

Письменный отзыв
официального рецензента на диссертационную работу Даирбековой Гулданы Сиюндыковны
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»,
предоставленную на соискание степени доктора философии (PhD)
по специальности 6D0740000 - «Нanomатериалы и нанотехнологии»

№ п/п	Критерии	Соответствие критериям (необходимо отметить один из вариантов ответа)	Обоснование позиции официального рецензента
1.	Тема диссертации (на дату ее утверждения) соответствует направлениям развития науки и/или государственным программам	1.1 Соответствие приоритетным направлениям развития науки или государственным программам: 1) <u>Диссертация выполнена в рамках проекта или целевой программы, финансируемого(ой) из государственного бюджета (указать название и номер проекта или программы)</u> 2) Диссертация выполнена в рамках другой государственной программы (указать название программы) 3) Диссертация соответствует приоритетному направлению развития науки, утвержденному Высшей научно-технической комиссией при Правительстве Республики Казахстан (указать направление)	Диссертационная работа посвящена исследованию и разработке 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. Диссертационная работа выполнена на кафедре «Обработка металлов давлением» НАО «Карагандинский индустриальный университет», соответствует приоритетным направлениям развития науки и государственным программам таким, как Государственная программа индустриально-инновационного развития Республики Казахстан на 2020–2025 годы, а также в рамках проекта на грантовое финансирование на 2020-2022 гг. AP08856059 «Разработка металлургических методов получения кремния для солнечной энергетики» (приоритетное направление - Энергетика и машиностроение), выполненном в ТОО «Физико-технический институт».
2.	Важность для науки	Работа вносит /не вносит существенный вклад в науку, а ее важность хорошо раскрыта /не раскрыта	Полученные в диссертационной работе результаты вносят существенный вклад в развитие науки о наноматериалах и нанотехнологиях, в частности, в связи с полученными новыми результатами совершенствования технологии производства и получения кремниевой продукции, используемой для производства анодов литий-ионных аккумуляторов, разработке инновационных способов нанесения смеси нанопорошка кремния (Si-dust, UMG-Si) для создания гибридных кремнийсодержащих анодов. Важность диссертационной работы достаточно хорошо раскрыта и заключается в необходимости 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 дальнейшем применении разработанных структур в блоке литий-ионного аккумулятора.
3.	Принцип самостоятельности	Уровень самостоятельности: 1) <u>Высокий</u> ; 2) Средний; 3) Низкий; 4) Самостоятельности нет	Уровень самостоятельной работы диссертанта определяется личным вкладом в планировании и проведении экспериментов, обсуждении и резюмировании результатов. Уровень самостоятельности подтверждают восемь опубликованных работ, где диссертант является первым или корреспондирующим автором.
4.	Принцип внутреннего единства	4.1 Обоснование актуальности диссертации: <u>1) Обоснована</u> ; 2) Частично обоснована; 3) Не обоснована.	Диссертационная работа является актуальной в области наноматериаловедения и нанотехнологии. В современных портативных электронных устройствах в качестве отрицательного анода на основе кремния применяют моно-, поликристаллический или аморфный кремний, полученными небезопасными трихлорсилановым и моносилановым методами, а также тонкопленочные структуры на основе кремния. Применение металлургического кремния и аспириационного материала при производстве кремния не было изучено. Поэтому получение кремния высокой чистоты металлургическими методами и дальнейшее его использование для производства анодов литий-ионных аккумуляторов является актуальной задачей.
		4.2 Содержание диссертации отражает тему диссертации: <u>1) Отражает</u> ; 2) Частично отражает; 3) Не отражает	Содержание диссертации целиком и полностью отражает её тему. Работа направлена на разработку и исследование технологических основ получения анодов на основе кремния, полученного металлургическим (физическим) методом – шлаковым рафинированием, кислотным выщелачиванием, с последующим измельчением до нано-Si, выращиванием монокристалла кремния методом Чохральского, снижающие экологическую нагрузку на окружающую среду, так как исключают применение небезопасных силановых технологий.
		4.3. Цель и задачи соответствуют теме диссертации: <u>1) соответствуют</u> ; 2) частично соответствуют; 3) не соответствуют	Цель и задачи диссертационной работы соответствуют теме диссертации. Целью 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. Из поставленной цели сформулированы задачи, которые решены в полном объеме:
		4.4 Все разделы и положения	В диссертации все разделы и их положения взаимосвязаны и имеют

		<p>диссертации логически взаимосвязаны:</p> <p><u>1) полностью взаимосвязаны;</u></p> <p>2) взаимосвязь частичная;</p> <p>3) взаимосвязь отсутствует</p>	<p>соответствующую логическую последовательность. В диссертации поочередно описываются результаты очистки металлургического кремния от примесей физическим (металлургическим) методом, путем подбора шлаковых смесей и кислотных растворов, разработан способ нанесения кремниевых нанопорошков для создания гибридных кремнийсодержащих анодов, определены разрядные ёмкости полученных кремниевых анодов из различных модификаций кремния (Si-dust, UMG-Si, mc-Si).</p>
		<p>4.5 Предложенные автором новые решения (принципы, методы) аргументированы и оценены по сравнению с известными решениями:</p> <p>1) <u>критический анализ есть;</u></p> <p>2) анализ частичный;</p> <p>3) анализ представляет собой не собственные мнения, а цитаты других авторов</p>	<p>В диссертационной работе проведен литературный поиск и патентные исследования известных способов получения кремния для электронной промышленности, методы его очистки металлургическим способом для применения его в области электроники, а именно в отрицательных электродах литий-ионных аккумуляторов. На основании критического анализа, была сформулирована постановка задач исследования диссертации, аргументированное решение которой позволило получить новое техническое решение – инновационный способ нанесения нанослоев кремния с высокой адгезионной способностью кремнийсодержащего нанопорошка из различных модификаций наночастиц кремния (UMG-Si, Si-dust, mc-Si), полученных металлургическим методом (шлаковое рафинирование, кислотное выщелачивание, последующий рост монокристалла кремния) с применение устройства для прожига леточного отверстия.</p>
5.	Принцип научной новизны	<p>5.1 Научные результаты и положения являются новыми?</p> <p>1) <u>полностью новые;</u></p> <p>2) частично новые (новыми являются 25-75%);</p> <p>3) не новые (новыми являются менее 25%)</p>	<p>Научные результаты являются полностью новыми. К ним относятся:</p> <p>1. Предложены способы использования металлургического кремния, а также его отходов, а именно аспирационного материала металлургического нано-Si в производстве анодов на основе нанокремния; (рис.41б, 42б).</p> <p>2. Предложен инновационный способ лазерной печати ячеек нанокремниевых анодов (nSi+Mx-«C»+Mx-«N») (стр.40-42, рис.12; рис.13)</p> <p>3. Предложено техническое решение – устройство для прожига леточного отверстия с целью предотвращения попадания части шлака с примесями в металл; (рис.10, рис.11, стр.35,36)</p> <p>4. Обосновано использование в качестве электропроводной добавки и связующего материала (полиметилметакрилат, полианилин, поливиндилиденфторид, лимонная кислота) для улучшения адгезии нанопрошков кремния к подложке. (табл.16, рис.40)</p> <p>Новизну результатов и положений подтверждает проведенные аналитический обзор литературы и патентные исследования.</p>

		<p>5.2 Выводы диссертации являются новыми?</p> <p>1) <u>полностью новые</u>;</p> <p>2) частично новые (новыми являются 25-75%);</p> <p>3) не новые (новыми являются менее 25%)</p>	<p>Выводы диссертации являются полностью новыми:</p> <p>1) Проведен анализ получения металлургического кремния и методов его очистки до высокочистого технического качества.</p> <p>2) Усовершенствованы существующие методы очистки металлургического кремния от примесей физическим (металлургическим) методом:</p> <ul style="list-style-type: none"> - 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; <p>3) Разработаны технологические основы производства отрицательного электрода литий-ионного аккумулятора:</p> <ul style="list-style-type: none"> - был предложен инновационный способ нанесения смеси порошка кремния на подложку – метод лазерной печати. <p>4) Определены разрядные ёмкости полученных кремниевых анодов из различных модификаций кремния. (Заключение, стр. 84-85)</p>
		<p>5.3 Технические, технологические, экономические или управленческие решения являются новыми и обоснованными:</p> <p>1) <u>полностью новые</u>;</p> <p>2) частично новые (новыми являются 25-75%);</p> <p>3) не новые (новыми являются менее 25%)</p>	<p>На основании полученных исследований автором диссертации предложено техническое решение – устройство для прожига леточного отверстия с целью предотвращения попадания части шлака с примесями в металл во время проведения мероприятий по очистке кремния. Также предложен инновационный способ лазерной печати ячеек нанокремниевых анодов. Получены патенты на изобретение, что свидетельствует о новизне результатов исследования.</p>
6.	Обоснованность основных выводов	<p>Все основные выводы <u>основаны</u>/не основаны на весомых с научной точки зрения доказательствах либо достаточно хорошо обоснованы (для qualitative research и направлений подготовки по искусству и гуманитарным наукам)</p>	<p>Все основные выводы, приведенные в заключении, основаны на весомых результатах экспериментальных исследований. Выводы, приведенные в диссертации, составлены в результате экспериментальных и физико-химических исследований и не противоречат теоретическим и практическим закономерностям в нанотехнологии.</p>
7.	Основные положения, выносимые на защиту	<p>Необходимо ответить на следующие вопросы по каждому положению в отдельности:</p> <p>Положение 1: Шлаковое</p>	<p>Все научные положения, вынесенные на защиту, доказаны экспериментально:</p> <p>7.1 Доказано.</p>

		<p>рафинирование смесями, состоящими из негашёной извести диоксида кремния, плавикового шпата, глинозема, магнезии жженной приводит к получению выхода кремния 75-85 %. Последующее кислотное выщелачивание, измельчение до наноразмерных порошков (5-100 нм) металлургического кремния позволяет получить модернизированный кремний UMG-Si с чистотой 93,15-99,98% по таким примесям, как Ca, Al, Fe, В и Р.</p> <p>7.1 Доказано ли положение?</p> <p>1) доказано; 2) скорее доказано; 3) скорее не доказано; 4) не доказано</p>	<p>В таблице 14 определяется процентное содержание примесей в порошкообразном кремнии в пределах 93,15-99,98% до и после кислотного выщелачивания. На рис.27 показано, что количество наночастиц размером 5-100 нм составляет 67%.</p>
		<p>7.2 Является ли тривиальным?</p> <p>1) да; 2) <u>нет</u></p>	<p>2) Не является тривиальным, так как потребовалось экспериментальное доказательство содержания примесей методом оптической спектрометрии.</p>
		<p>7.3 Является ли новым?</p> <p>1) <u>да;</u> 2) нет</p>	<p>1) Да. Положение является новым, так как при использовании шлакового рафинирования были подобраны составы шлаковых смесей из негашенной извести, диоксида кремния, плавикового шпата, глинозема и магнезии жженной опытным путем. При кислотном выщелачивании были подобраны кислотные смеси – HF, HCl, HNO₃.</p>
		<p>7.4 Уровень для применения:</p> <p>1) узкий; 2) средний; 3) <u>широкий</u></p>	<p>Уровень применения широкий, так как результаты могут быть использованы в металлургии, энергетике и зеленых технологиях при получении кремния. Прикладной характер работы подтверждается Актом внедрения на производство ТОО «Zhersu Power».</p>
		<p>7.5 Доказано ли в статье?</p> <p>1) <u>да;</u> 2) <u>нет</u></p>	<p>Да. Доказано в патенте №35138 (2021). Список публикаций соискателя насчитывает 8 научных работ по теме диссертации, в т.ч. 1 публикация, входящая в БД Scopus, 3 рекомендованные КОКСОН, получено 2 патента и 2 доклада в международных конференциях. <i>Следует в дальнейшем опубликовать результаты работы в международных рецензируемых журналах и материалах конференций.</i></p>
		<p>Положение 2: Полученные</p>	<p>7.1 Доказано. 1) Были определены разрядные емкости отрицательных</p>

		<p>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.</p> <p>7.1 Доказано ли положение? <u>1) доказано;</u> 2) скорее доказано; 3) скорее не доказано; 4) не доказано</p>	<p>электродов: Si-dust – 950 мАч/г (рис.41б); UMG-Si – 2250 мАч/г (рис. 42б); mc-Si – 2800 – 3400 мАч/г. (рис. 43б, табл.17).</p>
		<p>7.2 Является ли тривиальным? 1) да; <u>2) нет</u></p>	<p>7.2 Нет. 2) Не является тривиальным, так как потребовалось провести гальваностатические измерения для определения разрядной емкости.</p>
		<p>7.3 Является ли новым? 3) <u>да;</u> нет</p>	<p>7.3 Да. 1) Является новым, так как модификации порошкообразного нанокремния Si-dust, модернизированного кремния UMG-Si и нанопленочных структур монокристаллического кремния mc-Si предложены впервые.</p>
		<p>7.4 Уровень для применения: 4) узкий; 5) средний; <u>широкий</u></p>	<p>7.4 Широкий уровень для применения, так как может быть использовано в электротехнике, в наноматериалах и нанотехнологиях.</p>
		<p>7.5 Доказано ли в статье? 2) <u>да;</u> 2) <u>нет</u></p>	<p>Да. Доказано в статье Metalurgija (2021).</p>
		<p>Положение 3: Лазерная печать блока литий-ионных аккумуляторов (nSi+Mx-«C»+Mx-«N») позволяет формировать пленки, состоящие из нанослоев кремния с высокой адгезионной способностью кремнийсодержащего нанопорошка с оптимальным процентным</p>	<p>Положение 3: 7.1 Доказано. Был предложен и апробирован способ нанесения кремнийсодержащего нанопорошка с оптимальным процентным содержанием связующего компонента в электродной активной массе 10% и содержанием активной кремниевой электродной массы 85% - лазерная печать блока литий-ионных аккумуляторов (табл.16, рис. 37 и 40).</p>

		<p>содержанием связующего компонента в электродной активной массе – 10% и содержанием активной кремниевой электродной массы – 85%.</p> <p>7.1 Доказано ли положение?</p> <p>3) <u>доказано</u>;</p> <p>4) скорее доказано;</p> <p>5) скорее не доказано; не доказано</p>	
		<p>7.2 Является ли тривиальным?</p> <p>8 да;</p> <p><u>нет</u></p>	<p>7.2 Нет. 2) Не является тривиальным, так как потребовалось провести экспериментальные исследования адгезионной способности связующих материалов. (рис.37 и рис. 40)</p>
		<p>7.3 Является ли новым?</p> <p>4) <u>да</u>;</p> <p>нет</p>	<p>7.3 Да. 1) Является новым, так как была разработана технология сборки ячеек блока литий-ионных аккумуляторов с общей формулой $nSi+Mx-«C»+Mx-«N»$.</p>
		<p>7.4 Уровень для применения:</p> <p>6) узкий;</p> <p>7) средний;</p> <p><u>широкий</u></p>	<p>7.4 Широкий уровень для применения, так как может быть использовано в производстве ЛИА.</p>
		<p>7.5 Доказано ли в статье?</p> <p>6) <u>да</u>;</p> <p>2) <u>нет</u></p>	<p>Да. Доказано в патенте № 34959 (2021).</p>
8.	<p>Принцип достоверности.</p> <p>Достоверность источников и предоставляемой информации</p>	<p>8.1 Выбор методологии - обоснован или методология достаточно подробно описана</p> <p>1) <u>да</u>;</p> <p>2) нет</p>	<p>Выбор методологии проводился с учетом особенностей исследуемого объекта. Методика и методология учитывает закономерности формирования наноструктуры кремниевых частиц и пленок. В качестве объекта исследований выбраны свойства нанопорошка металлургического кремния и пыли, полученного от производителя металлургического кремния ТОО «Tau-Ken Temir». При этом в технологии:</p> <ul style="list-style-type: none"> - для проведения экспериментальных плавок 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); - для магнетронного напыления пленок из mc-Si использовалась магнетронная установка ARC 2000; - сушка готовых отрицательных электродов проводилась в сушильном шкафу

		<p>SNOL75/600 фирмы AB Umega-Group; - прессование готовых электродов проводили на лабораторном стане ДУО 120.</p>
	<p>8.2 Результаты диссертационной работы получены с использованием современных методов научных исследований и методик обработки и интерпретации данных с применением компьютерных технологий: 1) <u>да</u>; 2) <u>нет</u></p>	<p>Наряду с надежными научными методами и приемами экспериментальных исследований, в работе были использованы современные физико-химические методы исследований с использованием современных приборов и оборудования: - микроструктурный анализ проводили на электронном просвечивающем микроскопе JEM2100; - содержание примесей определяли на оптическом спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES) «Optima 2000DV», фирмы PerkinElmer; - для определения фракционного анализа использовалась аналитическая просеивающая машина Retsch AS 200, Германия, лазерный анализатор размеров частиц SALD-7500, Япония и рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный спектрометр 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; - определение толщины получаемых пленок кремния производился на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6490LA с диапазоном увеличения до 300000 крат; - все образцы полученных электродов подвергались исследованию структурных характеристик и химических связей методом Рамановской спектроскопии (установка Ntegra Spectra), растровой электронной микроскопии (микроскоп JEOL JSM-6490LA) и атомно-силовой микроскопии (установка Ntegra Thermo); - электрохимические исследования заряда/разряда экспериментальных макетов ЛИА проводились на потенциостат-гальваностате Р-40Х. Все результаты имплементированы при помощи современного программного комплекса Origin Pro, предназначенного для построения научных графиков, моделей и различных зависимостей.</p>
	<p>8.3 Теоретические выводы, модели, выявленные взаимосвязи и закономерности доказаны и подтверждены экспериментальным исследованием (для направлений подготовки по педагогическим наукам результаты доказаны на</p>	<p>В работе показано, что при взаимодействии с SiO₂ элементы Al, Mg и Ca свободно сепарируются от Mg-Si. При этом приводятся равновесные распределения, определяющие степень очистки. Дальнейший распад оксидов Al₂O₃, CaO и MgO приводит к уменьшению примесей, а образующийся шлак аккумулирует до 97% всего алюминия, что соответствует теоретической диаграмме Эллингема (рис.26).</p>

		основе педагогического эксперимента): 1) <u>да</u> ; 2) <u>нет</u>	
		8.4 Важные утверждения <u>подтверждены/частично</u> подтверждены/не подтверждены ссылками на актуальную и достоверную научную литературу	Основные важные утверждения и результаты автора по разработке анода на основе нанокремния и созданию блока литий-ионного аккумулятора подтверждены соответствующими ссылками на достоверную научную литературу [85-91,95].
		8.5 Используемые источники литературы достаточны/не достаточны для литературного обзора	Список литературных источников диссертации насчитывает 95 научных работ, в том числе для литературного обзора 87, которых достаточно для формирования литературного обзора и критического анализа по теме диссертационной работы.
9.	Принцип практической ценности	9.1 Диссертация имеет теоретическое значение: 1) <u>да</u> ; 2) <u>нет</u>	Несмотря на то, что диссертация имеет четко выраженную практическую и технологическую направленность, в работе рассматривается поведение примесей Al, Mg и Ca при взаимодействии с SiO ₂ и влияние распада оксидов Al ₂ O ₃ , CaO и MgO на уменьшение примесей вследствие аккумуляции в шлаке, а также соответствие этих процессов теоретической диаграмме Эллингема (рис.26). Увеличение финансирования разработок и производства анодов со стороны США до 3 миллиардов долларов предполагает повышение интереса в ближайшем будущем со стороны теоретиков к новым разработкам в этой области. Все научные положения диссертанта находят свое приложение в качестве внедрения в учебный процесс НАО КазННТУ имени К.Сатпаева.
		9.2 Диссертация имеет практическое значение и существует высокая вероятность применения полученных результатов на практике: 1) <u>да</u> ; 2) <u>нет</u>	Результаты диссертационной работы имеют высокую практическую значимость. Совокупность результатов, проведенных теоретических и экспериментальных исследований, а именно технология изготовления блока литий-ионных аккумуляторов лазерной печатью подтверждены патентом и Актом внедрения на производстве ТОО «Zhersu Power».
		9.3 Предложения для практики являются новыми? 1) <u>полностью новые</u> ; 2) частично новые (новыми являются 25-75%); 3) не новые (новыми являются менее 25%)	Практические рекомендации являются совершенно новыми и имеют большую практическую ценность. Мероприятия по очистке нанопорошков кремния шлаковым рафинированием и кислотным выщелачиванием могут быть эффективно использованы в электронике, металлургии, фотовольтаике, а разработка технологических основ производства отрицательных электродов из кремнийсодержащих нанопорошков несомненно найдут свое применение при производстве литий-ионных аккумуляторов.

10.	Качество написания и оформления	Качество академического письма: 1) <u>высокое</u> ; 2) среднее; 3) ниже среднего; 4) низкое.	Диссертационная работа написана лаконично, формулировки основных положений и выводов четкие. Все разделы диссертационной работы логически взаимосвязаны и направлены на решение поставленных задач. Диссертационная работа соответствует всем требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание степени доктора философии (PhD). <i>Имеются замечания редакционного характера, которые не снижают качество работы.</i>
-----	---------------------------------	--	---

Заключение

Диссертационная работа, выполненная 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» по содержанию и оформлению соответствует всем требованиям, предъявляемым к диссертационным работам. Автор диссертации Даирбекова Г.С. заслуживает присвоения степени доктора философии (PhD) по специальности 6D074000 – «Наноматериалы и нанотехнологии».

Официальный рецензент:

доктор физико-математических наук, профессор,
 декан Школы материаловедения и зеленых технологий
 АО «Казахстанско-Британский технический университет»

Ученый секретарь АО «КБТУ»
 25 апреля 2023г.



Подпись Бейсенханова Н.Б.
Сариевой А.Т. заверяю
**Департамент
 по развитию персонала**

Бейсенханов Нуржан Бейсенханович

Сариева Альбина Тельмановна