АННОТАЦИЯ

диссертационной работы на тему

«ЭЛЕКТРОДНЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ»

представленной на соискание степени доктора философии (PhD)

по специальности

8D07110 – «Материаловедение и технология новых материалов»

НҰРБОЛАТ ШЫРЫН ТАҢЫРБЕРГЕНҚЫЗЫ

Общая характеристика работы

Диссертационная работа посвящена экспериментальному получению композитов углеродных материалов и оксидов металлов для разработки электродов электрохимического хранения энергии, а также исследованию морфологии и электрических свойств электродов на основе синтезированного и восстановленного оксида кобальта и композита, состоящего из синтезированного активированного угля и оксида кобальта.

Актуальность исследования

Для того, чтобы увеличить емкость суперконденсаторов, гибридные электроды часто создают с использованием углеродных материалов (активированный уголь, углеродные нанотрубки, графен и др.), которые обеспечивают высокую удельную поверхность, и наночастиц оксидов переходных металлов, которые проявляют эффект псевдоемкости.

Наряду с другими оксидами переходных металлов применение оксида кобальта при изготовлении электродов для конденсаторов является распространенной практикой и перспективным маршрутом для достижения высокой емкости из-за широкого набора окислительно-восстановительных реакций, высокой теоретической емкости, низкой стоимости и наличия электропроводимости.

Однако, насколько нам известно, крайне мало сообщений о применении металлических наночастиц, покрытых тонким слоем оксида, выращенного при анодном окислении в процессе электрохимических измерений, для получения высокой емкости. В то же время такой подход имеет ряд преимуществ: массив металлических наночастиц и малая толщина тонкого оксида обеспечивает низкое последовательное сопротивление электрода, малая толщина оксида-гидроксида способствуют быстрой кинетике и широкому спектру фарадеевских реакций. Поэтому в этой работе представлены исследования по созданию гибридного конденсатора из металлического кобальта, полученное восстановлением в атмосфере водорода из оксида кобальта.

Различные методы, такие как разработка нульмерных, одномерных, двумерных и трехмерных наноструктур, были внедрены для синтеза электродов аккумуляторного типа на основе Co_3O_4 с высокой удельной емкостью и высокой массовой нагрузкой. Однако эти электроды имеют относительно низкую электронную проводимость и большие изменения объема. Для достижения высоких псевдоемкостных характеристик электродов

из Co_3O_4 необходимо использовать наночастицы или тонкие пленки оксида, обладающие большой удельной поверхностью и обладающие псевдоемкостными свойствами. Поэтому в данной работе синтезированы частицы оксида кобальта различными методами, такими как пиролиз аэрозоля из ацетата кобальта и метод химического осаждения для получения электродов с высокой удельной емкостью.

Анализируя показатели производительности последних работ исследователей, стало ясно что загрузка не менее 10 мг/см^2 очень важна для прогнозирования характеристик коммерческих электродов электрохимических конденсаторов. Необходимо, чтобы активный слой электродов имел толщину не менее 100 мкм и нагрузку не менее 10 мг/см^2. Столь высокой нагрузки трудно достичь с помощью гидротермального метода или электроосаждения, хотя эти методы обеспечивают хороший электрический и механический контакт с проводящей подложкой. Объемная удельная емкость при производстве суперконденсаторов также очень важна; высокопористые материалы и аэрогели этому условию не удовлетворяют. Наши результаты по формированию электродов с использованием порошка активного материала и подходящего связующего полимера, таких как PVDF, P TFE, подходит для достижения высокой нагрузки. Этот метод практически важен из-за возможности масштабирования, поэтому он интенсивно развивается.

Исследования, которые потенциально могут обеспечить дополнительные преимущества в затратах и производительности при разработке суперконденсаторов, весьма актуальны. Симметричные конструкции конденсаторов, в которых оба электрода изготовлены из одного и того же материала и имеют одинаковую массу и площадь, имеют упрощенный производственный процесс и требуют более простых производственных процессов по сравнению с асимметричными системами. Таким образом, симметричные конструкции конденсаторов привлекательны с точки зрения эффективности при массовом производстве. Однако емкость симметричных конденсаторов, изготовленных из активированного угля (AC), который является наиболее распространенным материалом для суперконденсаторов, не может быть оптимизирована. Это происходит потому, что потенциалы анодного и катодного электродов конденсатора переменного тока не симметричны. Поэтому исследование, представленное в диссертации, по созданию суперконденсатора с симметричными электродами на основе композита из наночастиц кобальта и синтетического активированного угля Co @AC являетя актуальной работой.

Объекты исследования – углеродные материалы, наночастицы Co_3O_4, нанонити Ag, электроды для конденсаторов из Co_3O_4 и восстановленного Co_3O_4 и композита Co@AC.

Предмет исследования. Развитие методов получения композита на основе наночастиц кобальта и синтетического активированного угля Co@AC и изучение их структуры, электрохимических свойств.

Целью диссертационного исследования является исследование экспериментальных методов синтеза материалов для создания электродов суперконденсаторов, изготовление опытных образцов электрохимических конденсаторов.

Для реализации указанной цели были выполнены следующие **задачи:**

- Отработать методы получения нанопорошков оксида кобальта для изготовления электродов суперконденсаторов.
- Разработать метод синтеза активированного угля с наночастицами кобальта с заданными характеристиками.
- Исследовать характеристики полученных материалов и разработать методы достижения высоких электрохимических параметров электродов.
- Изучить влияние различных технологических обработок на их электрохимические свойства.

Методы исследования: Сканирующая (СЭМ) и просвечивающая (ПЭМ) электронная микроскопия, Рентгеновская дифракция (XRD), Рамановская спектроскопия, Спектроскопия электрохимического импеданса (EIS), Циклическая вольтамперометрия (CV), Метод гальваностатического заряда-разряда (GCD), Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS), БЭТ метод (метод адсорбции/десорбции газа), Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX).

Научная новизна исследования:

Новизна и оригинальность диссертационной работы заключаются в том, что в ней впервые:

- Изучены электрохимическая активность и удельная емкость наночастиц Co_3O_4 до и после восстановительной обработки материала, достигнуто значительное улучшение электрохимических параметров.
- Исследованы режимы восстановительного отжига на формирование тонкого электрохимически активного слоя, ответственного за эффект увеличения удельной емкости электродов из наночастиц Co_3O_4.
- Изучены особенности трансформации структуры нанокристаллов Co_3O_4 в фазу CoO при восстановительной обработке, и обратный переход от структуры CoO к структуре Co_3O_4 в процессе окисления.
- Изучен способ создания суперконденсатора с симметричными электродами на основе композита из наночастиц кобальта и синтетического активированного угля Co@AC.

Основные положения (доказанные научные гипотезы и другие выводы, являющиеся новыми знаниями), выносимые на защиту:

1. Увеличение емкости электрода из Co_3O_4 достигается восстановительной обработкой порошков Co_3O_4 в водородной атмосфере при температурах не выше 300 ^oC в течение не более 1 часа с последующим мягким окислением.

2. Восстановительная обработка изготовленных электродов из наночастиц Co_3O_4 позволяет увеличить удельную емкость электродов более чем в четыре

раза, не разрушая его структуру, при этом переход Co^{2+}/Co^{3+} вносит существенный вклад в токовый отклик.

3. Активация поверхности наночастиц Co_3O_4 и усиление электрохимической активности электродов достигается из за рекристаллизации, где трансформация структуры нанокристаллов Co_3O_4 в фазу CoO и увеличение концентрации состояний Co^{2+} инициируется восстановительной обработкой, а обратный переход происходит в процессе in situ окисления.

4. Формирование композита на основе частиц кобальта и синтетического активированного угля (Co@AC) для симметричного конденсатора позволяет за счет фарадеевских реакций увеличить емкость положительного электрода более чем в ~3 раза при неизменной емкости отрицательного электрода.

Научно – практическая значимость исследования

Научно-практическая значимость данного исследования заключается в разработке новых подходов к созданию композитных материалов на основе углеродных структур и оксидов металлов, которые обеспечивают значительное улучшение параметров электрохимических конденсаторов. Использование активированного угля и наночастиц кобальта позволяет повысить удельную емкость электродов благодаря синергетическому взаимодействию материалов, что способствует увеличению обратимой емкости и улучшению стабильности при циклическом заряде-разряде. Это особенно важно для современных суперконденсаторов, предназначенных для применения в устройствах хранения и преобразования энергии, где требуется высокая плотность энергии, долговечность и устойчивость к электромеханическим нагрузкам. Синтез и структурная модификация композитов на основе наночастиц Co_3O_4 позволили добиться улучшения их электрохимических свойств за счет формирования тонкого активного слоя, обладающего низким сопротивлением и способного поддерживать высокую скорость окислительно-восстановительных реакций. Создание электродов с симметричной конструкцией, оптимизированной для получения высокой емкости, обеспечивает упрощение производственных процессов и способствует снижению их стоимости, что делает разработанные решения перспективными для промышленного производства энергоаккумулирующих устройств. Результаты работы имеют важное значение для повышения эффективности и экономической доступности систем хранения энергии, удовлетворяя потребности как научных, так и прикладных задач.

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам.

Работа выполнялась в рамках проектов Грантового финансирования AP09058501 «Разработка технологических основ создания наноструктурированных материалов, перспективных для хранения энергии и фотоэлектрохимических устройств» 2021-2023 гг., AP09259253 «Разработка углеродных композиций для электрохимических устройств аккумуляции и хранения энергии» 2021-2023 гг.

Личный вклад автора

Постановка цели и задач диссертационной работы осуществлялась совместно с научным руководителем д.ф.-м.н., Абдуллиным Х.А. Все экспериментальные работы по получению композитов Co@AC и нанонитей серебра проводились автором лично. Также автором проведен комплекс экспериментальных измерений по исследованию рентгеноструктурных и электрохимических характеристик. Экспериментальные исследования морфологии поверхности и измерение рамановских спектров синтезированных образцов получены при содействии исследовательской группы сотрудников ННЛОТ КазНУ им. аль-Фараби и Университета Западной Шотландии, факультет инженерии, вычислительной техники и физических наук (г. Пейсли, Великобритания). Все результаты, полученные и изложенные в диссертационной работе, обсуждались с научным руководителем д.ф.-м.н, профессором Абдуллиным Х.А. Автор совместно с научным руководителем участвовала в написании научных статей и апробации результатов исследования на семинарах и конференциях.

Апробация проведенных исследований

По материалам диссертационной работы опубликовано 9 печатных работ, в том числе 3 статьи в международных рецензируемых научных журналах, входящих в Q2 квартили, по данным Journal Citation Reports компании Clarivate Analytics и/или имеющие CiteScore показатель процентиль в базе данных Scopus, 3 статьи в научных изданиях, рекомендуемых КОКСНВО МНВО РК, 3 тезисов и докладов в трудах международных конференции.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа содержит список обозначений и сокращений, введение, основную часть из пяти разделов, заключение, список использованных источников и приложение. Общий объем диссертации составляет 108 страниц машинописного текста, включая 79 рисунков, 3 таблиц , 33 формул и список из 153 использованных источников.