

**6D074000 – «Наноматериалдар және нанотехнологиялар» мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алуға ұсынылған «Қоршаған ортаға экологиялық жүктемені азайту мақсатында электроника саласында практикалық қолдану үшін кремний негізіндегі анодтарды алудың технологиялық негіздерін әзірлеу және зерттеу» тақырыбындағы Даирбекова Гулдана Сиюндыковнының диссертациялық жұмыстың АННОТАЦИЯСЫ**

**Тақырыптың өзектілігі**

Қазіргі заманғы литий-ионды аккумуляторларға қойылатын талаптар үнемі өсіп келе жатыр. Жоғары диапазондағы сенімді электродтарды іздеуді қатты ынталандырды. Жоғары өнімді белсенді материалдан электродтарды өндіру бұл параметрді барынша арттыруға мүмкіндік береді.

Жоғары өнімділігі және аккумулятордың ұзақ қызмет ету мерзімі бар сенімді кремний анодын жасау өзекті мәселе болып табылады.

Электр аккумуляторын сақтау жеке электрониканың, электр көліктерінің (EVS) және тиімдірек электр жүйелерінің болашағының кілті болып табылады. Бірақ бүгінгі күнге дейін коммерциялық литий-ионды аккумуляторлар жеткілікті жылдам қуат бермейді. Сондықтан энергия сыйымдылығын арттыратын немесе литий-ионды аккумуляторды құрайтын қазіргі уақытта қолданылатын қымбат катодтарды, анодтарды және электролиттерді алмастыратын жаңа материалдарды іздеу өзекті болып табылады.

Теріс электродтың (анодтың) графит көміртегін кремниймен алмастыру ерекше қызығушылық тудырады. Литий-ионды аккумулятор зарядталған кезде литий иондары интеркаляция процесінде графит анодындағы көміртек атомдарының қабаттары арасында қозғалады. Бүгінгі күні батареялар сіңіре алатын литий мөлшерімен шектелген қабатты графиттің ерекше түрін пайдаланады. Кремний үнемді балама ұсына алады.

Бұл мәселенің жалпы шешімі құрамында кремний бар құрылымды жасайтын полимерлі байланыстырушы көміртекті қосу болып табылады.

Соңғы екі онжылдықта литий-ионды аккумуляторлар (ЛИА) портативті электронды құрылғыларда төңкеріс жасады және көлік құралдарын электрлендіруге үлкен әсер етті. Олардың керемет әлеуетіне қарамастан, қазіргі заманғы литий-ионды аккумуляторлар (мысалы,  $\text{LiCoO}_2$ /графитті аккумуляторлар) Көлік құралдарын электрлендірудің үнемі өсіп келе жатқан қажеттілігін қанағаттандыра алмады, бұл жоғары энергия тығыздығы мен жоғары қуат тығыздығын және бір уақытта ұзақ өмір сүру циклін қажет етеді. Бұл тұрғыда кремний келесі буын литий-ионды аккумуляторлар үшін ең перспективалы анодты үміткерлердің бірі болып табылады. Бұл оның төмен кернеу профиліне және жоғары теориялық сыйымдылығына байланысты (бөлме температурасында  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  фазасы үшін 4140 мАч/г), бұл графит, пиролизикалық көміртек және мезофазалық шайырды (шамамен 372 мАч/г) қоса алғанда, көміртекті материалдардан он есе көп.

Сонымен қатар, кремний жер қыртысында екінші кең таралған элемент болып табылады. Сондықтан төмен құны бар кремнийді жаппай өндіру проблема емес.

Әдеби және патенттік ақпарат көздерін талдау қазіргі заманғы портативті электронды құрылғыларда кремний негізіндегі теріс анод ретінде моно, поликристалды немесе аморфты кремний, сондай-ақ кремний негізіндегі жұқа пленкалы құрылымдар қолданылатынын көрсетті. Кремний өндірісінде аспирациялық материалды қолдану зерттелмеген.

**Диссертациялық зерттеудің мақсаты:** электроника саласында практикалық қолдану, қоршаған ортаға экологиялық жүктемені азайту және кремний наноқұрылымдары арқылы алынған литий-ионды аккумуляторлардың сыйымдылығын арттыруды қамтамасыз ету үшін наноөлшемді кремний ұнтақтарына негізделген анодтарды өндіру технологиясын зерттеу және әзірлеу.

### **Зерттеу міндеттері**

Алға қойылған мақсаттарға жету үшін келесі міндеттер қойылды:

1. Металлургиялық кремнийдің алынуына және оны жоғары таза техникалық сапаға дейін тазарту әдістеріне талдау жүргізу. Наноөлшемді кремний алу, оның әртүрлі модификацияларын литий-ионды аккумуляторларда қолдану үшін әдеби іздеу жүргізу.

2. Қожды тазарту және қышқылды шаймалау арқылы металлургиялық кремнийді қоспалардан тазартудың қолданыстағы әдістерін жетілдіру және наноөлшемді ұнтақтарды алу (UMG-Si, Si-dust).

3. Құрамында кремний бар нано ұнтақтардан литий-ионды аккумулятор электродтарын өндірудің технологиялық негіздерін әзірлеу және лазерлік баспа нанокремний анодымен аккумулятор анодтарын өндірудің жаңа технологиясын жасау.

4. Алынған кремний анодтарының биттік сыйымдылығын анықтау (UMG-Si, Si-dust, mc-Si).

### **Зерттеу әдістері**

Диссертация аясында келесі әдістер қолданылды: әдеби көздерді сыни талдау және патенттік зерттеулер, кремний негізіндегі анодты әзірлеу және литий-ионды аккумулятор блогын құру бойынша экспериментті жоспарлау және жүргізу, статистикалық талдау әдістері.

### **Қорғауға шығарылатын негізгі ережелер**

Диссертациялық жұмысты қорғауға мынадай ережелер шығарылады:

1. Сөндірілмеген кремний диоксиді әк, фторлы шпат, глинозем, күйдірілген магнезиядан тұратын қоспалармен қожды тазарту кремнийдің 75-85% шығуына әкеледі. Металлургиялық кремнийдің наноөлшемді ұнтақтарына (5-100 нм) дейін ұнтақтау Ca, Al, Fe, B және P сияқты қоспалардан 93,15-99,98% тазалықпен жаңартылған UMG-Si кремнийін алуға мүмкіндік береді.

2. Si-dust кремний шаңы, UMG-Si модернизацияланған кремний және mc-Si монокристалды кремнийдің нано пленка құрылымдары түріндегі ұнтақты

нанокремнийдің алынған модификациялары жоғары электрохимиялық өнімділікті көрсетті: теріс электродтардың разрядтық сыйымдылығы Si-dust – 950 мАч/г; UMG-Si – 2250 мАч/г; mc-Si – 2800 – 3400 мАч/г.

3. Литий-ионды аккумулятор блогының лазерлік басып шығаруы ( $nSi+MX- "C"+Mx- "N"$ ) құрамында кремний бар нано ұнтақтың жоғары адгезиялық қабілеті бар кремний наноқабаттарынан тұратын, электродты белсенді массадағы байланыстырушы компоненттің оңтайлы пайызы – 10% және белсенді кремний электрод массасының мөлшері – 85% болатын пленкаларды қалыптастыруға мүмкіндік береді.

### **Зерттеудің негізгі нәтижелерінің сипаттамасы**

1) Металлургиялық кремнийді алу және оны жоғары таза техникалық сапаға дейін тазарту әдістеріне талдау жүргізілді. Электроника өнеркәсібіне арналған заманауи кремний нанобөлшектері экологиялық қауіпті және көп мөлшерде электр энергиясын тұтынатын сиан әдістерімен өндіріледі. Қоршаған ортаға экологиялық жүктемені азайту мақсатында электроника өнеркәсібіне арналған кремний нанобөлшектерін алу үшін кремнийді тазарту бойынша келесі шараларды жүргізу қажет екендігі анықталды: қожды тазарту, қышқылды шаймалау, балқымадан кристалдың өсуі.

2) Наноөлшемді кремний алу үшін металлургиялық кремнийді қожбен тазарту және қышқылмен шаймалау әдістері негізделген. 2 кезеңнен кейін наноөлшемді кремний шаңынан және металлургиялық кремнийден электродтарды кейіннен дайындау үшін металлургиялық кремнийді тазарту жөніндегі іс-шараларды жүргізу барысында:

- қож қоспаларының оңтайлы құрамы таңдалды;
- негізгі қоспалар (Ca, Al, Fe) бойынша кремнийдің тазалығына 93,15-99,98% мәніне қол жеткізілді, балқымадағы кремнийдің шығымы 75-85% жетті;
- техникалық шешім ұсынылды-қоспалары бар қождың бір бөлігінің металға түсуіне жол бермеу мақсатында ұшатын тесікті жағуға арналған құрылғы.

3) Құрамында кремний бар нано ұнтақтардан литий-ионды аккумулятор электродтарын өндірудің технологиялық негіздері әзірленді:

- литий-ионды аккумуляторлар блогын лазерлік басып шығару әдісі ұсынылды және литий-ионды аккумуляторлар блогын құрастыру негізделген ( $nSi+MX - " C "+Mx - "N"$ );

– электродты белсенді массадағы байланыстырушы компоненттің оңтайлы пайызы – 10% және кремний негізіндегі белсенді электрод массасының мөлшері-85%, электр өткізгіш қоспа және байланыстырушы материал ретінде арзан материалдарды (полиметилметакрилат, полианилин, поливинилиденфторид, лимон қышқылы) пайдалана отырып белгіленді.

4) Кремний наноқұрылымдарынан литий-ионды аккумуляторлардың ұсынылған анодтарының разрядтық сыйымдылықтары анықталды (кремний шаңы - 950 мАч/г, 2 сатылы тазартылған кремний-2250 мАч/г, кремний пленкалары-3000-

3400 мАч/г). Алғаш рет ұсынылған кремний нанокұрылымдары литий-ионды аккумулятордың 170 циклінде тиімді екенін көрсетті.

Литийдің монокристалды және жұқа қабықшалы кремниймен, сондай-ақ құрамында кремний бар нано ұнтақпен өзара әрекеттесуінің физика-химиялық ерекшеліктерін кешенді зерттеу нәтижесінде кремний негізіндегі теріс электродтарды икемді жұқа қабықшалы литий-ионды аккумуляторларды жасауда қолдануға болады деп айтуға болады.

#### **Алынған нәтижелердің жаңалығы мен маңыздылығын негіздеу**

Бұл ғылыми-зерттеу жұмысын жүргізу қажеттілігінің негіздемесі литий-ионды аккумулятор блогын құрудағы, графит анодын кремний анодымен алмастырудағы зерттеулердің өзектілігі болып табылады, бұл зарядтау теориялық сыйымдылығының күрт өсуін қамтамасыз етеді.

Жұмыстың жаңалығы кремний өнімдерін, атап айтқанда литий-ионды аккумулятор анодтарын өндіру және алу технологиясын жетілдіру, құрамында кремний бар гибриді анодтар жасау үшін кремний ұнтағы мен нано ұнтақ қоспасын қолданудың инновациялық әдістерін әзірлеу болып табылады. Алынған кремний анодтары литий-ионды батарея жинағына жиналды. Зерттеу нәтижесінде алынған нәтижелердің маңыздылығы негізделді:

- алғаш рет кремний негізіндегі анодтар өндірісінде металлургиялық кремнийді, сондай-ақ оның қалдықтарын, атап айтқанда металлургиялық кремнийдің аспирациялық материалын пайдалану тәсілдері ұсынылды;

- сепаратормен бөлінген анодты, катодты қамтитын және құрамында литий бар электролит арқылы электрлік жанасатын призмалық жасушалардан тұратын литий-ионды аккумуляторлар блогын құрастыру негізделген;

- анод жасушаларын лазерлік басып шығарудың инновациялық әдісі ұсынылды;

- техникалық шешім ұсынылды-қоспалары бар қождың бір бөлігінің металға түсуіне жол бермеу мақсатында ұшатын тесікті жағуға арналған құрылғы.

- арзан материалдарды-органикалық әйнекті, лимон қышқылын электр өткізгіш қоспасы және байланыстырушы материал ретінде пайдалану негізделген.

#### **Ғылымның даму бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі**

Қазақстан Республикасының индустриялық-инновациялық дамуының 2020-2025 жылдарға арналған мемлекеттік бағдарламасына сәйкес ішкі және сыртқы нарықтарда Қазақстан Республикасының бәсекеге қабілетті өңдеу өнеркәсібін құру қажет. Сондықтан металлургиялық кремний өндірісінің кезеңінен бастап күн сапасы жоғары таза кремнийді қолдануға дейін электроника саласында практикалық қолдану үшін кремний негізіндегі анодтарды алудың технологиялық негіздерін зерттеу және әзірлеу ішкі және сыртқы нарықтарда сұранысқа ие өңделген тауарлар номенклатурасын кеңейтуге мүмкіндік береді.

Металлургиялық кремнийді тазарту және қалдықтарды (аспирациялық материалды) анодты материал ретінде пайдалану жөніндегі нарықты дамыту да қоршаған ортаға экологиялық жүктемені төмендетуге ықпал ететін болады.

Жана циклдік тұрақты теріс ЛИА электродтарын құру 4.0 индустриясынан 5.0 индустриясына үздіксіз ауысуға ықпал етеді.

#### **Докторанттың жарияланымдарды дайындауға қосқан жеке үлесі**

Автордың жеке үлесі-эксперименттерді жоспарлау және жүргізу, теориялық және эксперименттік зерттеулер жүргізу, нәтижелерді талқылау және қорытындылау. Диссертациялық жұмыстың нәтижелері бойынша 8 ғылыми жұмыс жарияланды, оның ішінде Scopus дерекқорына кіретін журналда 1 мақала, БССҚК ұсынған тізімге кіретін басылымдарда 4 жарияланым (2 патентті қоса алғанда), халықаралық ғылыми конференцияларда 2 материал.