6D072300 − «Техникалық физика» білім беру бағдарламасы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін диссертациялық жұмысқа

АҢДАТПА

АСҚАРҰЛЫ ҚЫДЫР

Литий-ионды аккумулятордың аноды ретінде пайдалану үшін кремний диоксиді негізіндегі материалдарды дайындау және зерттеу

Жұмыстың жалпы сипаттамасы

Диссертация литий-ионды батареяларда анод материал ретінде қолдану үшін күріш қауызынан кремний диоксиді негізіндегі материалдарды алуға, сондай-ақ алынған материалды өзгерту арқылы литий-ионды батареялардың аноды ретінде қолдану арқылы зерттеуге арналған.

Күріш қауызынан алынған SiO_2 құрамы, бетінің морфологиясы, термогравиметриялық және рентгендік талдаулар жүргізілді. КҚ-н әр түрлі температурада термиялық өңдеу арқылы SiO_2 массалық шығымы пайызбен анықталды. SiO_2 тазалығын арттыру үшін термиялық өңдеуден бұрын және кейін КҚ химиялық өңдеу арқылы тазарту әдістері зерттелді. Алынған SiO_2 көміртекті матрицаға енгізу арқылы өзгертілді. Алынған материалдар ЛИБ анод материалы ретінде зерттелді. SiO_2 материалының тазалығы батареяның анод ретінде жұмыс істеу тиімділігіне әсері зерттелді. Әр түрлі ток тығыздығында аккумуляторлардың сыйымдылықтары тексерілді.

Жұмыстың өзектілігі

Қазіргі уақытта литий негізіндегі батареялар (Li) нарықта қол жетімді ең маңызды сақтау жүйелері болып табылады. Сонымен қатар, олар әлі де белсенді даму сатысында. Жақында литий-ионды аккумуляторларды (ЛИА) көлік құралдары мен стационарлық құрылғылардың тартқыш жүйелері үшін энергия көзі ретінде пайдалану мақсатында әзірлеуге айтарлықтай зерттеу жұмыстары жүргізілді. Бұл зерттеулер көлік құралдары үшін де, стационарлық жүйелер үшін де үміт күттіретін нәтижелерге әкелді. Қазіргі уақытта сыйымдылығы жоғары литий-ионды батареялар тек прототиптер түрінде қол жетімді. Батареялардың тиімділігі, өнімділігі және салмағы олардың сипаттамасы мен функционалдығына айтарлықтай әсер ететін маңызды факторлар болып табылады. ЛИБ жоғары энергия тығыздығымен ерекшеленеді, энергияны сақтауға арналған ең тартымды құрылғылардың бірі болып табылады және қазіргі қоғамда маңызды рөл атқарады. Ұялы телефондарда, ноутбуктерде, сандық камераларда, сондай-ақ портативті электроникада қолданылады, өйткені шамамен 102 Вт*сағ*кг$^{-1}$ энергияның нақты тығыздығы оның осы нарықтағы негізгі талаптарын қанағаттандыру үшін жеткілікті. Бұл батареялар сондай-ақ электромобильдер мен стационарлық энергия жинау үшін қуат көзі ретінде пайдаланылады, бірақ қазіргі заманғы ЛИБ, электромобильдер мен энергияны үнемдеудің кең спектрінің қажеттіліктерін қанағаттандыра алмайды.

Коммерциялық ЛИБ-ғы анодында жиі қолданылатын графиттің теориялық сыйымдылығы 372 мА*сағ*$г^{-1}$ болғандықтан, бұл болашақ үшін жеткіліксіз.

ЛИБ-ғы графит анодтарының негізгі проблемаларының бірі - бұл шектеулі жылдамдық, әсіресе литизация процесі үшін, яғни толық элементтің заряды және электрод бетіндегі литий металының жабылу қаупі, бұл қысқа тұйықталуға немесе тез тозуына және ұяшықтың тез істен шығып қалуына әкелуі мүмкін. Соңғы жылдары жоғарыда аталған мәселелерді шешуде кремний оксиді негізіндегі анодты материалдарды ЛИБ-да практикалық қолдануға көбірек көңіл бөлінуде, өйткені оның жер қыртысында көп мөлшерде болуы, төмен разряд потенциалының болуы және 1961 мА*сағ*$г^{-1}$ құрайтын жоғары бастапқы қайтымсыз және қайтымды сыйымдылығының болуына байланысты. Сондықтан да, сыйымдылықты арттыру үшін кейбір коммерциялық ЛИБ-да графитпен кремний оксидтері қосылады (әдетте 10% - дан аз).

Ғылыми жұмыстарда SiO_2 негізіндегі анодтар, наноқұрылымды материалдар, жұқа қабықшалар ретінде сипатталған және көміртекті нанобөлшектерді қамтитын көптеген зерттеулер ұсынылды. Ғалымдар сонымен қатар стехиометриялық емес кремний оксидтеріне (SiOx, мұндағы $0 < x < 2$) және кремнийдің оттегіге молярлық қатынасының артуына назар аударды, онда оттегінің аз мөлшері цикл арқылы жоғары өнімділікті қамтамасыз етеді.

Осылайша, ЛИБ үшін жаңа арзан және тиімді анод материалдарды әзірлеу өзекті мәселе болып табылады.

Жұмыстың мақсаты КҚ - нан таза SiO_2 алу параметрлерін анықтау және оларды ЛИБ-ның анодының белсенді материалы ретінде қолдану тиімділігін, сипаттамаларын анықтау болып табылады.

Осы мақсатқа жету үшін келесідей **міндеттерді** орындау қажет:

- Әртүрлі аймақтан алынған КҚ-нан наноөлшемді таза SiO_2 алу әдісі мен оңтайлы режимдерді анықтау.
- SiO_2 негізіндегі алынған материалдардың ЛИБ-да анод материалы ретінде ең қолайлысын таңдау үшін физика-химиялық және электрохимиялық сипаттамаларын анықтау.
- ЛИБ электрохимиялық сипаттамаларын жақсарту үшін, алынған SiO_2-ді, көміртекті қабыққа термиялық әдіспен енгізу арқылы зерттеу.
- Алынған материалдардан CR2032 тиын түріндегі прототипті жартылай ұяшық жинау және электрохимиялық қасиеттерін (әртүрлі ток тығыздығындағы сыйымдылық, тұрақтылық, кулондық тиімділік, ішкі кедергі) зерттеу.

Зерттеу нысандары - ЛИБ-да белсенді анод материал ретінде қолданылатын, құрамында нанобөлшектер мен композиттер болатын КҚ-нан алынған SiO_2 ұнтағы.

Зерттеу пәні - SiO_2 және оның негізіндегі композиттердің физика-химиялық, электрохимиялық (әртүрлі ток тығыздығындағы сыйымдылық, тұрақтылық, кулондық тиімділік, ішкі кедергі) қасиеттері.

Зерттеу әдістері.

Мақсатқа жету үшін қажетті мәселелерді шешуде келесі зерттеу әдістері қолданылды: термогравиметриялық талдау (ТГА), элементтік талдау, рентгендік фазалық талдау (РФТ), сканерлейтін электронды микроскопия (СЭМ), бетінің нақты ауданын анықтау әдісі (БЭТ), жарықтандырғыш электронды микроскоп (ЖЭМ), гальваностатикалық және потенциостатикалық талдау әдісі, циклдік вольтаметрия (ЦВА).

Диссертациялық жұмыстың ғылыми жаңалығы:

– Тазалығы 99.7%, меншікті беті 980 $м^2*г^{-1}$ және кеуектерінің орташа мөлшері 0.9 нм болатын КҚ-нан нанокеуекті аморфты SiO_2 алудың параметрлері мен шарттары алынды және алынған SiO_2 белсенді анод материалы ретінде 50 $мА*г^{-1}$ ток тығыздында орташа сыйымдылығы 400 $мА*сағ*г^{-1}$ жететінін көрсетті.

– Алғаш рет КҚ-нан алынған SiO_2 мен сахарозаны карбонизация және графитизация әдісін қолдана отырып, литий-ионды батареялардың аноды ретінде жоғары сыйымдылығы (450 $мА*сағ*г^{-1}$,ток тығыздығы 50 $мА*г^{-1}$) бар SiO_2/C композиттік материалы алынды.

– Алынған SiO_2/C композиттік материал 40 заряд/разряд циклі ішінде тұрақтанып, орташа 450 $мА*сағ*г^{-1}$ максималды сыйымдылыққа жететіні анықталды.

Қорғауға шығарылатын негізгі тұжырымдар

1. Литий-ионды аккумулятор ұяшығының аноды ретінде күріш қауызынан алынған нано кеуекті кремний диоксиді, 50 $мА*г^{-1}$ ток тығыздығында 50 цикл бойы кулондық тиімділгі 97% және 400 $мА*сағ*г^{-1}$ электр сыйымдылығына ие.

2. Жартылай ұяшықтың электрофизикалық қасиеттерін арттыру үшін нано кеуекті кремний диоксидін термиялық әдіспен көміртекке енгізу арқылы алынған SiO_2/C композиті, ұяшықтың ішкі кедергісін ~6 кОм-нан ~2 кОм-ге дейін азайтты.

3. Белсенді материалдың қайта құрылымдалу арқасында SiO_2/C композиті, 40 заряд/разряд цикл ішінде, 50 $мА*г^{-1}$ ток тығыздығында, литий-ионды ұяшықтың сыйымдылығын 450 $мА*сағ*г^{-1}$ дейін арттырды, бұл дәстүрлі қолданылатын графиттің сыйымдылығынан 17% - ға артық.

Теориялық маңыздылығы.

Бұл жұмыс био қалдықтардан алынған материалдардың қасиеттерін зерттеу және синтездеу саласындағы түсініктерді және оларды ғылымның әртүрлі салаларында қолдануды кеңейтеді.

ЛИБ үшін жаңа анод материалдарын жасау қазіргі ғылымның ең өзекті тақырыптарының бірі болып табылады. Алынған тәжірибелік деректер ЛИБ үшін тұрақты және жоғары энергияны сақтай алатын анод материалдарын алуға қызығушылық тудырады.

Практикалық маңыздылығы.

SiO_2 синтезінің оңтайлы параметрлері мен шарттары әзірленді, олардың меншікті беті 980 $м^2*г^{-1}$ және кеуектілігі 0,9 нм болатын және алынған материалды химия және металлургия өнеркәсібінде қолдануға болады. Литий -

ионды батареяларда тұрақты белсенді анодты материал ретінде қолдану үшін арзан шикізаттан SiO_2/C синтездеу мүмкіндігі көрсетілген. Практикалық маңыздылығы №5144 Қазақстан Республикасы «Күріш қауызынан жоғары таза аморфты кремний диоксидін алу әдісі» (10.07.2020) патентімен бекітілген.

Диссертациялық жұмыс тақырыбының ғылыми-зерттеу бағдарламаларының жоспарларымен байланысы

Диссертациялық жұмыс «Қазақстан Республикасының инновациялық индустриясын дамыту үшін жаңа композиттік - конструкциялық материалдарды әзірлеу» OR11465430/ПЦФ гранттарын бағдарламалық-нысаналы қаржыландыру шеңберінде қаржыландырылатын «Сыйымдылығы жоғары литий-ионды аккумуляторлардың анодын алу технологиясы» ғылыми жобасы аясында (2021 – 2022 жж.) және 2022-2024 жылдарға арналған «Жас ғалым» жобасы бойынша жас ғалымдардың зерттеулерін гранттық қаржыландыруға арналған конкурс «AP14972926 Литий – ионды батареяға анод түрінде қолдану үшін жоғары кеуекті құрылымы бар литиймен қоспаланатын материалдың түрін алу және зерттеу» жобалары аясында орындалды.

Автордың қосқан үлесі

Автордың жеке үлесі диссертациялық жұмыстың барлық бөлімін, соның ішінде: жұмыстың мақсаты мен міндеттерін айқындауды, тәжірибелік жұмыстар жүргізуді, компьютерлік өңдеу және тәжірибе нәтижелерін сандық бағалауды, ғылыми жарияланымдарды талдау және баспаға дайындауды толығымен орындады.

Жарияланымдар

Диссертациялық жұмыстың тақырыбы бойынша 13 ғылыми баспа жұмысы жарияланды, оның ішінде 4 жұмыс республикалық және халықаралық конференцияларда, 4 мақала философия докторы (PhD) ғылыми дәрежесін алу үшін БҒССҚЕК-і ұсынған ғылыми басылымдарда, 4 мақала Web of Science (Clarivate Analytics, АҚШ) және Scopus (Elsevier, Нидерланды) халықаралық ақпараттық ресурстарына кіретін ғылыми басылымдарда жарияланды.

Web of Science және Scopus халықаралық ғылыми деректер базасына кіретін басылымдарда жарияланған мақалалар:

1. **Kydyr Askaruly**, Alina V. Korobeinyk, Seitkhan Azat, Mukhtar Yeleuov, Azamat Taurbekov, Kainaubek Toshtay, Zhandos Tauanov, Xintai Su. The electrochemical behavior of silica and activated carbon materials derived from the rice husk waste for li-ion cells //Diamond and Related Materials. – 2023. – Т. 133. – С. 109759. (**процентиль 78%, IF 3.806, CiteScore 5.2**) https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109759

2. **Kydyr Askaruly,** Seitkhan Azat, Zhanar Sartova, Mukhtar Yeleuov, Almagul Kerimkulova, Kalampyr Bekseitova. Obtaining and characterization of amorphous silica from rice husk //Journal of Chemical Technology & Metallurgy. – 2020. – Т. 55. – №. 1. (**процентиль 38%, IF 0.81, CiteScore 1.4).**

3. Kapizov O. Azat, S., **Askaruly, K**., Zhantikeyev, U., Tauanov, Z., Bergeneva, N. S., & Satayeva, A. R. Perspectives of the silicon dioxide production from rice husk in Kazakhstan: an overview //Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2020. – Т. 22. – №. 4. – С. 293-285. (**процентиль 31%, IF 1.222, CiteScore 1.3**) https://doi.org/10.18321/ectj993

4. Azat, S., Sartova, Z., Bekseitova, K., & **Askaruly, K**. Extraction of high-purity silica from rice husk via hydrochloric acid leaching treatment //Turkish Journal of Chemistry. – 2019. – Т. 43. – №. 5. – С. 1258-1269. (**процентиль 38%, IF 1.222, CiteScore 1.7)** https://doi.org/10.3906/kim-1903-53

ҚР БҒМ БҒССҚЕК ұсынған басылымдарда жарияланған мақалалар:

1. **Асқарұлы Қ**., Азат С., Шинтай Су, Жақсылық Н. Таза кремний тотығын күріш қауызының күлінен синтездеу және оның сипаттамалары. Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті хабаршы Экология сериясы. 2019 ж. Алматы қ., 69-77 бет. ISSN 1563-034X; eISSN 2617-7358. Индекс 75880; 25880.

2. **K. Askaruly**, Zh. Sartova, S. Azat, M. Yeleuov, A. Tauyrbekov. Assessment of synthesis methods of SiO_2 produced from rice husk and its main physicochemical characteristics. Горение и плазмохимия 16 (2018) 186-194.

3. **Askaruly K**., Azat S., Yeleuov M., Azamat T., Sarsembaeva B. The modern anode with high capacity for li-ion batteris. Вестник Алматинского университета энергетики и связи. No4(6) (43)2018. 7-13 стр.

4. **К. Аскарулы**, С. Азат, М. Елеуов, А.Р.Керимкулова, У.Н. Жантикеев, А.Е. Бердиханов. Получение оксида кремния из рисовой шелухи методом термической обработки. Горение и плазмохимия. Т. 17. №3, с. 178. 2019.

Халықаралық, республикалық конференциялар мен симпозиумдарда жарияланымдар:

1. Жас ғалымдар мен студенттердің «Фараби әлемі» атты халықаралық конференциясы. 79 бет. Алматы, Қазақстан, 2022 жылдың 6-8 сәуір ISBN 978-601-04-5945-8 (Алматы, Қазақстан).

2. The 8th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems; Nazarbayev University; National Laboratory Astana; Institute of Batteries, p. 38, 6 August, 2020 | (Nur-Sultan, Kazakhstan).

3. Студенттер мен жас ғалымдардың «Химиялық физика және наноматериалдар» атты IV конференциясы. 19 бет. 2019. (Алматы, Қазақстан)

4. XI International Symposium «Combustion and Plasmochemistry» November 20-22, 2019, pp. 13-16. (Алматы, Қазақстан).

Пайдалы модельге патент

Пайдалы модельге патент №5144 Қазақстан Республикасы «Күріш қауызынан жоғары таза аморфты кремний диоксидін алу әдісі» (10.07.2020).

Алынған нәтижелердің дұрыстығы мен негізділігі

Диссертациялық жұмыс нәтижелерінің дұрыстығы зерттеудің заманауи физика-химиялық әдістерінің кешенін қолдана отырып алынған мәліметтердің дәйектілігімен расталады. Ғылыми-зерттеу жұмыстары «Қ.И. Сәтбаев атындағы

Қазақ ұлттық техникалық зерттеу университеті» коммерциялық емес акционерлік қоғамының зертханасы және «Жану проблемалары институты» ШЖҚ РМК зертханаларында орындалды.

Жұмыс көлемі мен құрылымы

Диссертациялық жұмыс 100 беттен, 55 сурет пен 9 кестеден тұрады. Жұмыс кіріспеден, әдебиеттерге шолудан, зерттеу объектілері мен әдістерін сипаттаудан, оларды талқылаудан, қорытындыдан және пайдаланылған әдебиеттер тізімінен 152 атаудан және 7 қосымшадан тұрады.