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

АННОТАЦИЯСЫ

Жумашева Назерке Жанатқызы

«Литий-күкірт аккумуляторлары үшін энергия сыйымдылығы жоғары жаңа композиттік 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 перпективті энергия сақтау жүйесі ретінде бағаланады. Дегенмен, олардың практикалық қолданылуын шектейтін кейбір кемшіліктер бар, олар күкірттің төмен электр өткізгіштігі (5×10^{-30} 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. Жұмыстың өзектілігі литий-күкіртті аккумуляторларда болатын негізгі мәселелерді шешуде жатыр: литий полисульфидінің шаттл эффектісі

және ұзақ цикл кезінде көлемнің кеңеюі. Биоқалдықтарды белсендірілген көмір мен графен тәрізді материалдарды өндіру үшін пайдаланудың ғылыми, экономикалық және экологиялық маңызы зор. Бұл наноқұрылымдық көміртектер әртүрлі қолданбалар үшін, әсіресе энергияны сақтау саласында үлкен әлеуетке ие. Сонымен қатар, графен тәрізді кеуекті көміртекті өндіру үшін күріш қауызын пайдалану тиімді ұтымды шешім болып есептеледі. Себебі қалдық күріш қауызы төмен биоыдырағыш материал және жоғары термиялық тұрақты. Сондықтан биоқалдықты тиімді қолдану жаңа, экологиялық таза шешім болып табылады. Күріш қабығы қалдықтарын карбонизациялау және термохимиялық белсендіру арқылы жоғары тиімді күкірт катодты көміртекті матрицаны және сепаратор модификаторын әзірлеу арқылы бұл зерттеуде электрохимиялық өнімділікті айтарлықтай арттыра алатын шешімдерді ұсынады. GPC@S катодынан және GPC-NiO-20 модификацияланған сепараторынан тұратын ұяшықтың шаттл әсерін басатынын көрсетті. NiO литий полисульфидтермен күшті химиялық әрекеттесуді қамтамасыз етеді, бұл шаттл әсерін тиімді басады. Дегенмен, NiO жеткіліксіз электр өткізгіштікке ие, бұл зерттеушілерді әртүрлі көміртекті материалдармен оның композиттерін жасау қажеттілігін тудырады.

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)

Құрал-жабдықпен қамтылу.

Потенциостат/гальваностат Bio-Logic SP300 және VSP300, 120 кВ,энергия-дисперсиялық спектроскопиямен (EDS) жабдықталған сканерлеуші электронды микроскоп (SEM) Crossbeam 540, трансмиссиялық электронды микроскопия (TEM) (JEOL JEM - 1400 Plus, 120 кВ) Раман спектроскопиялық зерттеу (LabRAM, Хориба),CuKα сәулеленуін (k = 0,15418 нм) пайдалана отырып, XRD сараптамасы рентгендік дифракциялық жүйеде – SmartLab (Ригаку) жүргізілді. Рентгендік фотоэлектрондық спектроскопияны (XPS, NEXSA, Thermo Scientific) және 1486,6 эВ энергиясы бар монохроматты төмен қуатты Al Ka рентгендік көзін пайдаланып, химиялық байланыстар мен өзара әрекеттесулер зерттелді. Композиттік GPC@S матрицасында күкірт мөлшерін анықтау үшін термогравиметриялық талдау (TGA) пайдаланылды, электрохимиялық көрсеткіштерді зерттеу үшін-Neware аккумулятор анализаторы қолданылды

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 қаблеті, тотығу-тотықсыздану потенциалы

Қорғауға шығарылған негізгі қағидаттар

1.800 °C температурада KOH көмегімен термохимиялық белсендірілген күріш қауызының биомассасынан алынған графенге ұқсас кеуекті көміртек материалы (GPC) орташа мәні 2105 м²/г меншікті беткі ауданға ие, бұл күкірт үшін жоғары тиімді хост. GPC құрылымына балқытылған диффузия әдісі арқылы енгізілген күкірт мөлшері 60 масс.% құрайды.

2.GPC бетінде 400 °C температурада GPC:$Ni(NO_3)_2$ = 80:20 арақатынасында синтезделген NiO нанобөлшектері композиттің меншікті беткі ауданын 2105 м²/г-нан 2432 м²/г дейін арттырады, бұл LiPSs-пен химиялық әрекеттесуді жақсартады. GPC-NiO-20 композитының сепаратор ретінде қолданылуы литий полисульфидтері shuttle-эффектін тиімді басады, бұл келесі әдістермен дәлелденді: Li_2S_6 ерітіндісінің 5 минут ішінде түссізденуі, политионаттардың түзілуі (XPS), жоғары Li_2S нуклеациялық сыйымдылығы (129.2 мА·сағ/г) және заряд тасымалдау кедергісінің төмендеуі (Rct = 54 Ω, EIS).

3.GPC@S катоды және GPC-NiO-20 модификацияланған сепараторымен түрленген ұяшық бастапқыда 1498 мА·сағ/г (0.2 C) разрядтық сыйымдылық көрсетіп, 60 циклдан кейін 928 мА·сағ/г сақтайды, кулон тиімділігі шамамен 98 % құрады. Жоғары ток жүктемесінде (1 C) ұяшық 1142 мА·сағ/г бастапқы сыйымдылықпен жұмыс істеп, 200 циклдан кейін 629 мА·сағ/г сақтайды. Цикл сайын сыйымдылықтың азаюы 0.091 % құрайды, ал 400 цикл бойы тұрақты жұмыс істейді.

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.BET BJH әдісімен GPC бетінде кеуектердің басым бөлігі 1-4 нм аралғында дамыған құрылымға ие екені анықталды.

3.Белсендірілген GPC-дегі графиттену деңгейі шамамен 29,13% деп есептелді. GPC-дің өлшенген орташа меншікті беткі ауданы 2105 м²/г құрады.

4.Алғаш рет балқыманы диффузиялау әдісі арқылы күкірт катодын жасау үшін графен тәрізді 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, 2432 м²/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 C кезінде 1519 мА·сағ/г), ұзақ циклдік тұрақтылықты (400 цикл ішінде 1 C кезінде сыйымдылықтың 0,091% төмендеуі) және жоғары ток қарқындылығындағы өнімділікті (2 C 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. GPC-ді NiO нанобөлшектері бар композитті сепаратор литий полисульфидтерінің тотығу-тотықсыздану реакция өнімдерімен тиімді әрекеттесіп, катализдей алады, нәтижесінде, батареялардың циклдік тұрақтылығын және электрохимиялық өнімділігін жақсартты. Осы зерттеуде әзірленген композиттер GPC@S/GPC-NiO ішінен,құрамы оптимизацияланған GPC@S/GPC-NiO-20 % ұяшығы тамаша ұзақ мерзімді циклдік өнімділікті,

тамаша разряд сыйымдылығы мен жылдамдық мүмкіндігін көрсетті. GPC негізіндегі күкірт катодтары мен GPC-NiO модификацияланған сепараторлардың комбинациясы аккумулятор өнімділігін арттыруда жаңашыл тәсілі болып табылады.

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

Диссертациялық жұмыс келесі жоба аясында жасалды: Ұлттық Лабортория Астана, энергетика және жаңа материалдар туралы ғылым орталығы зерттеу жобасы аясында, коды: OPFE2021001 «Қорғаныс және аэроғарыштық қолданбаларға арналған жаңа материалдар мен құрылғылар», 008 «Ғарыш қызметі және ақпараттық қауіпсіздік саласындағы қолданбалы ғылыми зерттеулер» бюджеттік бағдарламасы бойынша102 кіші бағдарламасы «Ғылыми жүргізу республикалық бюджеттен бағдарламалық-нысаналы қаржыландыру шеңберіндегі зерттеулер», 2021-2023

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:

«Наноматериалдар мен заманауи энергия сақтау жүйелеріне арналған 10-шы Халықаралық конференция (INESS–2023)». 2023 жылғы 17–21 шілде аралығында Түркия, Акияка қаласындағы Мугла университетінде өтті. Конференция mESC-IS 2023-пен бірлесіп өткізілді.

«Заманауи электрохимиялық технологиялар мен жабдықтар – 2023» (METE–2023) халықаралық ғылыми-техникалық конференциясы, 2023 жылғы 15–19 мамыр аралығында Минск қаласында, Беларусь Республикасында өтті.

«Наноматериалдар мен заманауи энергия сақтау жүйелеріне арналған 11-ші Халықаралық конференция (INESS–2024)». 2024 жылғы 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 165 пайдаланылған әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыс 122 беттен тұрады, 30 сурет, 14 кесте және 165 библиографиялық сілтемелерді қамтиды.