«6D072000 – Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алуға арналған диссертацияның

АННОТАЦИЯСЫ

Жумашева Назерке Жанатқызы

«Жақсартылған энергия сыйымдылығы бар литий-күкіртті аккумуляторларға арналған жаңа композициялық материалдар»

Жұмыстың жалпы сипаттамасы

Диссертация жұмысы биомассадан алынған графен тәрізді көміртекті материалдың синтезі және оны катод үшін күкіртті орналастыру агенті ретінде пайдалану, сондай-ақ сепараторды модификациялау үшін GPC-NiO композиттерін синтездеу,олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу мен GPC@S катодын және GPC-NiO композиттік модификацияланған сепараторды Li-S аккумуляторлары үшін қолдану және аккумулятордың тиімді электрохимиялық сипаттамаларын,өнімділігін зерттеуді қамтиды. Жоғары беттік ауданы бар графен тәрізді кеуекті көміртегі (GPC) сатылы карбонизация және термохимиялық белсендіру арқылы арзан және мол күріш қабығы қалдықтарынан оңтайлы синтезделді. Синтезделген графен тәрізді кеуекті көміртегіне күкіртті орналастыру үшін балқыма-диффузия әдісі пайдаланылды. GPC-NiO негізіндегі композиттер әртүрлі GPC және $Ni(NO_3)_2$ арақатынастарымен синтезделіп, тиімді құрамы анықталды. Зерттеу нәтижесінде GPC@S катодынан және GPC-NiO-20 модификацияланған сепараторынан тұратын ұяшықтың литий полисульфидінің (LiPS) тотығу-тотықсыздану реакцияларын жылдамдататыны көрсететіліп және шаттл әсерін басатынын көрсетті. Дайындалған графен тәрізді кеуекті көміртегі (GPC) айтарлықтай меншікті бетінің ауданы мен айқын мезокеуектілігінің арқасында күкірт ұстап тұрушы матрица ретінде жоғары тиімділік танытты. Сонымен қатар технологиялық есептеулері жасалып, жобаланды.

Жұмыстың өзектілігі

Литий-күкіртті батареялар жоғары теориялық энергия сыйымдылығы (1675 мАсағ $г^{-1}$) және теориялық энергия тығыздығына (2600 Вт сағ $кг^{-1}$) байланысты перспективті энергия сақтау жүйесі ретінде бағаланады. Дегенмен, олардың практикалық қолданылуын шектейтін кейбір кемшіліктер бар, олар күкірттің төмен электр өткізгіштігі (5×10^{-30} С/см) және оның тотықсыздану өнімдерінен туындайтын литий полисульфидтердің электролитте еруі әсерінен болатын шаттл эффектісі. Еріген полисульфидтердің кейіннен анод жағына диффузиясы, күкірт тотықсыздану кезінде түзілетін өнімдерінің тығыздығының айырмашылығынан туындайтын (күкірт 1,66 г $см^{-3}$ және Li_2S 2,03 г $см^{-3}$) көлемінің кеңеюі, бұлардың барлығы жанама реакцияларды, белсенді заттың қайтымсыз жоғалуын және анодтың деградациясын тудырады, нәтижесінде ұяшық сыйымдылығының тұрақтылығы тез төмендейді. Бұл зерттеудің өзектілігі литий-күкіртті аккумуляторларда кездесетін шаттл эффектісі мен көлемдік өзгерістер сияқты негізгі мәселелерді шешуге бағытталған. Биоқалдықтарды, әсіресе күріш

қауызын, графен тәрізді кеуекті көміртек өндіруде қолдану – ғылыми, экологиялық және экономикалық тұрғыдан тиімді әдіс. Алынған GPC@S катоды мен GPC-NiO-20 сепараторы шаттл эффектісін азайтып, аккумулятордың электрохимиялық өнімділігін арттырады. Алайда, NiO-ның төмен электр өткізгіштігі оның көміртекті материалдармен композиттерін жасауды қажет етеді.

Зерттеу жұмысының мақсаты:

Литий күкіртті аккумуляторлар үшін қалдық биомасса күріш қауызынан тұратын тиімді графен тәрізді көміртекті күкірт орналастырушы катод материалын және графен тәрізді көміртек пен никель оксидінен тұратын сепараторды модификациялауға арналған композитті материалдар синтездеу

Зерттеу мақсаттарына жету үшін қойылған міндеттер:

1.Био қалдық болып есептелетін күріш қауызынан графен тәрізді көміртек- GPC материалын синтездеу және оның қасиеттерін сипаттау.

2.Li-S аккумуляторлары үшін күріш қауызынан синтезделген графен тәрізді көміртектен және күкірттен тұратын GPC@S катодын дайындау және сипаттау.

3.Сепараторды модификациялау агенті ретінде графен тәрізді көміртектен және никель оксидінен тұратын GPC/NiO композитін синтездеу және сипаттау.

4.GPC@S катоды және GPC-NiO модификацияланған сепараторынан тұратын литий күкіртті аккумулятордың электрохимиялық көрсеткіштерін зерттеу.

5. GPC@S катоды және GPC-NiO-20 модификацияланған сепараторынан тұратын литий күкіртті аккумулятор жасаудың технологиялық сызба-нұсқасын, есептеулерін ұсыну.

Зерттеу әдістері

Энергия-дисперсиялық спектроскопиямен (EDS) жабдықталған сканерлеуші электронды микроскоп (SEM), трансмиссиялық электронды микроскопия (TEM), раман спектроскопия, XRD рентгендік дифракциялық әдісі,рентгендік фотоэлектрондық спектроскопияны (XPS)термогравиметриялық талдау (TGA) , циклді вольтамперометрия (CV), электрхимиялық импеданстық спектроскопия (EIS), хроноамперометрия (CA)

Зерттеу нысаны

Күріш қауызынан синтезделген графен тәрізді көміртек- GPC материалы, GPC/NiO композиті, GPC@S катоды, және GPC@S катоды мен модификацияланған сепараторлары бар литий күкіртті ұяшықтары

Зерттеу пәні

Зерттеу пәні GPC@S катоды мен модификацияланған сепараторлары бар литий күкірт ұяшықтарының сыйымдылығы, өнімділігі, разрядталу/зарядталу потенциалы, өнімдер түзілуінің нуклеациясы, композиттің полисульфидтерді адсорбциялау қабілеті, тотығу-тотықсыздану потенциалы

Қорғауға шығарылған негізгі қағидаттар

1.Күріш қауызы биомассасынан синтезделген графен тәрізді кеуекті көміртек материал жоғары беттік ауданы (2143.5 м²/г), кеуек

көлеміне(1.02 $см^3/г$) (микро,мезо, макрокеуектер) және 29.13 % графиттену дәрежесіне байланысты күкіртті кеуектерге жүктеуге хост материал ретінде тиімділік көрсетеді. Күріш қауызы биомассасынан синтезделген графен тәрізді кеуекті көміртек материалы жоғары меншікті беткі аумағы, үлкен кеуек көлемі және жақсы дамыған микро- және мезокеуекті құрылымы арқасында литий-күкірт аккумуляторларының катодтарын түзу үшін күкіртті тиімді түрде иммобилизациялайды.

2.GPC-ге никель оксидін NiO енгізу LiS ұяшықтағы активті материал полисульфидтердің тотығу және тотықсыздану жылдамдығын арттырып, каталиткалық әсер етеді. Сондай-ақ GPC полисульфидтердің еруіне физикалық барьер көрсетсе, никель оксиді полярлы қасиетіне байланысты химиялық барьер рөлін атқарады. Графен тәрізді кеуекті көміртек бетінде синтезделген никель (II) оксиді нанобөлшектері литий полисульфидтерінің тотығу және тотықсыздану жылдамдығын каталитикалық әсері арқылы арттырады.

3. GPC@S катоды және GPC-NiO-20 модификацияланған сепараторымен түрленген ұяшық, GPC@S катоды модификацияланбаған сепараторы бар ұяшыққа қарағанда жоғары бастапқы сыйымдылық (0,2C-де GPC-NiO-20 сепараторы үшін1519 мА·сағ/г, модификацияланбаған сепараторы бар ұяшық үшін 1190 мА·сағ/г бастапқы сыйымдылық)пен цикл бойынша тұрақтылықты(100 циклден кейін GPC-NiO-20 сепараторы үшін 870 мА·сағ/г, модификацияланбаған сепараторы бар ұяшық үшін 589 мА·сағ/г) жақсартады.

Зерттеудің негізгі нәтижелері

1.Жоғары меншікті беткі ауданы бар графентәрізді кеуекті көміртек (GPC) күріш қауызының биологиялық қалдықтарынан карбонизация және термохимиялық белсендіру процестері арқылы тиімді синтезделді.

2.GPC беті диаметрі 15-тен 30 мкм-ге дейінгі тесіктері бар жақсы дамыған макрокеуекті құрылымға ие екені анықталды.

3.Белсендірілген GPC-дегі графиттену деңгейі шамамен 29,13% деп есептелді. GPC-нің өлшенген меншікті беткі ауданы 2143,5 $м^2/г$, ал жалпы кеуек көлемі 1,020 $см^3/г$ құрады.

4.Алғаш рет балқыманы диффузиялау әдісі арқылы күкірт катодын жасау үшін графентәрізді кеуекті көміртек (GPC) қолданылды.

5.Әртүрлі құрамы мен GPC-нің $Ni(NO_3)_2$-ге қатынасы бар NiO нанобөлшектерімен модификацияланған GPC композиттері синтезделіп, олар сепаратор модификаторы ретінде тиімді екенін көрсетті.

6.NiO нанобөлшектерін GPC құрылымына қосу арқылы композиттің меншікті беткі ауданы едәуір ұлғайып, 2476,6 $м^2/г$-ге жеткені анықталды.

7.GPC@S катоды және GPC-NiO-20 модификацияланған сепараторы бар элемент литий полисульфидтерінің тотығу-тотықсыздану реакцияларын жеделдететіні және шаттл-эффектті төмендететіні көрсетілді. Атап айтқанда, GPC@S/GPC-NiO-20 элементі жоғары бастапқы разрядтық сыйымдылықты (0,2 С кезінде 1519 мА·сағ/г), ұзақ циклдік тұрақтылықты (400 цикл ішінде 1

С кезінде сыйымдылықтың 0,091% төмендеуі) және жоғары ток қарқындылығындағы өнімділікті (2 С кезінде 568 мА·сағ/г) көрсетті.

8.Алғаш рет GPC@S катоды мен GPC-NiO-20 модификацияланған сепараторы бар литий-күкірт аккумуляторын жасауға арналған композициялық материалдарды өндірудің принциптік технологиялық сызбасы әзірленді.

Алынған нәтижелердің жаңалығы мен маңыздылығын негіздеу

Бұл жұмыс литий-күкіртті аккумуляторларда катодтық және сепараторлық материалдар ретінде пайдалану үшін күкірт пен NiO безендірілген графен тәрізді кеуекті көміртекті (GPC) композиттерінің алғашқы сәтті дамытуын ұсынады. Карбонизация және термохимиялық белсендіру арқылы күріш қауызы биомассасынан GPC синтезі литий-күкіртті аккумуляторларда электрохимиялық өнімділігін айтарлықтай арттыратын жаңа, экологиялық таза тәсіл болып табылады. Бұл әдіс күкіртті тиімді орналастыру үшін GPC бетінің жоғары ауданы мен мезокеуектілігін пайдаланады, нәтижесінде күкірт катодының жұмысын жақсартады.Сонымен қатар, жұмыс GPC-NiO композиттерін литий-күкіртті аккумуляторларда сепаратор модификаторлары ретінде пайдалануды ұсынады, бұл литий полисульфидтерінің шаттл әсерін азайтуға көмектесетін жаңа тұжырымдама. Бұл зерттеудің маңыздылығы тек жаңа материалдар мен әдістердің жаңашылдығында ғана емес, сонымен қатар биомасса қалдықтарын (күріш қабығы) озық аккумуляторлық материалдардың ресурсы ретінде пайдаланудың экологиялық тиімділігінде. Нәтижелер өнімділігі жоғары, экологиялық таза энергия сақтау шешімдерін әзірлеуге ықпал етеді және литий-күкіртті аккумуляторлар технологияларын дамытуда тиімді әдістердің бірін ұсынады.

Теориялық маңыздылығы

Бұл зерттеудің теориялық маңыздылығы күкірт орналастырушы матрица ретінде биомассадан алынған графен тәрізді кеуекті көміртекті (GPC) және сепаратор модификаторы ретінде NiO безендірілген GPC пайдалану арқылы литий-күкіртті батареялардың жұмысын жақсартудың жаңа тәсілін әзірлеуде жатыр. Бұл жұмыс күкіртті графен тәрізді материалдар және металл оксиді композиттерін қолдана отырып литий күкіртті аккумуляторда болатын шаттл эффектісі және көлемдік ұлғаюды азайту сияқты негізгі мәселелерді шешу арқылы электрохимиялық өнімділікті қалай жақсарта алатынын түсінуге мүмкіндік береді. Сонымен қатар, зерттеу тиімді энергия сақтау жүйелерін жобалаудың жаңа бағытын ұсына отырып, биомасса қалдықтарын жоғары өнімді батарея материалдарының тұрақты көзі ретінде пайдаланудың теориялық негізіне ықпал етеді.

Практикалық маңыздылығы

Бұл зерттеудің практикалық маңыздылығы литий-күкіртті аккумуляторлар үшін олардың электрохимиялық өнімділігін, айналу тұрақтылығын және жылдамдық қабілетін арттыратын тұрақты және тиімді күкірт хостын және сепаратор модификаторын әзірлеуде жатыр. Биомассадан

алынған графен тәрізді кеуекті көміртекті (GPC) пайдалану кәдімгі материалдарға үнемді және экологиялық таза балама ұсынады, бұл оны жоғары өнімді, экологиялық таза энергия сақтау жүйелерінің болашағы үшін перспективалы тәсіл етеді.

Ғылымды дамыту бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға (жобаларға) сәйкестігі

Жоба коды: OPFE2021001 «Қорғаныс және аэроғарыштық қолданбаларға арналған жаңа материалдар мен құрылғылар», 2021-2023, NLA Астана, энергетика және жаңа материалдар туралы ғылым орталығы зерттеу жобасы

Зерттеу авторының жеке үлесі диссертация тақырыбы бойынша әдеби деректерді дайындау және талдау, GPC@S катодын синтездеу, NiO безендірілген GPC синтездеу бойынша тәжірбиелер жүргізу, ұяшық жинау, нәтижелерді жинақтау және талдау

Жұмыстың сыннан өтуі

Диссертацияның негізгі тұжырымдары мен нәтижелері төмендегі Халықаралық және республикалық конференцияда ауызша баяндалды және талқыланды:

mESC-IS 2023-пен бірлескен10-шы Халықаралық конференция (INESS–2023)». 2023 жыл, 17–21 шілде, Түркия, Акияка қаласындағы Мугла университеті.

METE–2023 халықаралық ғылыми-техникалық конференциясы, 2023 жыл, 15–19 мамыр, Минск қаласы, Беларусь Республикасы.

11-ші Халықаралық конференция (INESS–2024)». 2024 жыл, 7–9 тамыз | Назарбаев университеті, Астана, Қазақстан

Докторанттың әрбір жарияланымды дайындауға қосқан үлесінің сипаттамасы

1. Fail Sultanov, Nazerke Zhumasheva, Akmaral Dangaliyeva, Azhar Zhaisanova, Nurzhan Baikalov, Batukhan Tatykayev, Mukhtar Yeleuov, Zhumabay Bakenov, Almagul Mentbayeva, “Enhancing lithium-sulfur battery performance with biomass-derived graphene-like porous carbon and NiO nanoparticles composites”-Journal of Power Sources-2024-тәжірбие жүргізу,мақала түпнұсқасын жазу

2. Н. Жумашева.,М. Турсынбек, Ф. Султанов, А. Ментбаева, Л. Кудреева, Ж. Бакенов “Литий-күкіртті аккумуляторларға арналған никель оксидінің нанобөлшектері бар күріш қауызына негізделген кеуекті графен тәрізді көміртекті композит” Известия НАН-РК-2024№4- тәжірбие жүргізу,мақала түпнұсқасын жазу

Диссертацияның көлемі мен құрылымы

Диссертация кіріспеден, 4 бөлімнен, қорытындылардан және 101 беттен тұрады, 25 сурет, 10 кесте және 142 библиографиялық сілтемелерді қамтиды.