

АННОТАЦИЯ

на диссертационную работу на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D074000 – «Наноматериалы и нанотехнологии»

СУПИЕВОЙ ЖАЗИРЫ АСЫЛБЕКОВНЫ

Синтез и применение нанопористых углеродных электродных материалов на основе растительных волокон

Общая характеристика работы. В диссертационной работе приводятся исследования по синтезу наноструктурированных углеродных материалов и композитов на их основе и их использование в трех направлениях: создание и применение конденсаторов с двойным электрическим слоем (суперконденсаторов), емкостной деионизация водных растворов, а также для электроосаждения ионов золота (III).

Актуальность темы исследования

В промышленности, медицине и самых различных отраслях народного хозяйства широкое применение находят углеродные материалы (УМ) с высокой удельной поверхностью. Одним из эффективных УМ является активированный уголь (АУ), который можно получить практически из любого углеродсодержащего материала (скорлупа грецкого ореха, рисовая шелуха, абрикосовая косточка, виноградная косточка и т.д.), физико-химическими методами активации. В частности, перспективно использование их в качестве электродных материалов для конденсаторов с двойным электрическим слоем (ДЭС), емкостной деионизации водных растворов, а также электрохимического извлечения золота из растворов выщелачивания.

Актуальность исследования в области конденсаторов с ДЭС заключается в важности их практического применения. На сегодняшний день энергопотребление растёт высокими темпами и разработка альтернативных источников энергии, а также устройств по её накоплению и хранению имеет актуальное и первостепенное значение. Тем не менее современный мировой рынок представлен вполне оправдавшими себя устройствами для выработки и хранения электроэнергии – аккумуляторами, топливными элементами, суперконденсаторами (СК) и гальваническими элементами, однако поиск более эффективных устройств не прекращается. Несмотря на значительное количество публикаций по созданию СК, вопрос по разработке наиболее эффективного СК остаётся до конца не решенным. Это объясняется огромным разнообразием материалов, применяемых для электродов СК и различными научными подходами при их создании. Однако при разнообразии подходов исследования СК, основной интерес учёных состоит в том, чтобы получить новые, недорогие УМ с высокой удельной поверхностью и развитой нанопористой структурой, а также высокоэнергетические электролиты для использования их в производстве. В результате должны быть получены

электроды, имеющие достаточно высокую электрическую емкость, механическую прочность, высокие зарядно-разрядные характеристики, низкое значение удельного электрического сопротивления, химическую инертность к компонентам электролита и высокую теплопроводность для рассеивания тепловыделения вследствие омических потерь.

На сегодняшний день при создании конденсаторов с ДЭС используются угли с существенно меньшей емкостью двойного слоя – марок Energ2 (США), Kuraray (Япония), Norit (Нидерланды). Кроме удельной емкости двойного слоя угля также важны и другие параметры: ресурсная стабильность электролита в данном угле, его стоимость, оптимизации объема мезо- и микропор, низкий саморазряд, которые часто не учитываются другими исследователями. Однако на момент начала исследований по диссертационной работе оптимизация по синтезу эффективных нанопористых материалов на основе АУ по всем перечисленным параметрам оставалась не решенной.

На сегодняшний день во многих регионах Казахстана остро ощущается недостаток пресной воды при наличии источников с минерализованной и низко-минерализованной водой, устройство емкостной деионизации позволят решить проблему опреснения воды с высокой экономической эффективностью. Растущая проблема водообеспечения напрямую влияет на качество жизни и экономику различных районов Республики Казахстан, в особенности Мангыстауской, Западно-Казахстанской и Кызылординской областей, хотя и не ограничивается указанными регионами. В данных регионах очистка воды проводится на ряде предприятий, таких как «МАЭК» и «Каспий», хотя их мощностей объективно не хватает, что вкупе со слаборазвитой сопутствующей инфраструктурой оставляет вопрос водообеспечения нерешенным. В этой связи в последние десятилетия был разработан перспективный и экономичный метод емкостной деионизации (опреснение) водных растворов (ЕДВ). Согласно этому методу, происходит прокачка водных растворов между двумя пористыми электродами, имеющими высокоразвитую площадь поверхности, на которые подается определенная разность потенциалов. При прохождении электрического тока на электроды возникает разность потенциалов и на поверхности поляризуемых электродов формируется ДЭС. Формирование ДЭС сопровождается соответственно адсорбцией анионов на положительном электроде и катионов на отрицательном электроде. Данный процесс зарядки-разрядки обкладок ДЭС, аналогичен также для СК. Исследования в данном направлении по-прежнему сфокусированы на повышении эффективности нанопористых материалов.

Применение нанопористых УМ является перспективным также и для извлечения драгоценных металлов из отходов. Переработка техногенного сырья имеет колоссальное значение в связи с накоплением огромного количества техногенных отходов, содержащих цветные и черные металлы. Основным направлением научно-технической политики РК является создание энергосберегающих технологий и установок, что позволит комплексно использовать сырье и исключить образование вредных выбросов и отходов. Золото – один из благородных металлов, который играет важную роль в

мировой экономике. Добычу золота из руд производят двумя основными методами: гравитационным (драги, промприборы, лотки, и т.д.) и гидрометаллургическим. Несмотря на многообразие методов и работ по извлечению золота из руд и производственных отходов с низкой концентрацией ионов золота, выход его все-таки остается незначительным, поэтому его повышение является важной научной и практической задачей.

Для извлечения, разделения и концентрирования золота широкое применение находит АУ. В мире постоянно идет поиск прекурсоров для изготовления АУ с низкими затратами. В этом плане актуальны АУ, синтезированные карбонизацией растительных отходов. В этом направлении особое внимания заслуживает экономически выгодное и доступное сырье – рисовая шелуха, являющаяся отходом при переработках риса.

Цель работы

Целью диссертационной работы является оптимизация синтеза получения УМ, имеющих высокую удельную поверхность и определение особенностей применения полученных материалов в процессах накопления энергии в конденсаторах с ДЭС, емкостной деионизации, а также для электроосаждения ионов золота (III) из водных растворов.

Задачи работы

Для достижения цели диссертационной работы поставлены следующие задачи:

1 Синтезировать нанопористые УМ оптимизированными методами химической активации, а также определить морфологические особенности поверхности полученных УМ с помощью физико-химических методов исследования.

2 Выявить емкостные характеристики электродов, полученных из АУ, в тестовых ячейках конденсаторов с ДЭС с перспективными неорганическими электролитами.

3 Определить электросорбционную емкость полученных УМ в процессе ЕДВ, имеющих различную концентрацию растворенных солей.

4 Установить сорбционную емкость углеродных электродных материалов, используемых в процессе электрохимического осаждения ионов золота из хлоридных растворов.

Основные положения, выносимые на защиту

1 Эффективные нанопористые структуры (ЭНС), на основе СГО и РШ, включающие микро- и мезопоры и превосходящие на 35-55 % по удельной площади поверхности известные аналоги, могут быть получены методом физико-химической активации с использованием H_3PO_4 при 400 °С для получения ЭНС на основе СГО и с КОН при 800 °С для ЭНС на основе РШ.

2 Композитные нанопористые материалы на основе углерода (80-85%), ацетиленовой сажи (5-15%) и поливинилиденфторида (5-10%) характеризуются улучшенными электрохимическими параметрами, такими как удельная электрическая емкость (250-300 Ф/г), внутреннее сопротивление (~0,3 Ом), стабильность емкости при циклировании более 5000 заряда/разряда,

и являются перспективными для создания конденсаторов с ДЭС с неорганическими электролитами и электродов для ЕДВ.

3 В нанопористых композитах, содержащих углерод (80-85%), ацетиленовую сажу (5-15%) и поливинилиденфторид (5-10%), при электроосаждении металла с использованием циркуляции потока раствора 10 мл/мин наблюдается значительное увеличение скорости диффузии ионов золота, что позволяет существенно повысить концентрацию осажденного металла из разбавленных растворов.

Объектом исследования являются нанопористые углеродные электродные материалы на основе СГО и РШ.

Предметом исследования являются электрохимические и сорбционные процессы, протекающие на полученных углеродных наноструктурированных материалах, используемых в конденсаторах с ДЭС, опреснении водных растворов, а также при электроосаждении ионов золота (III).

Методы исследования

В работе применялись следующие методы исследования: сканирующая электронная микроскопия, оптическая микроскопия, энергодисперсионный анализ, рентгенофазовый анализ, рентгено-флуоресцентный анализ, БЭТ-анализ, метод низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, температурно-программируемая десорбция, Раман-спектроскопия, атомно-абсорбционная спектроскопия, термическая карбонизация, химическая активация, циклическая вольтамперометрия, хроноамперометрия, гальваностатическое циклирование с ограничением потенциала, электрохимическая импедансная спектроскопия, электрохимический кварцевый микробаланс, гидрометаллургический метод.

Научная новизна работы

В данной работе получены следующие результаты, имеющие научную новизну:

1 Впервые установлено, что в нанопористых структурах с объемом мезопор – 0,88 см³/г и микропор – 0,97 см³/г, шириной менее 2 нм на основе СГО и РШ, может быть достигнута удельная поверхность, превышающая на 35-55% существующие коммерческие мировые аналоги.

2 Впервые выявлены оптимальные текстурные параметры при синтезе композитных нанопористых материалов на основе углерода, ацетиленовой сажи и ПВДФ, позволяющие существенно улучшить электрохимические характеристики конденсаторов с ДЭС и электродов для ЕДВ.

3 Показано, что при электроосаждении концентрация извлеченного металла из разбавленных растворов, определяется составом нанопористого композита и скоростью циркулируемого потока раствора.

Теоретическая значимость

До настоящего времени оставались не решенными вопросы оптимальной микро- и мезоструктуры электродного материала для снижения диффузионных ограничений движения ионов при электрохимических процессах. Теоретическая значимость диссертации состоит в том, что в ней

разработаны представления об оптимальной иерархической структуре пор для эффективной работы электродов в электрохимических устройствах.

Практическая значимость

1 Отработана технология синтеза эффективных нанопористых УМ на основе СГО и РШ с использованием метода физико-химической активации, позволяющая получать ЭНС, превосходящие на 35-55 % по удельной площади поверхности известных аналогов.

2 Получены композитные нанопористые материалы с улучшенными электрохимическими параметрами, достигающими по электрической емкости 300 Ф/г, внутреннему сопротивлению 0,3 Ом и стабильности емкости при циклировании более 5000 заряда/разряда, перспективные для создания конденсаторов с ДЭС и электродов для ЕДВ.

3 Установлено, что использование нанопористого композита на основе углерода при электроосаждении ионов золота из разбавленных растворов с помощью циркуляции позволяет достичь выход золота до 190 мг на 1 г углерода.

4 Предложена технологическая схема для извлечения благородных металлов из разбавленных растворов с использованием нанопористого композита на основе углерода в сочетании с электрособцией, позволяющая существенно повысить выход чистого металла.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы были доложены на конференциях и симпозиумах: X Международный симпозиум по физике и химии углерода и наноэнергетических материалов (Алматы, 2018); XI Международный симпозиум по горению и плазмохимии (Алматы, 2019); V-VII Международная конференция по наноматериалам и перспективным системам хранения энергии «INESS-2017», «INESS-2018», «INESS-2019» (Астана); Всемирная конференция по углероду «Carbon 2018» (Испания, Мадрид, 2018); Всемирная конференция по углероду «Carbon 2019» (США, Лексингтон, 2019); Материалы конференции студентов и молодых ученых, посвященной 30-летию создания Института проблем горения (Алматы, 2017); Материалы III конференции студентов и молодых ученых «Химическая физика и наноматериалы», посвященной памяти Мансурова Батыра (Алматы, 2018); Сборник трудов конференции студентов и молодых ученых «Проблемы технологического горения» посвященной памяти доцента Казакова Юрия Викторовича (Алматы, 2018); V Международная научная конференция «Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологий и наноматериалов» (Алматы, 2018); XVI Международный форум-конкурс студентов и молодых исследователей «Актуальные вопросы рационального использования природных ресурсов» (Россия, Санкт-Петербург, 2020).

Автор данной диссертационной работы лично принимал участие в постановке и проведении научных экспериментов, определении методов анализа и путей применения поставленных теоретических и практических

задач, обсуждении полученных результатов, обосновании выводов и написании статей.

Публикации

По материалам диссертационной работы были опубликованы в 28 научных работах, из них 5 статей, входящих в базу данных Scopus, 6 публикации – в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Республики Казахстан; 15 печатных работ – в сборниках международных научно-практических конференций и симпозиумов, получено 2 патента на полезную модель РК.

Связь с научно-исследовательскими работами и государственными программами

Рекомендованная к защите диссертация «Синтез и применение нанопористых углеродных электродных материалов на основе растительных волокон» выполнена в рамках программы прикладных исследований по темам: №AP05134691 «Разработка способа электрохимического концентрирования благородных металлов с помощью нанопористых электродных материалов» и №AP05133792 «Разработка и создание суперконденсаторов на основе нанопористых углеродных материалов, полученных из отходов растительного сырья» (2018-2020 гг.).

Объём и структура работы

Диссертационная работа выполнена на 108 страницах и содержит в себе 57 рисунков и 13 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, методик эксперимента, результатов и обсуждений, заключения и списка использованных источников, включающих 153 наименований.

Благодарности

Выражаю глубокую и искреннюю благодарность своим научным руководителям к.х.н. Бийсенбаеву Махмуту Ахметжановичу, ассоц. профессору Камару Аббасу и профессору Франсуа Бегуину за предоставленную интересную тему для исследований и помощь на всех этапах выполнения диссертационной работы. Благодарю профессоров Казахского национального университета имени аль-Фараби Мансурова Зулхаира Аймухаметовича, Приходько Олега Юрьевича и Курбатова Андрея Петровича, сотрудников РГП на ПХВ Института проблем горения за обсуждения, которые позволили выявить недостатки и глубже понять значение выполненной работы.