

СУПИЕВА ЖАЗИРА АСЫЛБЕКОВНА

Өсімдік талшығы негізіндегі нанокеуекті көміртекті электродты материалдарды синтездеу және қолдану

6D074000 – «Наноматериалдар және нанотехнология» мамандығы бойынша философия докторы (Ph.D.) дәрежесін алу үшін дайындалған диссертациясына

АҢДАТПА

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертация наноқұрылымды көміртекті материалдарды синтездеудің эксперименттік зерттеулеріне және оларды үш бағытта қолдануға арналған: қос электрлі қабатты конденсаторларды құру және қолдану (суперконденсаторлар), сулы ерітінділерді сыйымдылықты деионизациялау және алтын (III) иондарының электрохимиялық тұндыру.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі.

Беттік ауданы жоғары көміртекті материалдар өнеркәсіпте, медицинада және халық шаруашылығының әртүрлі салаларында кең қолданылады. Активтендірілген көмірді кез-келген көміртекқұрамды материалдардан (КМ) (жаңғақ қабығы (ЖҚ), күріш қауызы (КҚ), өрік дәні, жүзім тұқымы және т.б.) физикалық немесе химиялық активтендіру әдістерімен алуға болады. Атап айтқанда, оларды қос электрлі қабатты конденсаторлар үшін электродтық материалдар ретінде пайдалану, сулы ерітінділерді сыйымдылықты деионизациялау, сондай-ақ ерітінділерден алтынды электрохимиялық жолмен бөліп алу өзекті болып табылады.

Біріншіден, қос электрлі қабатты конденсаторлар саласындағы зерттеулердің өзектілігі оларды практикалық қолдану маңыздылығында. Бүгінгі күні энергияны тұтыну жоғары қарқынмен өсуде және әмбебап энергия көздерін, сондай-ақ оны жинауға және сақтауға арналған құрылғыларды дамыту маңызды болып табылады. Соған қарамастан, қазіргі заманғы әлемдік нарықта электр энергиясын өндіруге және сақтауға толық негізделген құрылғылар - отын элементтері, аккумуляторлар, гальваникалық элементтер және суперконденсаторлар (СК) ұсынылған, бірақ тиімді құрылғыларды іздеу тоқтамауда. СК құру туралы көптеген ғылыми мақалаларға қарамастан, ең тиімді СК-ны әзірлеу мәселесі толық шешілмеген. Бұл электродтар үшін пайдаланылатын әр түрлі материалдардың алуан түрлілігімен және оларды құрудағы ғылыми тәсілдер байланысты. Алайда СК-ны зерттеудің әр түрлі тәсілдерімен ғалымдардың басты назары меншікті беттік ауданы жоғары және нанокеуекті құрылымы дамыған материалдардың өндірісі, сонымен қатар жаңа жоғары энергетикалық электролиттерде арзан материалдардың жаңа түрлерін алуға бағытталған. Яғни, электр қуаты жоғары, кедергісі төмен, заряд-разрядтық сипаттамасы жоғары, механикалық беріктігі, электролит компоненттеріне

химиялық инерттігі және омдық шығындардың әсерінен жылу шығаруды тарату үшін жоғары жылу өткізгіштігі бар электродтар алынуы керек.

Қазіргі уақытта Қазақстанның көптеген аймақтарында минералданған және аз минералданған суы бар көздер болған кезде тұщы су тапшылығы сезілуде, сыйымдылықты деионизациялау (СД) қондырғысы жоғары экономикалық тиімділікпен суды тұщыландыру мәселесін шешеді. Сумен қамтамасыз ету проблемасы Қазақстан Республикасының әртүрлі аймақтарының, әсіресе Маңғыстау, Батыс Қазақстан және Қызылорда облыстарының өмір сүру сапасына және экономикасына тікелей әсер етеді, бірақ бұл тек осы аймақтармен шектелмейді. Бұл аймақтарда суды тазарту МАЭК және Каспий сияқты бірқатар кәсіпорындарда жүзеге асырылады, дегенмен олардың қуаттылығы объективті түрде жеткіліксіз, бұл дамымаған ілеспе инфрақұрылыммен бірге сумен қамтамасыз ету мәселесі шешілмеуде. Осыған байланысты, соңғы онжылдықтарда суды тұщыландырудың перспективалы және үнемді әдісі болып табылатын сулы ерітінділерді сыйымдылықты деионизациялау (тұзсыздандыру) әдісі жасалынды. Бұл әдіс сулы ерітінділерді белгілі бір потенциалдар айырмашылығы қолданылатын, жоғары дамыған беттік ауданы бар екі кеуекті электродтардың арасына айдаудан тұрады. Электродтарға электр тогы түскен кезде потенциалдар айырымы пайда болады және поляризацияланған электродтардың бетінде қос электрлік қабат (КЭҚ) пайда болады. Қос электрлік қабаттың түзілуі тиісінше аниондардың оң электродқа адсорбциясымен және теріс электродқа катиондармен жүреді. Қос электрлік қабаттың пластиналарын зарядтау және разрядтаудың процесі СК үшін де ұқсас.

Қазіргі кезде техногендік шикізатты қайта өңдеудің маңызы өте зор, өйткені құрамында түсті және қара металдары бар техногендік қалдықтардың көп мөлшері жинақталған, осыған байланысты Қазақстан Республикасының ғылыми-техникалық саясаты бағытталған шикізатты пайдаланудың күрделілігін қамтамасыз етуге және зиянды шығарындылар мен қалдықтардың пайда болуын болдырмауға мүмкіндік беретін энергияны үнемдейтін технологиялар мен құрылғыларды құру кезінде. Алтын - әлемдік экономикада маңызды рөл атқаратын қымбат металдардың бірі. Алтын кендерден екі негізгі әдіспен өндіріледі: гравитациялық (тереңдіктер, өнеркәсіптік құралдар, науалар және т.б.) және гидрометаллургиялық. Алтынды бөліп алу концентрациялау үшін активтендірілген көмір кеңінен қолданылады. Әлем тұрақты түрде активтендірілген көмірді арзан бағамен өндіруге қызығушылық танытуда. Осыған байланысты өсімдік қалдықтарын карбонизациялау арқылы синтезделген активтендірілген көмірдің маңызы зор. Ерекше назар аударарлық - экономикалық тиімді және қол жетімді шикізат - күрішті қайта өңдеу кезінде қалдық болып табылатын күріш қауызы.

Докторлық диссертацияны орындау кезінде оңтайлы кеуектер архитектурасымен және жоғары беттік аудандарымен күріш қауызы мен жаңғақ қабығынан активтендірілген көмірлер синтезделді. Алынған наноқұрылымды көміртекті материалдарды қолдана отырып электродтық

процестерді зерттеу жүргізілді. Оларды СК, сыйымдылықты деионизациялауда пайдалану электродтарының сыйымдылық сипаттамаларын арттыруға мүмкіндік берді.

Жұмыстың мақсаттары: Диссертациялық жұмыстың мақсаты - меншікті бетінің ауданы жоғары көміртекті материалдарды алу әдістерін оңтайландыру және қос электрлі қабатты конденсаторларда энергияны сақтау процесінде алынған материалдарды пайдалану ерекшеліктерін анықтау, сыйымдылықты деионизациялау, сондай-ақ сулы ерітінділерден алтын (III) иондарын бөліп алуға арналған.

Жұмыстың міндеттері. Диссертациялық жұмыстың мақсатына жету үшін келесі міндеттер қойылды:

1 Химиялық активтендірудің оңтайландырылған әдістерімен нанокеукті көміртекті материалдарды синтездеу, сондай-ақ алынған көміртекті материалдардың беткі қабатының морфологиялық ерекшеліктерін физикалық-химиялық зерттеу әдістерін қолдану арқылы анықтау.

2 Күшті көміртектен алынған электродтардың сыйымдылық сипаттамаларын перспективалы бейорганикалық электролиттері бар қос электрлі қабатты конденсаторлардың сынақ ұяшықтарда анықтау.

3 Ерітілген тұздардың әр түрлі концентрациясы бар сулы ерітінділердің сыйымдылықты деионизациялау процесінде алынған көміртекті материалдардың электросорбция қабілетін анықтау.

4 Хлорид ерітінділерінен алтын иондарын электрохимиялық тұндыру процесінде қолданылатын көміртекті электродты материалдардың сорбциялық қабілетін анықтау.

Қорғауға қатысты негізгі ережелер:

1 ЖҚ мен КҚ негізіндегі тиімді нанокеукті құрылымдарды (ТНҚ), микро- және мезокеуктерді қоса алғанда бетінің нақты ауданында белгілі аналогтардан 35-55%-ға артық материалды ЖҚ негізінде ТНҚ алу үшін 400°C H_3PO_4 қатысында және КҚ негізіндегі ТНҚ үшін 800 °C КОН қатысында физика-химиялық активтендіру әдісімен алуға болады.

2 Көміртекті (80-85%), ацетиленді күйе (5-15%) және поливинилиденфторид (5-10%) негізіндегі композитті нанокеукті материалдар меншікті электр сыйымдылығы (250-300 Ф/г), ішкі кедергі (~0,3 Ом), 5000-нан астам заряд/разрядты циклдау кезіндегі сыйымдылық тұрақтылығы сияқты жақсартылған электрохимиялық параметрлермен сипатталады және бейорганикалық электролиттері бар ҚЭҚ конденсаторлары мен СД үшін электродтар жасау үшін перспективалы болып табылады.

3 Құрамында көміртегі (80-85%), ацетилен күйесі (5-15%) және поливинилиденфторид (5-10%) бар нанопорлы композиттерде 10 мл/мин ерітінді ағынының айналымын қолдана отырып, металды электрмен тұндыру кезінде алтын иондарының диффузия жылдамдығының едәуір артуы байқалады, бұл сұйылтылған ерітінділерден тұндырылған металдың концентрациясын едәуір арттыруға мүмкіндік береді.

Зерттеу объектілері. Жаңғақ қабығы мен күріш қауызы негізіндегі нанокеукті көміртекті электродты материалдар.

Зерттеудің нысаны. Бұл электрохимиялық және сорбция процестері, алынған көміртекті нанокұрылымды материалдарда қос электрлі қабатты конденсаторларда, сулы ерітінділерді деионизациялау, сондай-ақ алтын (III) иондарын бөліп алу кезінде қолданылады.

Зерттеу әдістері: Жұмыста келесі зерттеу әдістері қолданылды: сканерлеу электронды микроскопиясы, оптикалық микроскопия, энергетикалық дисперсиялық талдау, рентгендік фазалық талдау, рентгендік флуоресценция анализі, БЭТ анализі, азоттың төмен температуралы адсорбциясы / десорбциясы әдісі, температура- бағдарламаланған десорбция, Раман спектроскопиясы, атомдық-абсорбциялық жылу карбонизациясы, химиялық активация, циклдық вольтамметрия, хроноамперометрия, потенциалды шектейтін гальваностатикалық цикл, электрохимиялық импеданс спектроскопиясы, электрохимиялық кварц микробалансы, гидрометаллургиялық әдіс.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы.

Бұл жұмыста ғылыми жаңалық болып табылатын келесі нәтижелер алынды:

1 Мезокеуегі көлемі $0,88 \text{ см}^3/\text{г}$ және микрокеуектері $0,97 \text{ см}^3/\text{г}$, ені 2 нм-ден аз нанокеукті құрылымдарда ЖҚ және КҚ негізіндегі нақты бет ауданына қол жеткізуге болатыны коммерциялық әлемдік аналогтардан 35-55%-ға асатыны алғаш рет анықталды.

2 Алғаш рет көміртегі, ацетилен күйесі және ПВДФ негізіндегі композициялық нанокеукті материалдарды синтездеу үшін оңтайлы текстуралық параметрлер анықталды, бұл ҚЭҚ бар конденсаторлардың және СД үшін электродтары электрохимиялық сипаттамаларын айтарлықтай жақсартуға мүмкіндік береді.

3 Электр тұндыру кезінде сұйылтылған ерітінділерден алынған металдың концентрациясы нанокеукті композиттің құрамымен және айналымдағы ерітінді ағынының жылдамдығымен анықталатыны көрсетілген.

Теориялық маңыздылығы. Осы уақытқа дейін электрохимиялық процестер кезінде иондардың қозғалуына диффузиялық шектеулерді азайту үшін электрод материалының оңтайлы макро- және микроқұрылымы мәселелері шешілмеген. Жұмыстың теориялық мәні электрохимиялық құрылғылардағы электродтардың тиімді жұмыс істеуі үшін оңтайлы иерархиялық кеуектер құрылымы туралы идеяларды дамытуда.

Практикалық маңыздылығы

1 Физика-химиялық активтендіру әдісін қолдана отырып, ЖҚ және КҚ негізіндегі тиімді нанокеукті КМ синтездеу технологиясы әзірленді, бұл белгілі аналогтардан 35-55%-ға меншікті бетінің ауданында асатын ТНҚ алуға мүмкіндік береді.

2 Жақсартылған электрохимиялық параметрлері бар композиттік нанокеукті материалдар, электр қуаты 300 Ф/г жетеді, ішкі кедергісі 0, 3 Ом және 5000-нан астам заряд/разряд циклі кезінде сыйымдылық тұрақтылығы, ҚЭҚ және ТНҚ үшін электродтары бар конденсаторларды құру үшін

перспективалы.

3 Сұйытылған ерітінділерден алтын иондарын циркуляция арқылы электртұндыру кезінде көміртегі негізіндегі нанокеукті композитті пайдалану 1 г көміртегі 190 мг дейін алтын шығымдылығына қол жеткізуге мүмкіндік беретіні анықталды.

4 Көміртегі негізіндегі нанокеукті композитті электрлік сіңірумен үйлестіре отырып, таза металдың шығымдылығын айтарлықтай арттыруға мүмкіндік беретін сұйылтылған ерітінділерден асыл металдарды алудың технологиялық схемасы ұсынылған.

Жұмыстың мемлекеттік ғылыми бағдарламалар жоспарымен байланысы.

«Өсімдік талшығы негізінде көміртекті нанокеукті материалдарды синтездеу және қолдану» диссертациясы қолданбалы зерттеулер бағдарламасы шеңберінде, ҚР Білім және ғылым министрлігінің қолдауымен: №АР05134691 «Нанокеукті электродты материалдарды қолдана отырып, асыл металдардың электрохимиялық концентрациясының әдісін әзірлеу» және №АР05133792 «Өсімдіктер қалдықтарынан алынатын нанокеукті көміртекті материалдар негізінде суперконденсаторлар жасау және құру» (2018-2020 ж.) қорғауға ұсынылған.

Жұмыс апробациясы. Негізгі ережелер мен нәтижелер келесі конференциялар мен симпозиумдарда баяндалды және тексерілді: «INESS-2017», «INESS-2018», «INESS-2019» наноматериалдары мен озық энергия сақтау жүйелері бойынша V-VII Халықаралық конференция (Астана); Көміртегі мен наноэнергетикалық материалдар физикасы мен химиясы бойынша X Халықаралық симпозиум (Алматы, 2018 ж.); Жану және плазма химиясы бойынша XI Халықаралық симпозиум (Алматы, 2019 ж.); Дүниежүзілік көміртегі конференциясы «Carbon-2018» (Испания, Мадрид, 2018 ж.); Дүниежүзілік көміртегі конференциясы «Carbon 2019» (АҚШ, Лексингтон, 2019 ж.); Жану проблемалары институтының құрылғанына 30 жыл толуына арналған студенттер мен жас ғалымдар конференциясының материалдары (Алматы, 2017 ж.); Батыр Мансұровты еске алуға арналған студенттер мен жас ғалымдардың «Химиялық физика және наноматериалдар» III конференциясының материалдары (Алматы, 2018 ж.); Доцент Казаков Юрий Викторовичті еске алуға арналған «Технологиялық жану мәселелері» студенттер мен жас ғалымдар конференциясының материалдары (Алматы, 2018 ж.); V Халықаралық ғылыми конференция «Конденсацияланған заттар физикасының, нанотехнологиялар мен наноматериалдардың заманауи мәселелері» (Алматы, 2018 ж.); «Табиғи ресурстарды тиімді пайдаланудың өзекті мәселелері» студенттер мен жас зерттеушілердің XVI Халықаралық форум-байқауы (Ресей, Санкт-Петербург, 2020 ж.).

Автордың жеке үлесі эксперименттерді құру және өткізу, талдау әдістері мен қойылған практикалық және теориялық мәселелерді шешу жолдарын анықтау, алынған нәтижелерді жалпылау және түсіндіру, мақалалар мен баяндамалар жазудан тұрады.

Жарияланымдар. Диссертациялық жұмыстың негізгі нәтижелері 29 баспа жұмыстарында жарияланды, оның ішінде 6 мақала Scopus мәліметтер базасына, 6 басылым ҚР Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған басылымдарда; 15 баспа жұмыстары - халықаралық ғылыми-практикалық конференциялар мен симпозиумдар жинағында енгізілді, Қазақстан Республикасының пайдалы моделіне 2 патент алынды.

Диссертацияның көлемі мен құрылымы. Диссертациялық жұмыс машинкада басылған мәтіннің 108 бетінде ұсынылған және 57 сурет пен 13 кестені қамтиды. Жұмыс кіріспеден, әдебиеттерді шолудан, объектілердің сипаттамасы мен зерттеу әдістерін, нәтижелерін және оларды талқылауды, қорытындыдан және 153 пайдаланылған дерек көздерінің тізімінен тұрады.

Ризашылық. Мен ғылыми жетекшілеріме доцент Бийсенбаев Махмұт Ахметжанұлы, профессор Франсуа Бегуинге және ассоц. профессор Қамар Аббасқа диссертациялық жұмыстың барлық кезеңдерінде зерттеу және көмек көрсету үшін қызықты тақырып ұсынғаны үшін шын жүректен ризашылығымды білдіремін. Мен Жану проблемалары институты қызметкерлері мен әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің профессорлары Мансұров Зұлқайыр Аймұхаметұлы, Приходько Олег Юрьевич пен Курбатов Андрей Петровичке кемшіліктерді анықтауға және олардың мағынасын жақсы түсінуге мүмкіндік берген пікірталастары үшін алғыс айтамын.