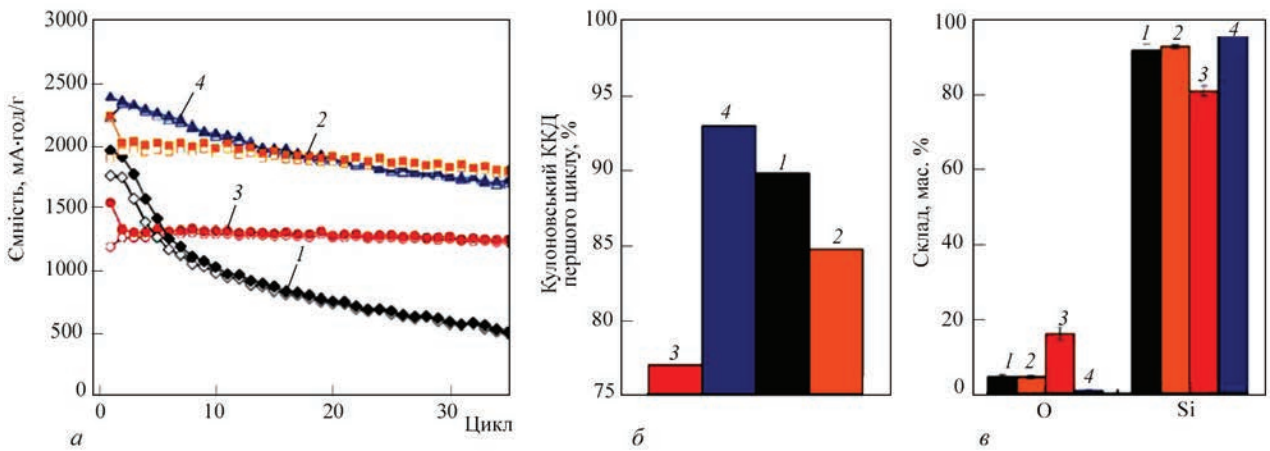


Рис. 1. Характеристики анодного матеріалу для різних комерційно доступних компаній (Tekna (1), Nano Amog (2), Sigma (3), GNM (4)) виробників наночастинок кремнію [5]: а — порівняння стабільності під час циклування між комерційно доступними кремнієвими наночастинками; б — кулоновська ефективність першого циклу для чотирьох розглянутих порошків; в — елементний аналіз протестованих комерційно доступних порошків

Найбільш перспективні пропозиції в літературі пов'язані з використанням наноструктурування у поєднанні з конструкціями, що можуть пристосуватися до зміни об'єму під час літування, такі як жовток-шкаралупа або пористі структури [4]. Остаточний матеріал електрода складається з агломерованих наночастинок кремнію розміром 5 нм, інкапсульованих усередині порожнистих вуглецевих структур мікророзміру. При цьому забезпечується висока питома ємність електрода 1570 мАг/г із збереженням ємності 65 % після 250-ти циклів глибокого розряду.

У роботі [1] вказується, що навіть при вирішенні проблеми оптимальних наноматеріалів для ЛІА їх комерціалізація поки що незадовільна з двох основних причин. Перша — складні та дорогі методи одержання наноматеріалів, особливо складної морфології. Друга — некомерційні стандарти, які використовуються для тестування нових наноструктур. Будь-яке запропоноване рішення зрештою має витримати випробування комерціалізацією. Для цього необхідно враховувати питання масштабування на ранній стадії розробки технології. Вартість і якість кремнієвих порошків є основними проблемами, які заслуговують на увагу при подальших дослідженнях. При цьому пропонується більше зусиль присвятити розвитку системи виробництва наночастинок, яка може забезпечити як заданий розподіл за розмірами, так і сумісність із масштабом переробки — тони на рік. На рис. 1 наведено характеристики анодного матеріалу для різних комерційно доступних компаній — виробників наночастинок кремнію в даний час [5].

Для показників на рис. 1, а тестування було виконано в напівосередках з різними вихідними порошками за однакових умов.

Нанопорошки елементів та їх неорганічних сполук можуть бути синтезовані різними методами в газофазних, рідкофазних та твердофазних процесах, що включають фізичне та хімічне осадження з газової фази (так звані аерозольні методи), осадження з розчинів, механічне подрібнення та інше. Отримання наночастинок у термічній плазмі електричних розрядів (дугового, високочастотного (ВЧ), надвисокочастотного) є одним із провідних напрямів досліджень та розробок зі створення основ нових плазмових технологій. Прийнятними в усіх відношеннях для великомасштабного виробництва одержання порошків нанокремнію різної форми є плазмово-струмінні процеси [6].

Кремнієві наночастинки з вуглецевим покриттям вважаються перспективним анодним матеріалом для літій-іонних акумуляторів наступного покоління (рис. 2, а, б) [3]. У той же час розробка економічного та екологічно чистого методу їх високопродуктивного синтезу все ще утруднена, що перешкоджає практичній реалізації. Такі дослідження мають важливе значення для глибокого розуміння процесів плазмового синтезу (рис. 2, в) та розробки акумуляторів із чудовими характеристиками [7].

Вважається, що технологія газофазного плазмохімічного синтезу має великий потенціал виробництва наночастинок кремнію. Порівняно з іншими методами синтезу газофазний плазмохімічний процес має унікальні переваги. Це одностадійне виробництво з можливістю високої продуктивності синтезу з використанням вихідного матеріалу в будь-якій бажаній формі (тверда, рідка або газова фаза). Крім того, використання параметрів плазми забезпечує управління модифікацією матеріалу, морфологією продукту та хімією поверхні. Таким чином, ці методи, будучи розвиненими, можна

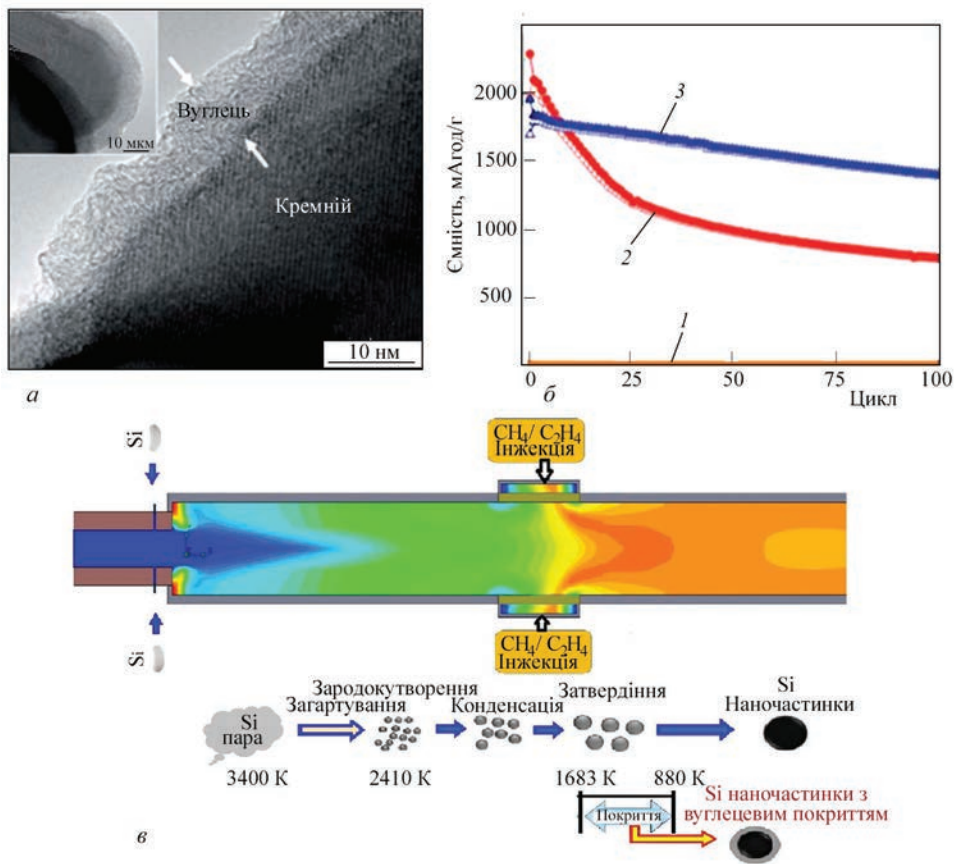


Рис. 2. Властивості та синтез нанокремнієвих частинок з вуглецевим покриттям, що отримані в термічній плазмі за один прохід: *a* — зображення ПЕМ кремнієвої наночастинки в вуглецевій оболонці; *б* — порівняння циклічної втрати ємності ЛІА з різними кремнієвими наночастинками на аноді (1 — кремнієві наночастинки; 2 — кремнієві наночастинки з аморфним вуглецем; 3 — кремнієві наночастинки з графітізованим покриттям); *в* — процес отримання плазмового синтезу наночастинок у вуглецевій оболонці

розглядати як крок уперед для просування великомасштабного виробництва.

Проблема розвитку ЛІА загалом визначена [2]. Що стосується технологічних особливостей плазми, то в роботі [8] з використанням обчислювального методу виконано 3D моделювання залежно від часу плазмового струменя. Показано, що при накладенні однорідного магнітного поля за рахунок сил Лоренца та Джоулевого нагріву відбувається ламінаризація потоку, подовження плазмового струменя та температурний профіль стає більш заповненим. Це призводить до більш ефективного прогріву частинок порошку та придушення турбулентної дифузії парів кремнію та наночастинок вихорами, що в свою чергу впливає на їх формування. У рамках першого завдання має бути експериментальна перевірка ефективності теоретично описаного явища з використанням водневого плазмотрона потужністю 30 [9] та 150 кВт [10].

Необхідно враховувати, що в плазмовому процесі одержання нанопорошків при протіканні газодисперсного потоку в реакторі без вживання спеціальних заходів відбуватиметься осадження наночастинок на стінку. Утворення шару спечено-

го матеріалу в результаті призведе до перекриття перерізу реактора та повному порушенню технологічного режиму процесу [11].

Мета дослідження впливає з того факту, що на шляху створення великомасштабного виробництва нанокремнію для літій-іонних батарей є проблеми, які мають бути вирішені.

Мета та задачі дослідження. Метою цього дослідження є подолання проблеми високопродуктивного виробництва дешевих кремнієвих наноструктур для ЛІА, включаючи масштабованість процесу. Для досягнення поставленої мети необхідно виконати такі завдання: підвищити ефективність випаровування/дисоціації матеріалу прекурсору наночастинок кремнію в області високотемпературної початкової ділянки плазмового струменя; забезпечити умови безперервного видалення синтезованих наночастинок із робочої зони реактора.

Методи досліджень. Для реалізації поставлених завдань розроблено плазмовий реактор з використанням електродугового плазмотрона лінійної схеми з використанням аргон-водневої суміші як плазмоутворюючого газу.

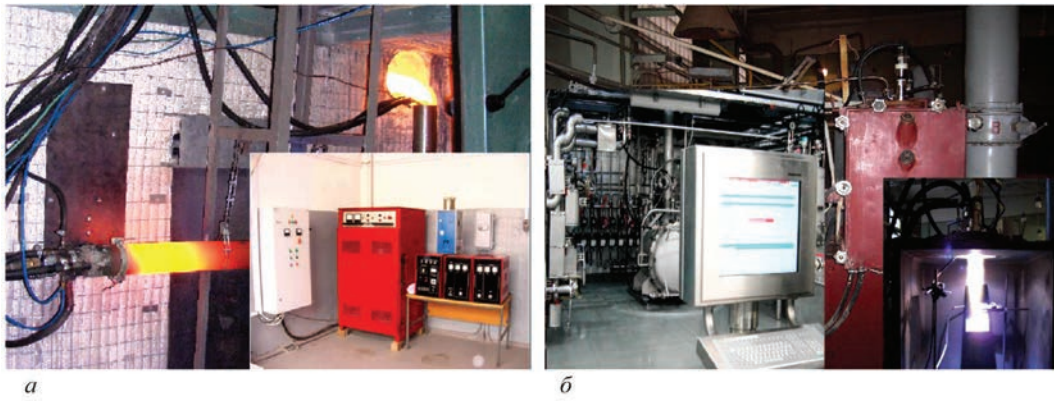


Рис. 3. Загальний вигляд лабораторних плазмових установок синтезу нанокремнію потужністю, кВт: *a* — 30; *б* — 150

За допомогою системи керування електромагнітом передбачено можливість зміни магнітної індукції за заданим законом. Дослідження впливу магнітного поля на процес формування та випаровування газопорошкового потоку в струмені плазми проводилися шляхом визначення конфігурації, геометричних розмірів та структури початкової ділянки струменя. Дисперсний матеріал — кремнієвий порошок, що подавався на зріз сопла плазмотрона за радіальною схемою.

Для аналізу впливу зовнішнього магнітного поля на керування параметрами плазмового струменя було проведено серію експериментів з використанням електродугового плазмотрона на лабораторних плазмових установках потужністю 30 і 150 кВт (рис. 3).

Як інструмент при проектуванні процесу та реактора для синтезу нанопорошків використовували чисельне моделювання, яке надавало інформацію про поля температур, швидкостей та концентрацій.

Результати досліджень та їх обговорення. Для виявлення впливу зовнішнього магнітного поля на керування параметрами плазмового струменя проведено серію експериментів з використанням

електродугового плазмотрона лінійної схеми [9]. Плазмотрон орієнтований на використання аргон-водневої суміші як плазмоутворюючого газу. Електромагніт фіксується щодо соплової системи плазмотрона таким чином, щоб частина стовпа дуги, її ділянка з плямою прив'язки до електрода, початкова ділянка плазмового струменя та соплова частина дугового каналу розміщувалися в зоні дії магнітного поля.

Значення магнітної індукції визначається величиною струму в котушці і може змінюватися за заданим законом за допомогою системи управління електромагнітом. Результатом цілеспрямованої орієнтації частини стовпа та кінцевої ділянки дуги є перебудова профілю температур та швидкостей плазмового струменя, яка формується в сопловій частині дугового каналу. Це наочно ілюструється на рис. 4, де наведено вигляд плазмового струменя на тому самому режимі роботи плазмотрона без зовнішнього магнітного поля і з ним.

Керування параметрами плазмового струменя особливо актуально на стадії випаровування/дисоціації прекурсору (у формі порошку або газу) у процесі синтезу наночастинок.

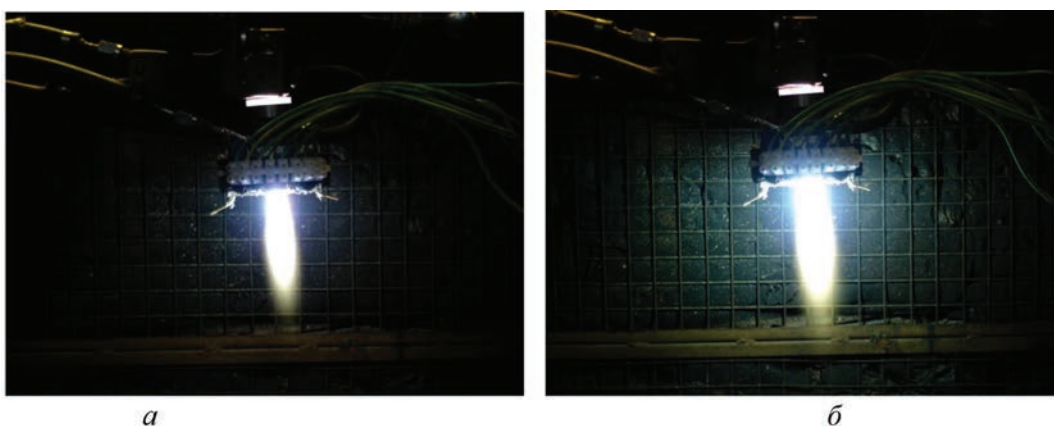


Рис. 4. Вигляд плазмового струменя*: *a* — без зовнішнього магнітного поля; *б* — із зовнішнім магнітним полем

*Фото надане д. т. н. Пащенко В.М.

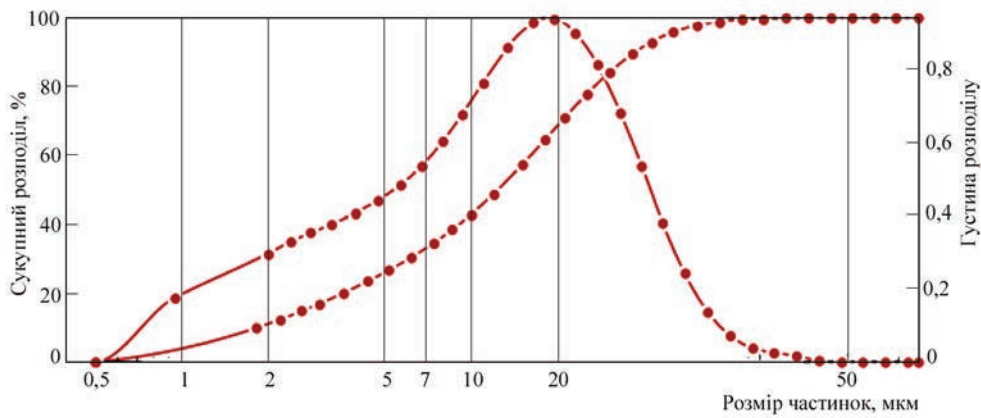


Рис. 5. Розмір частинок вихідного кремнієвого порошку

Відомо, що в загальному випадку канали перенесення газової та твердої фаз у двофазних потоках такого роду процесів не збігаються. Це призводить до потрапляння частини матеріалу, що обробляється, в область відносно низьких температур та швидкостей робочого середовища. Натомість наслідком неоднаковості умов нагрівання і прискорення частинок є зниження коефіцієнта використання вихідного матеріалу. Корекція взаємного положення фаз двофазного потоку дозволить певною мірою покращити цей показник ефективності процесу. Дослідження впливу магнітного поля на процес формування та випаровування газопорошкового потоку в струмені плазми проводили шляхом визначення конфігурації, геометричних розмірів та структури початкової ділянки струменя. Дисперсний матеріал (кремнієвий порошок) подавався на зріз сопла плазмотрону за радіальною схемою.

Електрична потужність плазмотрону — 30, крисна — 22 кВт. Витрата компонентів плазмутворюючого газу: $G_{Ar} = 3,3$; $G_{H_2} = 0,7$ м³/год. За отриманими розрахунковими оцінками питома продуктивність з випаровування кремнієвого порошку з розміром частинок 5...20 мкм в аргон-водневому електродуговому плазмовому струмені станови-

тиме до 10 кВт на 1 кг. В експериментах прийнято кремнієвий порошок з витратою $G_{Si} = 2,0$ кг/год (рис. 5). Витрату транспортуючого газу аргону було оптимізовано для продуктивності 2 кг/год з метою вдунання порошку на вісь плазмового струменя і зберігали постійною. Кінцевою метою експериментів було стабільне забезпечення випаровування всього порошку без наявності треків розплавлених частинок, що світяться, на виході початкової ділянки плазмового струменя (рис. 6).

Робота також була спрямована на вивчення двофазної течії, теплообміну та масового потоку наночастинок, у тому числі на стінку плазмового реактора з обмеженою струменевою течією у процесах одержання нанопорошків кремнію. Дані закономірності є важливими для оптимізації технологічних параметрів та конструктивного оформлення процесів плазмового синтезу нанопорошків.

Реактор є стаціонарно працюючим проточним пристроєм при атмосферному тиску (рис. 7). Він включає зону розряду плазмотрона непрямої дії, вузол введення сировини у високотемпературний потік, реакційний об'єм, загартовуючий пристрій, вбудований теплообмінник і фільтр виділення конденсованих продуктів з газодисперсного потоку.

Нинішні методи виробництва нанопорошків металевого кремнію дорогі та становлять

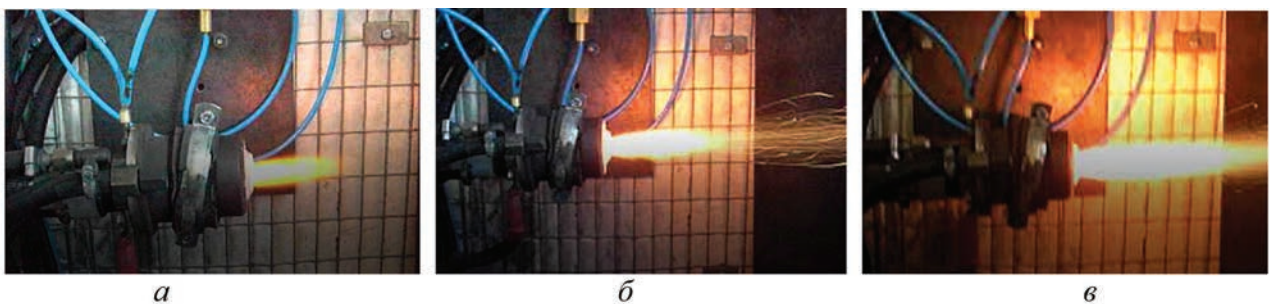


Рис. 6. Вигляд плазмового струменя: а — за відсутності подачі порошку без магнітного поля; б — подача порошку без магнітного поля; в — подача порошку з магнітним полем

30 000 доларів США за 1 кг. Найбільш потужна установка (до 200 кВт) Teknano-200 Plasma Nanopowder Synthesis канадської компанії «Tekna» на основі індукційної плазмової технології з робочими газами (Ar , O_2 , N_2 , H_2 , He і т. п.) забезпечує продуктивність до кількох кг/год наноматеріалів залежно від їх властивостей [12].

Виходячи з цього, дана робота є спробою продемонструвати можливість високопродуктивного виробництва нанокремнію для ЛІА з дешевої та доступної сировини — кремнієвого порошку металургійної якості з гранулометричним складом (рис. 5). Електродуговий реактор виконаний за традиційною схемою (рис. 7). Завдання руху дисперсної фази, її нагрівання, плавлення, випаровування та подальшої конденсації в наночастинки в плазмовому струмені досить вивчена і має багаторічну історію [6, 9, 11]. На практиці реалізація цієї умови зводиться до забезпечення достатнього часу перебування полідисперсного порошкового потоку у високотемпературному струмені до повного випаровування. У реакторі реалізується обмежена струмінна течія з раптовим розширенням каналу. Зона каналу, розташована за раптовим розширенням (перерізом відриву потоку і до перерізу приєднання потоку), є зоною рециркуляційної течії, утвореної вихорами. Вихори також утворюються в каналі плазмотрона нижче за течією від введення порошку, що транспортується газом, в плазмовий струмінь. Дані вихори та подальше турбулентне розсіювання вниз потоком є найбільш критичним джерелом тепло- і масообміну запиленої плазми зі стінками реактора. Це в кінцевому рахунку призводить до відкладення частинок на стінках реактора та вимушеної зупинки процесу. Усунення цих явищ забезпечить стабільну безперервну роботу реактора.

Як інструмент при проектуванні процесу та реактора для синтезу нанопорошків використовували чисельне моделювання, яке надавало інформацію про поля температур, швидкостей та концентрацій. На рис. 8 показані типові результати моделювання плазмового реактора в зоні інжекції порошку в полум'яний струмінь і за раптовим розширенням каналу виходу сопла анода плазмотрона та входу реактора.

За результатами моделювання прийнято захист стінки в зоні рециркуляційної течії за раптовим розширенням каналу реактора і за загартовуючим пристроєм від впливу високоентальпійного двофазного потоку за допомогою пристінних газових завіс. В реакторі (рис. 7) здійснюється закрутка периферійного потоку або вдування через пористу

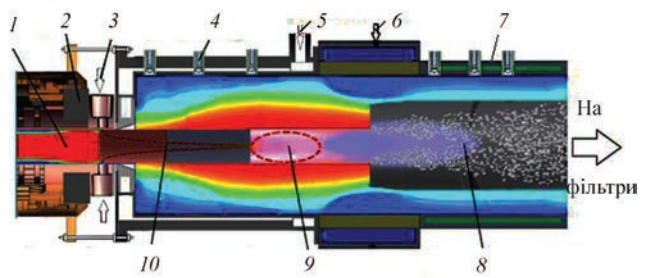


Рис. 7. Електродуговий реактор плазмохімічного синтезу нанопорошків: 1 — зона прив'язки анодної плями дуги; 2 — магніт; 3 — порошок + транспортний газ; 4 — датчик теплового потоку та осадження пилу; 5 — спутний вдув, газова завіса; 6 — гартувальний газ; 7 — водяне охолодження; 8 — зона зростання наночастинок; 9 — зона випаровування частинок порошку; 10 — зона нагрівання та плавлення частинок порошку

стінку. Вниз по потоку ефективність завіси знижується, проте вона повинна захищати поверхню стінки реактора до загартовуючого пристрою.

За отриманими попередніми оцінками питома продуктивність за цільовим продуктом становить близько 10 кВт·год/кг, при якій досягається повне випаровування кремнієвого порошку в аргон-водневому плазмовому струмені. При використанні плазмотрону з електричною потужністю 150 кВт (рис. 3, б) і корисною — 100 кВт у реактор подавали кремнієвий порошок через два інжектори з витратою по 5 кг/год (рис. 7). Діаметр вихідного сопла анода плазмотрону становив 20 мм. Плазموутворюючий газ — аргон (75 %) + водень (25 %) із витратою 25 м³/год. Температура на осі струменя 15000 К. Захисний газ — аргон (75 %) + водень (25 %) із витратою 10 м³/год. Гартувальний газ — аргон (75 %) + водень (25 %) із витратою 100 м³/год.

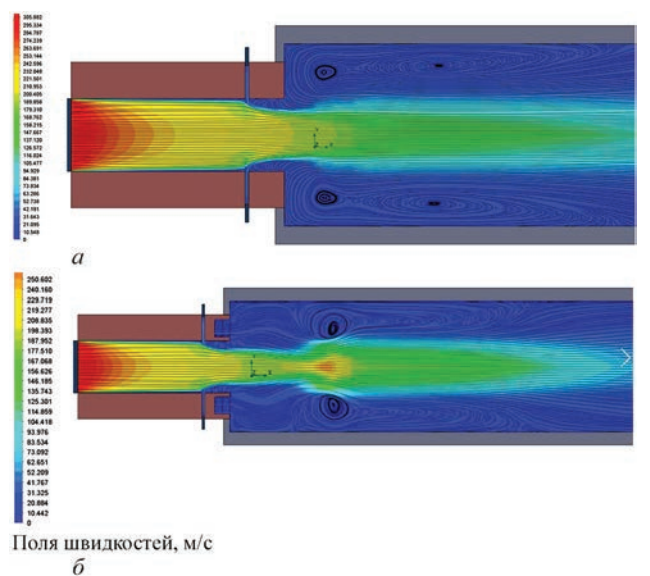


Рис. 8. Вихрові течії в каналі сопла анода плазмотрона за місцем інжекції порошку та раптовим розширенням на вході реактора: а — без завіси; б — з газовою завісою через пористий вдув

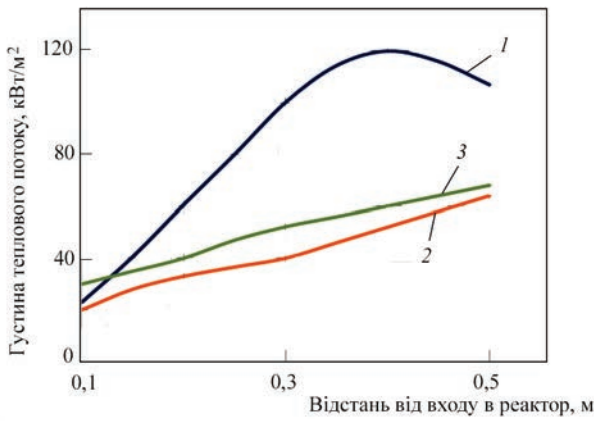


Рис. 9. Розподіл густини теплових потоків на стінку реактора для різних умов роботи: 1 — без газової завіси; 2 — з газовою завісою; 3 — з газовою завісою та подачею порошку

Внутрішній діаметр реактора — 200 мм, довжина до гартувального пристрою — 500 мм. Стінка реактора — водоохолоджувана з частковим рекуперативним відведенням тепла в захисний газ.

Формування наночастинок у плазмових реакторах з обмеженим струменевим перебігом відбувається в результаті конденсації з газової фази і зазвичай супроводжується осадженням отриманих наночастинок на поверхнях реактора, що обмежують високотемпературний газодисперсний потік. Вкрай важливе значення для здійснення спрямованого плазмового синтезу нанопорошків із заданими властивостями мають питання локального тепло- та масопереносу в плазмовому реакторі. У зв'язку з цим було виконано експериментальне вивчення розподілу густини теплового (рис. 9) та масового (рис. 10) потоків наночастинок на поверхню плазмового реактора. Для вимірювання значення теплового потоку на стінку реактора проводили фіксацію значень витрати води, що охолоджує, і зміни її температури в датчиках теплового потоку, вста-

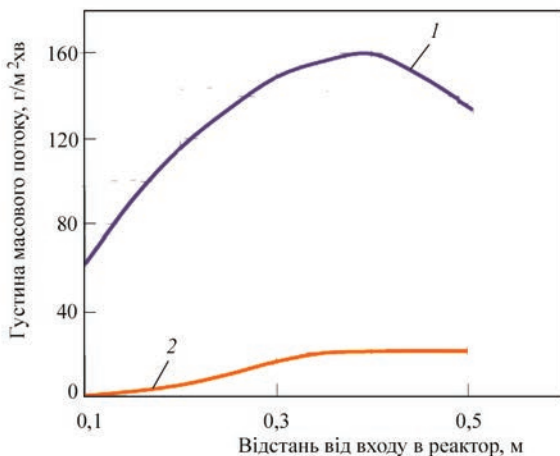


Рис. 10. Розподіл густини масових потоків на стінку реактора при синтезі нанопорошків кремнію: 1 — без газової завіси; 2 — з газовою завісою

новлених на стінці реактора. Для оцінки розподілу густини масових потоків на стінку реактора після експерименту порошок збирали окремо з кожного датчика і зважували.

Перша фаза процесу є випаровування сировини при високій температурі високоентальпійної термічної дугової плазми. Вихідні частинки кремнію рухаються вздовж потоку до хвоста плазмового струменя, нагріваються та випаровуються. Температура потоку плазми швидко знижується, передаючи енергію сировині. На другій фазі насичена пара в процесі загартування проходить гомогенне зародкутворення та гетерогенну конденсацію, як ряд процесів отримання наночастинок. Дугова термічна плазма — відповідний інструмент для обробки кремнію з його унікальними властивостями, такими як висока теплопровідність у порівнянні з металевими матеріалами, велика прихована теплота випаровування та висока температура пароутворення. Крім того, на синтез кремнієвих наноматеріалів впливають унікальні характеристики електродугового плазмового струменя: достатня тепловіддача від термічної плазми до кремнію на початковій ділянці та швидке падіння температури за її межами, що сприятливо для другої фази процесу.

Отримало експериментальне підтвердження явище подовження високотемпературної початкової ділянки плазмового струменя в поздовжньому магнітному полі (див. рис. 4). При цьому покращується нагрівання полідисперсної фази з супутнім підвищенням продуктивності та можливістю використання більших частинок порошку. Для повного випаровування такої кремнієвої сировини потрібно досить тривалий час перебування у високотемпературній зоні. Зовнішнє магнітне поле пригнічує турбулентні вихори, а за рахунок придушення турбулентної дифузії парів кремнію та наночастинок вихорами на периферії плазми очікується утворення більш крупного нанопорошку.

Розподіл густини теплового потоку по довжині реактора нерівномірний. Без газової завіси вона має максимум в області приєднання приграничного шару струменя до стінки реактора. Величина густини теплового потоку визначається променистим та конвективним теплообміном і залежить від потужності плазми. Розподіл густини теплового потоку з газовою завісою та запиленого потоку сильно змінюються.

Розподіл щільності масових потоків на стінку реактора при синтезі нанопорошків кремнію без газової завіси також має екстремальний характер з максимумом в зоні приєднання приграничного

шару струменя до стінки. Відносні частки масових потоків на стінку реактора залишалися незмінними і при збільшенні тривалості синтезу в межах до 60 хв за даних витрат вихідної сировини. Зі зростанням товщини шару осаджених наночастинок знижується тепловий потік на стінку реактора за рахунок збільшення термічного опору шару. Причому із збільшенням тривалості експерименту до 60 хв збільшується середній розмір наночастинок, особливо у зоні максимального теплового потоку.

Для стабілізації високотемпературної зони течії в реакторі (див. рис. 7) та зменшення інтенсивності розсіювання за рахунок зниження турбулентних пульсацій швидкості (ламінаризація потоку), та відповідно збільшення часу знаходження реагентів у цій зоні використано газову завісу у формі периферійного вихрового потоку. Наявність вихрового потоку, створюваного завихрювачем, призводить до значної зміни розподілу теплового та масового потоків до стінки реактора (рис. 9, 10) та зменшення їх величини. Результати експериментів свідчать, що створення периферійного вихрового потоку істотно змінює характеристики тепло- і масообміну в реакторі. Слід очікувати, що за оптимізації можна виключити осадження порошку нанокремнію на стінки реактора та забезпечити умови безперервної роботи.

Висновки

1. Важливим результатом виконаних досліджень є експериментальний доказ можливості суттєвого підвищення продуктивності плазмохімічного реактора з використанням електродугової плазми. Це досягнуто завдяки двом обставинам: можливістю максимального використання енергії плазмового струменя за рахунок його ламінаризації в магнітному полі та багатоструменевим введенням сировини; забезпеченням нерівноважного процесу, коли швидкість випаровування частинок сировинного кремнію в плазмовому струмені перевершує дифузію пари з вирівнюванням температури. Це забезпечує продуктивність процесу вище за рівноважну.

Другим важливим результатом дослідження є позитивне використання газової завіси для забезпечення безперервного процесу синтезу наночастинок кремнію.

2. В результаті виконаних моделювання та експериментальної перевірки на плазмових установках потужністю 30 і 150 кВт встановлено, що використання додаткових впливів на плазмовий струмінь магнітним полем на виході сопла-аноду

плазмотрона та газової завіси на вході реактора забезпечують повне випаровування сировинного кремнієвого порошку з питомими енерговитратами 10 кВт·год/кг.

3. Виконані дослідження показали, що вихровий потік газової завіси призводить до значної зміни розподілу теплового та масового потоків до стінки реактора та зменшення їх величини в даному виконанні у 2 та 7 разів відповідно. Слід очікувати, що при оптимізації можна виключити осадження порошку нанокремнію на стінки реактора та забезпечити умови безперервної роботи.

Подальший розвиток процесу на основі цього дослідження слід провести по синтезу нанокремнієвих частинок з вуглецевим покриттям у термічній плазмі за один прохід.

Список літератури/References

- Berdichevsky, G. (2020) The future of energy storage towards a perfect battery with global scale. September 2, 2020. https://www.silanano.com/uploads/Sila_-_The%20Future-of-Energy-Storage-White-Paper.pdf
- Yuca, N., Taskin, O.S., Arici, E. (2020) An overview on efforts to enhance the Si electrode stability for lithium ion batteries. *Energy Storage*, 2(1). DOI: <https://doi.org/10.1002/est2.94>
- Kuksenko, S.P., Tarasenko, Y.O., Kaleniuk, H.O., Kartel, M.T. (2020) Stable silicon electrodes with vinylidene fluoride polymer binder for lithium-ion batteries. *Khimiya, Fizyka ta Tekhnologiya Poverhni*, 11(1), 58–71 [in Ukrainian]. DOI: <http://doi.org/10.15407/hftp11.01.058>
- Jaumann, T., Gerwig, M., Balach, J. et al. (2017) Dichlorosilane-derived nano-silicon inside hollow carbon spheres as a high-performance anode for Li-ion batteries. *J. of Materials Chemistry A*, 5, 9262–9271. DOI: <https://doi.org/10.1039/C7TA00188F>
- Schwan, J., Nava, G., Mangolini, L. (2020) Critical barriers to the large scale commercialization of silicon-containing batteries. *Nanoscale Adv.*, 2, 4368–4389. DOI: <https://doi.org/10.1039/D0NA00589D>
- Petrov, S.V. (2021) *Innovative plasma-spraying technologies*. LAMBERT Academic Publ. [in Russian].
- Zhang, X., Wang, Y., Min, B. et al. (2021) A controllable and byproduct-free synthesis method of carbon-coated silicon nanoparticles by induction thermal plasma for lithium ion battery. *Advanced Powder Technology*, 32(8), 2828–2838. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apt.2021.06.003>
- Shigeta, M. (2018) Numerical study of axial magnetic effects on a turbulent thermal plasma jet for nanopowder production using 3D time-dependent simulation. *J. of Flow Control, Measurement & Visualization*, 6(2), 107–123. DOI: 10.4236/jfcmv.2018.62010
- Petrov, S., Korzyk, V. (2016) Plasma process of silicon production for photovoltaic power generation. *Engineering and Technology*, 3(5), 74–88.
- Petrov, S.V. (2013) Plasmotron engineering. Stages of development. *Svarshchik*, 43(3), 26–31 [in Russian].
- Astashov, A.G. (2016) *Distribution of density of heat and mass flows in plasma reactor with limited jet flow in process of producing nanopowders*. Moscow, IMET RAN [in Russian].
- Tekna Plasma Systems Inc. <http://tekna.com/>

PLASMO-CHEMICAL PROCESS OF OBTAINING NANOSILICON FOR LITHIUM-ION BATTERIES

S.V. Petrov¹, S.G. Bondarenko², Sato Koichi³

¹The Gas Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine 39, Degtyarivska str., Kyiv, Ukraine, 03113.

E-mail: svp_plazer@i.ua

²National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute».

37, Pobedy ave., Kyiv, Ukraine, 03056. E-mail: s_g_bondarenko@ukr.net

³Kankyo Techno Co. LTD Japan. 959-2633 Niigata pref.

Tainai city Sekizawa 69-5. E-mail: bz659804@bz04.plala.or.jp

The process of complete plasma evaporation of the initial solid material for the synthesis of Si — nanoparticles as applied to lithium-ion batteries and energy storage devices was studied in this work. The use of numerical modeling methods made it possible to determine the flow parameters of a two-phase high-temperature flow - temperature fields, velocities and concentrations. To study the processes of evaporation and subsequent synthesis of nanopowders, a plasma reactor with an electric arc plasmatron with a linear circuit and using an argon-hydrogen mixture as a plasma-forming gas was developed. The influence of the external magnetic field on control of the plasma jet parameters was studied in a series of experiments using an electric arc plasmatron in plasma laboratory installations of 30 and 150 kW power. The influence of the magnetic field on the configuration, geometric dimensions and structure of the initial section of the plasma jet was determined. The initial dispersed material — silicon powder was fed to the section of the plasmatron nozzle in a radial pattern. Experimental confirmation of the phenomenon of elongation of the high-temperature initial section of the plasma jet in an axial magnetic field was obtained. It was experimentally established that the creation of a peripheral gas curtain significantly improves the characteristics of heat and mass transfer in the reactor. The influence of two-phase flow, heat exchange and mass flow of nanoparticles, including on the surface of a plasma reactor with a limited jet flow, in the processes of obtaining silicon nanopowders was studied. The obtained regularities can be used to develop and put into operation a pilot plant for high-performance production of nanosilicon powders. Ref. 12, Fig. 10.

Key words: plasma-chemical synthesis; arc reactor; plasma jet; nanosilicon; lithium-ion battery; numerical modeling

Надійшла до редакції 11.07.2022



Журнал «**Автоматичне зварювання**» є міжнародним науково-технічним та виробничим журналом у галузі технічних наук. В журналі публікуються результати досліджень за напрямками: матеріалознавство та металургія зварювання, наплавлення та інших споріднених технологій; технології та матеріали для зварювання конструкційних матеріалів; виробництво зварних металоконструкцій для різних галузей промисловості; відновлювальний ремонт для подовження ресурсу зварних конструкцій і вузлів; проблеми міцності, конструювання та оптимізації зварних конструкцій; технології 3D друку, які базуються на зварювальних процесах; гібридні технології зварювання. В журналі публікується також інформація про нові зварювальні матеріали, джерела живлення та технології; звіти про виставки, конференції та семінари, анонси нових книг та винаходів, новини від відомих компаній та інше.



Журнал «**Сучасна електрометалургія**» є міжнародним науково-теоретичним та виробничим журналом у галузі технічних наук. В журналі публікуються результати досліджень у сферах: металургія чорних і кольорових металів та сплавів; спеціальна електрометалургія (електрошлакова, електронно-променева, плазмово- та вакуумно-дугова технології); нові матеріали; енерго- і ресурсозбереження; матеріалознавство, 3D технології у спеціальній електрометалургії. Публікується також допоміжна інформація з тематики журналу.



Журнал «**Технічна діагностика та неруйнівний контроль**» є міжнародним науково-технічним та виробничим журналом у галузі технічних наук. В журналі публікуються результати досліджень з діагностики матеріалів і конструкцій та методи неруйнівного контролю для оцінки стану матеріалів і конструкцій; теорія, методи і засоби технічної діагностики. Розміщуються матеріали з моніторингу конструкцій та подовження ресурсу та працездатності засобами НК. Публікується супутня інформація з тематики журналу, а також інформація про події та новини в Українському товаристві НК та ТД.

РЕКЛАМА В ЖУРНАЛАХ

Реклама публікується на обкладинках і внутрішніх вклейках журналів.

Перша сторінка обкладинки – 200x200 мм.

Друга, третя і четверта сторінки обкладинки – 200x290 мм.

Перша, друга, третя, четверта сторінки внутрішньої обкладинки – 200x290 мм.

Вклейка А4 – 200x290 мм. Розворот А3 – 400x290 мм. А5 – 185x130 мм.

Розміри журналів після обрізу 200x290 мм.

Всі файли в форматі IBM PC, кольорова модель СМΥΚ, роздільна здатність 300 dpi.

ВАРТІСТЬ РЕКЛАМИ

Ціна договірна. Передбачена система знижок. Вартість публікації статті на правах реклами становить половину вартості рекламної площі. Публікується тільки профільна реклама з тематики журналів. Відносно вартості, знижок та термінів публікації прохання звертатися у видавництво.

ВИДАВНИЦТВО

Міжнародна Асоціація «Зварювання»
03150, Київ, вул. Казимира Малевича, 11
Тел./факс: 38044 205-23-90
E-mail: journal@paton.kiev.ua
<https://patonpublishinghouse.com>