АННОТАЦИЯ

диссертационной работы докторанта PhD
образовательной программы 6D074000 – «Наноматериалы и нанотехнологии»

МАЛТАЙ АНАР БҰРХАТҚЫЗЫ

Создание наноструктурированных композитных материалов для хранения энергии

Общая характеристика работы. Диссертация посвящена получению наноструктурированных лигнинсодержащих углеродных волокон на основе лигнина из древесных отходов и полимера полиакрилонитрила, а также получению активированных углей на основе опилок карагача и сосны и созданию электродов для литий-ионных батарей и суперконденсаторов на основе полученных материалов.

Актуальность темы диссертации. В настоящее время хранение электрической энергии является ключевым вопросом в стратегии устойчивого развития общества, и разработка новых методов производства эффективных устройств хранения электроэнергии, таких как аккумуляторы, батареи и суперконденсаторы, имеет важное значение. В этом направлении использование возобновляемых и доступных промышленных отходов является одним из приоритетных направлений, которое решает две проблемы: проблему утилизации отходов и проблему создания эффективных систем хранения энергии с низкой себестоимостью. Деятельность лесозаготовительных, лесопильных, деревообрабатывающих предприятий приводит к накоплению различных древесных отходов. Следует отметить, что несмотря на существующие способы переработки древесных отходов, из-за ряда технологических ограничений огромная часть отходов остается неиспользованной и в основном сжигается или вывозится на свалку, следовательно, в обоих случаях парниковые газы выбрасываются с одновременным загрязнением окружающей среды.

Лигнин также является крупнотоннажным древесным отходом, который в огромных количествах накапливается на целлюлозных и гидролизных заводах как побочный продукт с низкой стоимостью. На сегодняшний день накопление лигнина в мире составляет около 60 млн т в год, из которых в среднем перерабатывается и используется всего 5 %. Поэтому утилизация лигнина считается одной из актуальных задач. Лигнины являясь недорогим, распространенным биополимером и крупнотоннажным отходом, являются перспективным материалом для переработки с целью получения полимерных волокон. Получение волокон из недорогой и доступной биомассы поможет расширить использование углеродного волокна для создания композитных материалов в различных отраслях, включая транспорт и энергетику. Учитывая высокую прочность, высокую удельную поверхность, малый вес, тепло- и электропроводность углеродных волокон, перспективы их использования в

качестве материалов для хранения энергии высоки. В основном для получения углеродных волокон используется полиакрилонитрил (ПАН), недостатком которого является его дорогая себестоимость. Поэтому в диссертационной работе в качестве замены полимера ПАН для производства углеродных волокон предлагается экономически выгодный и экологически безопасный лигнин, полученный из древесных отходов. Ожидается, что в перспективе лигнин станет альтернативным сырьем, дополняющим коммерческие прекурсоры, таких как ПАН и пек из нефти и угля.

Цель работы. Целью диссертационной работы является разработка способа создания наноструктурированных композитных материалов на основе древесных отходов, предназначенных для накопителей электрической энергии.

Задачи работы. Для достижения поставленной цели были решались следующие задачи:

– оптимизировать условия получения лигнина из опилок карагача, опилок сосны и их смесей органосольвентным методом, а также определить морфологические особенности и характеристики полученных лигнинов с помощью физико-химических методов исследования;

– определить условия формирования наноразмерных волокон на основе лигнина методом электроспиннинга и режимов их карбонизации для получения углеродных нановолокон;

– изготовить электроды для суперконденсаторов и Li-ионных батарей на основе полученных углеродных нановолокон и определить их эксплуатационные и емкостные характеристики;

– оптимизировать условия получения активированного углерода из опилок карагача и сосны для создания высокоэффективных электродов суперконденсаторов и определить их электрические характеристики.

Методы исследования. Для достижения цели и решения поставленных задач были использованы следующие методы исследования: термогравиметрический анализ, электронная сканирующая микроскопия, анализ Брунауэра-Эммета-Теллера, энергодисперсионный анализ, Рамановская спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс, оптическая микроскопия, циклическая вольтамперометрия, электрохимическая импедансная спектроскопия.

Основные положения, выносимые на защиту:

– оптимальным соотношением лигнин/ПАН по массе для получения наноразмерных волокон со средним диаметром 97 нм является соотношение 30:70 из которых при скорости нагрева 5 °С/мин и температуре карбонизации 800 ℃ в течение 60 минут в среде азота, формируются пористые углеродные нановолокна диаметром от 47 нм;

– электроды изготовленные на основе наноразмерных углеродных волокон карбонизованных при температуре 800 ℃, при плотности тока 0,1 А/г обладают начальной удельной емкостью 798 мАч/г и начальной кулоновской эффективностью 69,5 %, наноразмерные углеродные волокна полученные при температурах карбонизации 900 и 1000 ℃, обладают начальной удельной

емкостью 668 мАч/г и 594 мАч/г, и начальной кулоновской эффективностью 52 % и 51 %, соответственно;

– электроды, изготовленные из активированного угля на основе опилок карагача и сосны полученные при температуре карбонизации 700 ℃, при скорости сканирования 5 мВ/с обладают удельной емкостью – 202 Ф/г и 161 Ф/г и обеспечивают плотность энергии 26,0 и 22,1 Вт·ч/кг, соответственно.

Объект исследования – наноструктурированные композитные материалы на основе древесных отходов.

Предмет исследования – нановолокна, полученные из лигнина на основе древесных отходов (опилки карагача, опилки сосны, смесь опилок карагача и сосны) и полимера.

Научная новизна исследования. В работе были получены следующие результаты:

– оптимизированы условия получения лигнина из опилок карагача, сосны и их смеси органосольвентным методом с содержанием большего количества сирингильных (S) звеньев по сравнению с гваяцильными (G), что улучшает термическую переработку лигнина при карбонизации;

– определены оптимальные условия получения композитных наноразмерных волокон на основе лигнина и ПАН электроспиннингом, со средним диаметром 97 нм а также установлены режимы карбонизации получения углеродных нановолокон диаметром от 47 нм;

– разработаны и созданы электроды из углеродных нановолокон, полученных из лигнина на основе смеси опилок карагача, сосны и ПАН, для суперконденсаторов и Li-ионных батарей; определены их эксплуатационные и емкостные характеристики: электрическая удельная емкость УНВ 30/70 при температуре 800 ℃ – 136,4 Ф/г и удельная электрохимическая емкость Li-ионного батарей начальная – 798 мАч/г, стабилизированная емкость при 500 циклах 400 мАч/г;

– выявлены условия получения активированного углерода из древесных отходов, на основе которых созданы высокоэффективные электроды суперконденсаторов с удельной емкостью – 202 Ф/г для карагача и 161 Ф/г для сосны.

Теоретическая значимость диссертационной работы заключается в том, что восполнен пробел в исследовании основных параметров получения недорогих углеродных нановолокон, полученных из смешанных древесных отходов и полимера, а также активированного углерода на основе опилок карагача и опилок сосны в качестве электродных материалов для использования в электрохимических накопителях.

Практическая значимость. С практической точки зрения значимость работы заключается, с одной стороны, в разработке экологически безопасного способа утилизации древесных отходов и лигнина на основе смешанных опилок, а с другой стороны, в разработке способов получения лигнина, углеродных нановолокон и активированных углеродов, которые на практике имеют альтернативу использования в качестве электродов суперконденсаторов и Li-ионных аккумуляторов. Полученные углеродные и

лигниновые нановолокна на основе древесных отходов являются перспективными в качестве электродного материала для систем хранения энергии.

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам. Работа выполнялась в рамках проекта грантового финансирования ИРН AP08856321 «Получение волоконных композитных материалов методом электроспиннинга и создание электродов на их основе для суперконденсаторов» (2020-2022 гг.), ИРН AP14972938 «Разработка и создание электродов для суперконденсаторов на основе наноструктурированных композитных материалов» (2022-2024) (Жас ғалым), финансируемого Комитетом науки МНВО РК.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались **на международных и зарубежных научных конференциях**:

1. Turganbay A.B. (Maltay A.B.), Zhaparova A., Nazhipkyzy M., Lesbayev B.T., Mansurov Z.A. Apllication of diatomite for energy storage devices //X International Symposium The Physics and Chemistry of Carbon and Nanoenergetic Materials, Almaty, 2018. – P. 160-162.

2. Globisz M., Turganbay A. (Maltay A.B.), Nazhipkyzy M., Zhaksilikova A., Mitchell G., Mansurov Z. Lignin based electrospun fibers // XI International Symposium «COMBUSTION and PLASMOCHEMISTRY» November 20-22, 2019, Almaty, Kazakhstan.

3. Turganbay Anar (Maltay A.B.), Nazhipkyzy Meruyert, Lesbayev Bakhytzhan, Geoffrey Robert Mitchell and Naurzbayeva Gulmira Lignin based electrospun fibers // Polymer Science and Composite Materials Conference, Portugal, 26.02.2020-28.02.2020.

4. Тұрғанбай А.Б. (Малтай А.Б.), Нажипкызы М., Лесбаев Б.Т., Жапарова А., Исанбекова А. Получение лигниновых волокон // Международный казахстанско-российский симпозиум «Химическая физика и наноматериалы». – 2021. – С. 4.

5. Turganbay A.B. (Maltay A.B.), Nazhipkyzy M., Sultakhan Sh., Asylkhanova D., IsSanbekova A.T. Fabrication of lignin fibers from wood by electrospinning method // “Combustion and Plasmochemistry. Physics and Chemistry of Carbon and Nano Energy Materials” October 12-13, 2021, Almaty, Kazakhstan. – P. 89.

6. Nazhipkyzy M., Asylkhanova D., Turganbay A. (Maltay A.B.), Kurmanbayeva I., Mansurov Z., Bakenov Zh. Use of vegetable raw materials as electrode materials for Li-ion batteries. XII International Symposium «Combustion and Plasmochemistry. Physics and Chemistry of Material Science». October 12-13, 2021. Almaty, Kazakhstan.

7. Maltay A.B., Nazhipkyzy M., Sultakhan Sh., Askaruly K., Assylkhanova D., Niyazbaeva A.I. Biomass-Derived Porous Carbon Materials for Electrochemical Storage Devices // International Chemistry Conference, June 27-29, 2022.

8. Nazhipkyzy M., Maltay A.B., Sultakhan Sh., Assylkhanova D., Zhaparova A., Issanbekova A.T., Mansurov Z.A. Fabrication of lignin based carbon fibers from wood wastes by electrospinning method // Carbon - 2022.

9. Nazhipkyzy M., Sultakhan Sh., Maltay A.B., Yeleuov M., Assylkhanova D., Apaydın-Varol E., Gamzenur Ozsin. Preparation of Activated Carbon from Pine and Elm Sawdust for Supercapacitor // International Chemistry Conference, June 27-29, 2022.

Личный вклад докторанта в подготовку каждой публикации. Личный вклад автора заключается в постановке и проведении экспериментов, обобщении и интерпретации полученных результатов, написании статей и отчетов. Цель и задачи, планирование экспериментов, обсуждение результатов и основные положения к защите были обсуждены с обоими научными консультантами.

Публикации. Результаты выполненной работы отражены в 3 научных трудах:

1. Турганбай А.Б. (Малтай А.Б.), Лесбаев Б.Т., Нажипкызы М., Джеффри Митчелл Создание наноструктурированных композитных материалов для хранения энергии // Горение и плазмохимия 17 (2019) 158-166.

2. Турганбай А.Б. (Малтай А.Б.), Нажипкызы М., Жапарова А.А., Султахан Ш. Получение лигниновых волокон из опилок методом электроспиннинга // Вестник КазНИТУ. – 2021. – №4. – С. 127-132.

3. Малтай А., Жапарова А., Нажипкызы М. Получение волокон из лигнина методом электроспиннинга. Белая книга по нанотехнологиям, 2022.

3 статьи в базе данных **Scopus**:

1. Nazhipkyzy M., Yeleuov M., Sultakhan Sh.T., Maltay A.B., Zhaparova A.A., Assylkhanova D.D., Nemkayeva R.R. Electrochemical Performance of Chemically Activated Carbons from Sawdust as Supercapacitor Electrodes // Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12, №19. – P.3391. Индексируемый в Scopus, 80 percentile.

2. Nazhipkyzy M., Maltay A., Askaruly K., Assylkhanova D., Seitkazinova A., Mansurov Z. Biomass-Derived Porous Carbon Materials for Li-Ion Battery // Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12, № 20. – P.3710. Индексируемый в Scopus, 80 percentile.

3. Nazhipkyzy M., Assylkhanova D., Maltay A., Dinistanova B., Tureshova G., Issanbekova A., Kudyarova Zh. Use of Vegetable Raw Materials as Electrode Materials for Li-Ion Batteries // Chemical Engineering. – 2022. – Vol. 95. – P. 247-252. Индексируемый в Scopus, 35 percentile.

Патенты:

1. Патент на изобретение №35439 РК. Способ получения лигниновых нановолокон / Тұрғанбай А.Б. (Малтай А.Б.), Нажипқызы М., Лесбаев Б.Т., Сейтказинова А.Р., опубл. 31.12.2021.

2. Патент на полезную модель №7505 РК. Способ изготовления электродов для гибридных суперконденсаторов / Лесбаев Б.Т., Ауелханкызы М., Рахымжан Н.Б., Устаева Г.С., Елеуов М.А., Толынбеков А.Б., Марал Е.М., Малтай А.Б., опубл. 07.10.2022.