АННОТАЦИЯ
диссертации на соискание степени философии доктора (PhD) по специальности «6D072000 – Химическая технология неорганических веществ»
Жумашева Назерке Жанаткызы
«Новые композиционные материалы с высокой энергоемкостью для литий-серных аккумуляторов»

Общее описание работы

Диссертация включает синтез графеноподобного углеродного материала, полученного из биомассы, и его использование в качестве сероаккумулирующего агента для катода, а также синтез композитов GPC-NiO для модификации сепаратора, исследование их физико-химических свойств, применение катода GPC@S и сепаратора, модифицированного композитом GPC-NiO, для Li-S-аккумуляторов, а также исследование эффективных электрохимических характеристик и производительности аккумулятора. Графеноподобный пористый углерод (GPC) с большой площадью поверхности был оптимально синтезирован из недорогих и распространенных отходов рисовой шелухи путем поэтапной карбонизации и термохимической активации. Для осаждения серы в синтезированный графеноподобный пористый углерод использовался метод диффузии расплава. Композиты на основе GPC-NiO были синтезированы с различными соотношениями GPC и $Ni(NO_3)_2$, и был определен эффективный состав. Исследование показало, что ячейка, состоящая из катода GPC@S и модифицированного сепаратора GPC-NiO-20, ускоряет окислительно - восстановительные реакции полисульфида лития и подавляет челночный эффект. Полученный графеноподобный пористый углерод (GPC) показал высокую эффективность в качестве матрицы для удерживания серы благодаря значительной удельной площади поверхности и выраженной мезопористости. Кроме того, были выполнены технологические расчеты и проектирование.

Актуальность работы

Литий-серные батареи рассматриваются как перспективные системы хранения энергии благодаря их высокой теоретической удельной емкости (1675 мА·ч/г) и теоретической энергетической плотности (2600 Вт·ч/кг). Однако их практическое применение ограничено рядом недостатков, таких как низкая электрическая проводимость серы (5×10^{-30} С/см) и шаттл-эффект, обусловленный растворением литиевых полисульфидов, образующихся в процессе восстановления серы, в электролите. Дифузия растворенных полисульфидов к аноду, объемное расширение, вызванное различием плотностей продуктов восстановления серы (сера — 1,66 г/см³, Li_2S — 2,03 г/см³), и побочные реакции приводят к необратимой потере активного материала, деградации анода и быстрому снижению стабильности емкости ячейки. Актуальность работы заключается в решении ключевых проблем литий-серных аккумуляторов: шаттл-эффекта литиевых полисульфидов и объемного расширения в процессе длительных циклов. Использование

биологических отходов для производства активированного угля и материалов, подобных графену, имеет большое научное, экономическое и экологическое значение. Эти наноструктурированные углеродные материалы обладают огромным потенциалом для различных приложений, особенно в области хранения энергии. Кроме того, использование рисовой шелухи для производства пористого углерода, подобного графену, является эффективным и рациональным решением, так как рисовая шелуха представляет собой плохо биоразлагаемый материал с высокой термической стабильностью. Таким образом, эффективное применение биологических отходов становится экологически чистым решением. Путем карбонизации и термохимической активации рисовой шелухи в данном исследовании были разработаны высокоэффективные углеродные матрицы для серных катодов и модификаторы сепараторов, что позволяет значительно улучшить электрохимическую производительность. Показано, что ячейка, состоящая из катода GPC@S и модифицированного сепаратора GPC-NiO-20, эффективно подавляет шаттл-эффект. NiO обеспечивает химическое взаимодействие с литиевыми полисульфидами, что способствует подавлению шаттл-эффекта. Однако недостаточная электрическая проводимость NiO требует создания его композитов с различными углеродными материалами.

Целью диссертационного исследования является синтез новых композиционных материалов для модификации эффективного графеноподобного углерод-сероосаждающего катодного материала из отходов биомассы рисовой шелухи и сепаратора из графеноподобного углерода и оксида никеля для литий-серных аккумуляторов.

Задачи исследования:

1. синтез материала графеноподобного углерода (GPC) из рисовой шелухи, считающейся биологическим отходом, и описание его свойств.
2. приготовление и характеристика катода GPC@S, состоящего из графеноподобного углерода, синтезированного из рисовой шелухи, и серы для литий-серных аккумуляторов.
3. синтез и описание композита GPC/NiO, состоящего из графеноподобного углерода и оксида никеля, в качестве модифицирующего агента сепаратора.
4. исследование электрохимических характеристик литий-серного аккумулятора, состоящего из катода GPC@S и модифицированного сепаратора GPC-NiO
5. разработка технологии получения новых композиционных материалов для изготовления литий-серного аккумулятора с катодом GPC@S и модифицированным сепаратором GPC-NiO-20, подбор основного технологического оборудования и экономическое обоснование.

Методы исследования

Сканирующая электронная микроскопия (SEM) с энергодисперсионной спектроскопией (EDS), трансмиссионная электронная микроскопия (TEM), рамановская спектроскопия, рентгеновская дифракция (XRD), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS), термогравиметрический анализ

(TGA), циклическая вольтамперометрия (CV), электрохимическая импедансная спектроскопия (EIS), хроноамперометрия (CA).

Оборудование:

Потенциостат/гальваностат Bio-Logic SP300 и VSP300; сканирующий электронный микроскоп (SEM) Crossbeam 540 с энергодисперсионной спектроскопией (EDS); трансмиссионный электронный микроскоп (TEM) JEOL JEM-1400 Plus (120 кВ); рамановский спектрометр LabRAM (Horiba); система рентгеновской дифракции SmartLab (Rigaku) с использованием CuKα излучения (λ = 0,15418 нм); рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) NEXSA (Thermo Scientific) с монохроматическим рентгеновским источником Al Kα (1486,6 эВ); термогравиметрический анализатор (TGA) для определения содержания серы в композитной матрице GPC@S; анализатор аккумуляторов Neware для исследования электрохимических характеристик.

Объектом исследования

Графеноподобный углеродный материал (GPC), синтезированный из рисовой шелухи, композит GPC/NiO, катод GPC@S и литий-серные ячейки

Предметом исследования

Предметом исследования являются емкость, производительность, потенциал разряда/заряда, зародышеобразование продуктов, полисульфидная адсорбционная способность композита, окислительно-восстановительный потенциал литий-серных ячеек с катодом GPC@S и модифицированными сепараторами.

Основные положения выносимые на защиту

1. Графеноподобный пористый углеродный материал (GPC), полученный из биомассы рисовой шелухи, термохимически активированной KOH при 800°C, имеет среднюю удельную поверхность 2·105 м²/г, что является высокоэффективным носителем серы. Содержание серы, введенной в структуру GPC методом диффузии в расплаве, составляет 60 мас.%.
2. Наночастицы NiO, синтезированные на поверхности GPC при 400°C в соотношении GPC:$Ni(NO_3)_2$ = 80:20, увеличивают удельную поверхность композита с 2105 м²/г до 2432 м²/г, что улучшает химическое взаимодействие с LiPS. Использование композита GPC-NiO-20 в качестве сепаратора эффективно подавляет челночный эффект полисульфидов лития, что подтверждено следующими методами: изменением цвета раствора Li_2S_6 в течение 5 минут, образованием политионатов, высокой нуклеационной емкостью Li_2S (129,2 мА·ч/г) и сниженным сопротивлением переносу заряда (Rct = 54 Ом, электронная спектроскопия).
3. Ячейка, модифицированная катодом GPC@S и модифицированным сепаратором GPC-NiO-20, показала начальную разрядную емкость 1498 мА·ч/г (0,2 C) и сохранила 928 мА·ч/г после 60 циклов, с кулоновской эффективностью около 98%. При высокой токовой нагрузке (1 C) ячейка работала с начальной емкостью 1142 мА·ч/г и сохранила 629 мА·ч/г после 200 циклов. Потеря емкости за цикл составляет 0,091%, а срок службы составляет 400 циклов.

Основные результаты исследования

1. Графеноподобный пористый углерод (GPC) с высокой удельной площадью поверхности был эффективно синтезирован из биологических отходов рисовой шелухи с помощью процессов карбонизации и термохимической активации.
2. Методом BET-BJH установлено, что большинство пор на поверхности GPC имеют развитую структуру в диапазоне 1–4 нм.
3. Степень графитизации активированного GPC оценена примерно в 29,13%. Измеренная средняя удельная площадь поверхности GPC составила 2105 м²/г.
4. Графеноподобный пористый углерод (GPC) впервые использован для изготовления серного катода методом диффузии расплава.
5. Синтезированы композиты GPC, модифицированные наночастицами NiO с различным составом и соотношением GPC к $Ni(NO_3)_2$, которые продемонстрировали свою эффективность в качестве модификаторов сепараторов.
6. Установлено, что включение наночастиц NiO в структуру GPC значительно увеличивает удельную площадь поверхности композита, достигая 2432 м²/г.
7. Показано, что катод GPC@S и модифицированный сепаратор GPC-NiO-20 ускоряют окислительно-восстановительные реакции полисульфидов лития и снижают эффект челнока. В частности, элемент GPC@S/GPC-NiO-20 продемонстрировал высокую начальную разрядную емкость (1519 мАч/г при 0,2 C), длительную циклическую стабильность (потеря емкости 0,091% при 1 C за 400 циклов) и высокую плотность тока (568 мАч/г при 2 C).
8. Впервые разработана принципиальная технологическая схема получения композиционных материалов для изготовления литий-серного аккумулятора с катодом GPC@S и модифицированным сепаратором GPC-NiO-20.

Обоснование новизны и значимости полученных результатов.

В данной работе представлена первая успешная разработка композитов на основе пористого углерода (GPC), декорированных серой и NiO, для использования в качестве катодных и сепараторных материалов в литий-серных аккумуляторах. Синтез GPC из биомассы рисовой шелухи путем карбонизации и термохимической активации — это новый, экологически чистый подход, который значительно улучшает электрохимические характеристики литий-серных аккумуляторов. В этом методе используется большая площадь поверхности и мезопористость GPC для эффективного удержания серы, что приводит к улучшению характеристик серного катода.
Кроме того, в работе предлагается использовать композиты GPC-NiO в качестве модификаторов сепараторов в литий-серных аккумуляторах — новая концепция, которая помогает уменьшить челночный эффект полисульфидов лития. Композитный сепаратор с наночастицами GPC NiO может эффективно взаимодействовать с продуктами окислительно-восстановительных реакций полисульфидов лития и катализировать их, что приводит к улучшению циклической стабильности и электрохимических характеристик аккумуляторов. Среди композитов GPC@S/GPC-NiO, разработанных в данном исследовании, элемент GPC@S/GPC-NiO-20% с оптимизированным

составом продемонстрировал превосходные характеристики долговременного циклирования, отличную разрядную емкость и скоростные характеристики. Сочетание серных катодов на основе GPC и модифицированных сепараторов GPC-NiO представляет собой инновационный подход к улучшению характеристик аккумуляторов.

Значимость данного исследования заключается не только в инновационности новых материалов и методов, но и в экологической эффективности использования отходов биомассы (рисовой шелухи) в качестве ресурса для современных материалов для аккумуляторов. Результаты способствуют разработке высокопроизводительных, экологически чистых решений для хранения энергии и предлагают один из наиболее эффективных методов разработки технологий литий-серных аккумуляторов.

Теоретическая значимость

Теоретическая значимость данного исследования заключается в разработке нового подхода к улучшению характеристик литий-серных аккумуляторов путем использования, полученного из биомассы графеноподобного пористого углерода (GPC) в качестве матрицы, содержащей серу, и GPC, декорированного NiO, в качестве модификатора сепаратора. Эта работа дает представление о том, как такие материалы, как композиты на основе серы и графена и оксида металла, могут улучшить электрохимические характеристики, решая такие ключевые проблемы, как эффект челнока и снижение объемного расширения в литий-серных аккумуляторах. Кроме того, исследование вносит вклад в теоретическую основу использования отходов биомассы в качестве устойчивого источника высокопроизводительных аккумуляторных материалов, предлагая новое направление для проектирования эффективных систем хранения энергии.

Практическое значение

Практическая значимость данного исследования заключается в разработке стабильного и эффективного модификатора серного носителя и сепаратора для литий-серных аккумуляторов, который улучшает их электрохимические характеристики, стабильность циклирования и номинальную емкость. Использование графеноподобного пористого углерода (GPC), полученного из биомассы, представляет собой экономически эффективную и экологически чистую альтернативу традиционным материалам, что делает его перспективным подходом для будущих высокопроизводительных и экологически чистых систем хранения энергии.

Прохождение рецензирования работы:

Основные выводы и результаты диссертации были представлены и устно обсуждены на следующих международных и республиканских конференциях:

«10-я Международная конференция по наноматериалам и современным системам хранения энергии (INESS– 2023)». С 17 по 21 июля 2023 года в Университете Муглы, Акияка, Турция. Конференция была проведена совместно с mESC-IS 2023.

Международная научно-техническая конференция “Современные электрохимические технологии и оборудование – 2023” (МЕТЕ–2023), с 15 по 19 мая, 2023 г.Минск, Белоруссия

«11-я Международная конференция по наноматериалам и современным системам хранения энергии (INESS– 2024)». 7–9 августа 2024 года | Назарбаев Университет, Астана, Казахстан

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам (проекты)

Диссертационная работа выполнена в рамках проекта Национальной лаборатории по исследовательскому проекту Астанинского центра энергетики и новых материалов, код ОПФЭ2021001: «Новые материалы и устройства оборонного и аэрокосмического назначения», 008: «Прикладные научные исследования в области космического сервиса и информационной безопасности», реализуемого в рамках бюджетной программы 102, подпрограммы «Проведение научных исследований в рамках программного финансирования из республиканского бюджета» 2021-2023г.

Личный вклад автора в научно-исследовательскую работу:

Подготовка и анализ литературных данных по теме диссертации, синтез катода GPC@S, проведение экспериментов по синтезу GPC, декорированного NiO, сбор ячеек, обобщение и анализ результатов.

Публикации:

1. Фаил Султанов, Назерке Жумашева, Акмарал Дангалиева, Ажар Жайсанова, Нуржан Байкалов, Батухан Татыкаев, Мухтар Елеуов, Жумабай Бакенов, Алмагуль Ментбаева, «Повышение производительности литий-серных аккумуляторов с помощью композитов из пористого углерода, подобного биомассе, и наночастиц NiO» - Журнал «Источники питания» - 2024 - проведение экспериментов, написание оригинальной статьи

2. Жумашева Н., Турсынбек М., Султанов Ф., Ментбаева А., Кудреева Л., Ж. Бакенов «Пористый графеноподобный углеродный композит на основе рисовой шелухи с наночастицами оксида никеля для литий-серных аккумуляторов» Известия НАН-РК-2024№4- проведение экспериментов, написание оригинальной статьи

Структура и объем работы. Диссертация состоит из списка определений и обозначений, введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения полученных результатов, заключения и списка использованной литературы. Текст работы напечатан на 122 страницах и включает библиографию, состоящую из 165 литературных источников, 14 таблиц и 30 рисунков.