

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени «доктор философии» (PhD)
по специальности 6D072300 – «Техническая физика»

Елеуов Мухтар Ауезович

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО НАКОПЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ

Общая характеристика работы. Диссертационное исследование направлено на разработку и изучение электродных материалов на основе графеноподобного пористого углерода и наноструктурированных оксидов переходных металлов для повышения удельной ёмкости, энергетических и мощностных характеристик суперконденсаторов и гибридных накопителей.

Актуальность темы диссертации. Глобальная индустрия систем накопления электроэнергии сталкивается с серьезными вызовами в связи с растущим спросом на высокопроизводительные и экологически устойчивые материалы. Ускоренный переход к возобновляемым источникам энергии, широкое распространение электротранспорта и портативной электроники требуют разработки новых, более эффективных технологий хранения энергии.

Среди различных электрохимических накопителей особое внимание привлекают суперконденсаторы благодаря высокой плотности мощности, а также длительному сроку службы. Однако, несмотря на эти преимущества, суперконденсаторы все еще ограничены относительно низкой энергетической плотностью и высокой стоимостью производства. Ограничивающим фактором в значительной степени является недостаточный уровень технологической проработки процессов получения активных электродных материалов, обеспечивающих требуемые электрохимические характеристики.

Актуальность темы исследования обусловлена необходимостью разработки новых, устойчивых и экологически безопасных материалов для электрохимического накопления энергии, в частности графеноподобного пористого углерода с высокой удельной поверхностью, получаемого путем переработки биоотходов. Кроме того, особый интерес представляет создание гибридных электродов для суперконденсаторов на основе наноструктурированных оксидов переходных металлов, нанесенных на графеновые покрытия, интегрированные с новой трехмерной пористой металлической архитектурой. Такая многокомпонентная структура обеспечивает синергетический эффект, объединяя высокую электрохимическую активность оксидов металлов, отличную проводимость графена и механическую стабильность 3D-никелевого каркаса. Это способствует значительному увеличению удельной емкости, улучшению циклической стабильности и энергетических характеристик устройств накопления энергии, что делает данное направление крайне перспективным для развития современной электрохимической энергетики.

Целью исследования является разработка воспроизводимых и масштабируемых методов синтеза и модификации графеноподобного пористого углерода и наноструктурированных оксидов переходных металлов для электродов суперконденсаторов; обоснование выбора параметров получения и модификации электродных материалов, обеспечивающих рост удельной ёмкости и повышение долговечности; установление причинно-следственных зависимостей между параметрами синтеза, структурно-морфологическими особенностями и их совокупным влиянием на электрохимические характеристики ячеек; выявление оптимальных композиций и архитектур электродов, пригодных для технологической реализации в устройствах электрохимического накопления энергии.

Задачи исследования:

- систематизировать и проанализировать современные подходы к получению пористых углеродов из биосырья и к интеграции оксидов переходных металлов в электродные материалы суперконденсаторов;
- разработать и обосновать воспроизводимый способ синтеза графеноподобного пористого углерода (GLPC) из различных видов биомассы методом термохимической активации на специально сконструированной установке;
- исследовать структуру, текстуру и поверхностную химию полученного GLPC и верифицировать его пригодность в качестве электродного материала по комплексу электрохимических испытаний (CV, GCD, EIS), включая удельную ёмкость, импеданс и стабильность при циклировании;
- обосновать и реализовать модификацию GLPC гидроксидом никеля с целью повышения псевдоёмкостного вклада; проанализировать влияние содержания и распределения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на морфологические особенности и электрохимические характеристики материала.
- разработать трёхмерный пористый металлический токосъёмник (3D-токосъёмник) с иерархической открытой структурой; обосновать выбор состава, метода формирования и режимов термообработки с целью снижения омических потерь и повышения механической стабильности;
- модифицировать трёхмерный пористый металлический токосъёмник путём нанесения графенового покрытия методом химического осаждения из паровой фазы (CVD) и сформировать на его поверхности активный слой наноструктурированного диоксида марганца (MnO_2) методом электроосаждения для создания гибридных электродов;
- оценить влияние многокомпонентной архитектуры гибридных электродов на удельную ёмкость, энергетические характеристики и стабильность суперконденсаторов.

Объекты исследования – электроды электрохимических накопителей энергии, выполненные на основе графеноподобного пористого углерода из биомассы и оксидов переходных металлов, интегрированных с трёхмерным пористым металлическим токосъёмником.

Предмет исследования – физико-химические и электрохимические свойства электродных материалов, основанных на графеноподобном пористом углероде и оксидах переходных металлов.

Методы исследования. В ходе выполнения диссертационной работы применялись следующие методы:

Синтез и модификация материалов: термохимическая активация; химическое осаждение; химическое осаждение из паровой фазы; электроосаждение.

Физико-химическая характеристика: сканирующая электронная микроскопия (SEM); просвечивающий электронный микроскоп (TEM), метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX); рентгенофазовый анализ (XRD); Рамановская спектроскопия; метод определения удельной площади поверхности (БЭТ).

Электрохимические методы: циклическая вольтамперометрия (CV); гальваностатический заряд-разряд (GCD); электрохимическая импедансная спектроскопия (EIS).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Разработана и внедрена специально сконструированная лабораторная установка для термохимической активации биомассы и других углеродсодержащих прекурсоров, обеспечивающая контролируемый синтез графеноподобного пористого углерода (GLPC) электродного качества из биоотходов (в частности, скорлупы грецкого ореха) при массовом соотношении KOH:карбон = 4:1 и температуре активации 850 °C, в результате чего получен материал с удельной поверхностью до 2800 м²/г, удельной ёмкостью 263 Ф/г и кулоновской эффективностью 99,4 % при плотности тока 1000 мА/г.

2. Разработан модифицированный гидроксидом никеля графеноподобный пористый углерод (Ni(OH)₂–GLPC), демонстрирующий существенное повышение псевдоёмкостного вклада, при этом модификация 9 % Ni(OH)₂ увеличивает удельную ёмкость электродного материала с 236 Ф/г до 300 Ф/г при плотности тока 50 мА/г, а базовый GLPC, синтезированный из рисовой шелухи методом пиролиза и щелочной термохимической активации (KOH:карбон = 4:1) при 850 °C в атмосфере аргона, обладает удельной поверхностью 3292 м²/г и развитой пористой структурой.

3. Трёхмерный пористый токосъёмник, полученный методом нанесения суспензии на основе никеля и порообразующих добавок на металлическую фольгу с последующей термообработкой при 800 °C в атмосфере Ar/H₂ (95:5), модифицированный CVD-графеновым покрытием и электроосаждённым слоем наноструктурированного MnO₂, демонстрирует удельную ёмкость 297 Ф/г при плотности тока 250 мА/г и сохраняет 98 % ёмкости после 5000 циклов заряд-разряд.

Основные результаты исследования. Исследование направлено на разработку научно-технологически обоснованных подходов к синтезу и модификации пористых углеродных материалов и наноструктурированных

оксидов переходных металлов, а также на использование трёхмерных пористых металлических токосъёмников в качестве основы для формирования электродов на основе оксидов переходных металлов. Полученные материалы предназначены для применения в электрохимических системах накопления энергии, в частности в суперконденсаторах. Исследование ориентировано на создание функциональных электродных структур с высокой удельной ёмкостью, стабильностью при многократном циклировании и потенциалом масштабирования технологий.

На первом этапе разработана и внедрена специально сконструированная лабораторная установка для термохимической активации биомассы и других углеродсодержащих прекурсоров, обеспечивающая контролируемый синтез графеноподобного пористого углерода (GLPC) электродного качества. С использованием данной установки получен GLPC из биоотходов (в частности, скорлупы грецкого ореха и рисовой шелухи) при массовом соотношении KOH:карбон = 4:1 и температуре активации 850 °C. Полученный материал обладает удельной поверхностью до 2800 м²/г, удельной ёмкостью 263 Ф/г и кулоновской эффективностью 99,4 % при плотности тока 1000 мА/г. Специально спроектированный узел с двойным цилиндрическим реактором из нержавеющей стали (AISI 304L, AISI 316L, AISI 321) обеспечивает высокую чистоту процесса, минимизирует примесные загрязнения и повышает воспроизводимость. Разработанный способ универсален и может быть адаптирован к различным видам биомассы и другим углеродсодержащим материалам, обеспечивая получение высококачественных углеродных материалов с контролируемыми структурными и электрохимическими характеристиками, что делает их перспективными для применения в системах накопления энергии.

Во второй части работы исследована модификация графеноподобного пористого углерода методом химического осаждения гидроксидов никеля с целью повышения функциональных характеристик. Показано, что модификация обеспечивает значительный прирост удельной ёмкости — с 236 Ф/г до 300 Ф/г при плотности тока 50 мА/г, а также улучшение стабильности при циклических нагрузках. Морфологические и электрохимические исследования подтвердили равномерность распределения активной фазы, достаточную проводимость композита и его пригодность для использования в гибридных накопителях энергии.

Третьим направлением стала разработка трёхмерных токосъёмников с иерархической открытой сквознопористой структурой, получаемых методом нанесения никелевой суспензии с порообразующими добавками на металлическую подложку с последующей термообработкой. Модификация поверхности методом химического осаждения из паровой фазы (CVD) позволила сформировать равномерный графеновый слой, после чего электроосаждением получен активный псевдоёмкостный слой наноструктурированного MnO₂. Такая архитектура обеспечивает высокую электропроводность, развитую активную поверхность и эффективный

ионный транспорт, что приводит к значительному увеличению удельной ёмкости, улучшению энергетических характеристик и повышению циклической стабильности.

Таким образом, диссертационное исследование охватывает полный цикл – от получения углеродного материала из биоотходов до создания многокомпонентных гибридных электродов с высокой удельной ёмкостью и долговечностью. Полученные научные и практические результаты формируют основу для масштабируемого производства перспективных материалов для современных систем накопления энергии и способствуют развитию экологически ориентированных технологий.

Научная новизна полученных результатов. В ходе выполнения диссертационного исследования получены следующие научные результаты:

- разработан воспроизводимый способ получения графеноподобного пористого углерода из биомассы (скорлупы грецкого ореха и рисовой шелухи) с использованием специально сконструированной установки с реакторами из нержавеющей стали (AISI304L, AISI316L, и AISI321), обеспечивающей высокую чистоту процесса и воспроизводимость результатов;

- в ходе исследования была экспериментально подтверждена возможность использования GLPC, полученного из биомассы, в качестве эффективного электродного материала для суперконденсаторов. Синтезированный GLPC характеризуется высокой удельной поверхностью (2800–3292 м²/г), развитой микро- и мезопористой структурой и наличием графеноподобных структур, способствующих улучшению электрохимических свойств. Электрохимические испытания показали, что электроды на основе GLPC демонстрируют удельную ёмкость 263 Ф/г и кулоновская эффективность 99,4 % при плотности тока 1000 мА/г, сохраняя высокую стабильность после 5000 циклов заряд-разряд, что подтверждает их эффективность в системах накопления энергии;

- предложен способ модификации GLPC методом химического осаждения гидроксида никеля, что позволило существенно повысить удельную ёмкость и циклическую стабильность материала;

- разработана технология формирования трехмерных пористых никелевых токосъемников с иерархической открытой сквознопористой структурой путем нанесения никелевой суспензии с порообразующими добавками на металлическую подложку и последующей термообработкой;

- впервые реализована интеграция CVD-графенового покрытия на поверхность трехмерного пористого токосъемника, обеспечивающая равномерное распределение графенового слоя и улучшенные проводящие свойства;

- полученные гибридные электроды на основе наноструктурированного MnO₂, сформированного посредством электролитического осаждения на CVD-графеновый слой трехмерного токосъемника, продемонстрировавшие высокую удельную ёмкость до 297 Ф/г при плотности тока 250 мА/г, и сохранение 98 % ёмкости после 5000 циклов заряд-разряд.

Практическая значимость полученных результатов. Практическая значимость диссертационного исследования заключается в разработке и внедрении технологических решений для создания высокоэффективных электродных материалов, предназначенных для применения в суперконденсаторах и других системах накопления энергии. В процессе исследования были спроектированы и реализованы следующие технические и инструментальные решения: установка для термохимической активации углеродосодержащих материалов (биомассы); система и технология получения 3D пористых токосъёмников и осаждения графена методом химического осаждения из паровой фазы; технология формирования наноструктурированного диоксида марганца (MnO_2) на поверхности CVD-модифицированных токосъёмников.

Разработанные технологии и оборудование способствуют созданию экологически безопасных и экономически эффективных материалов для систем накопления энергии, соответствующих принципам устойчивого развития. Результаты исследования могут быть внедрены в промышленное производство и использованы в научно-образовательном процессе при подготовке специалистов в области материаловедения, инженерная физика (техническая физика).

Достоверность и обоснованность полученных результатов

Достоверность результатов диссертационной работы подтверждается согласованностью данных, полученных с использованием комплекса современных физико-химических методов исследования. Научно-исследовательские работы проводились в ведущих научных учреждениях, включая лаборатории НАО «КазНИТУ им. К.И. Сатпаева», ТОО Bes Saiman Group, НАО «КазНУ им. аль-Фараби», РГП «Институт проблем горения» и Хьюстонский университет (США).

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам.

Диссертационное исследование соответствует приоритетным направлениям развития материаловедения и энергетики и выполнена в рамках НИР и государственных программ с указанием ИРН и сроков:

1) AP05133792 – «Разработка и создание суперконденсаторов на основе нанопористых углеродных материалов, полученных из отходов растительного сырья» РГП «Институт проблем горения». (2018-2020);

2) NATO project – Valorization of biomass waste into high efficient materials for CBRN protection (reference G5636) (2020-2021);

3) AP05132875 – «Теоретическое и экспериментальное исследование излучательных процессов в наноструктурированных углеродсодержащих объектах». Satbayev University. (2018-2020);

4) AP08856683 – «Разработка гибридных суперконденсаторных электродов на основе наност-ных оксидов переходных металлов/графен/3D-пористый металл» РГП на ПХВ «ИПГ». (2020-2022)

5) AP14869581 – «Разработка рентабельного и масштабируемого метода синтеза графеноподобных структур из отходов биомассы для электрохимических накопителей энергии» РГП на ПХВ «ИПГ». (2022-2024)

Личный вклад докторанта в подготовку каждой публикации. В рамках диссертационного исследования подготовлено и опубликовано 11 научных работ, в том числе 3 статьи в изданиях, рекомендованных КОКШВО МНВО РК для соискания степени PhD, 5 статей в международных журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus, а также получено 3 патента. По каждой работе отражён личный вклад докторанта (инициирование исследований, разработка методологии и экспериментальных установок, синтез и модификация материалов, физико-химическая и электрохимическая характеристика, анализ данных, визуализация, подготовка рукописи и ответы рецензентам, патентование результатов).

Публикации

Статьи, опубликованные в изданиях, входящих в международную научную базу данных Web of Science и Scopus:

1. **Yeleuov, M.**, Daulbayev, C., Taurbekov, A., Abdisattar, A., Ebrahim, R., Kumekov, S., ... & Batyrzhan, K. (2021). Synthesis of graphene-like porous carbon from biomass for electrochemical energy storage applications. *Diamond and Related Materials*, 119, 108560. DOI:10.1016/j.diamond.2021.108560. (CiteScore: 6, Q2, Impact Factor: 4.3).

2. **M. Yeleuov**, C. Seidl, T. Temirgaliyeva, A. Taurbekov, N. Prikhodko, B. Lesbayev, F. Sultanov, C. Daulbayev, and S. Kumekov . Modified Activated Graphene-Based Carbon Electrodes from Rice Husk for Supercapacitor Applications // *Energies* 2020, 13, 4943, P. 1–10.; DOI:10.3390/en13184943, (CiteScore: 3.86, Q3, Impact Factor: 3).

3. Abdisattar, A., **Yeleuov, M.**, Daulbayev, C., Askaruly, K., Tolynbekov, A., Taurbekov, A., & Prikhodko, N. (2022). Recent advances and challenges of current collectors for supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 107373. DOI:10.1016/j.elecom.2022.107373 (Web of Science: IF 4.7, Q1, и Scopus: Cite Score – 8.5, 86-й процентиль).

4. Prikhodko, N., **Yeleuov, M.**, Abdisattar, A., Askaruly, K., Taurbekov, A., Tolynbekov, A., ... & Daulbayev, C. (2023). Enhancing supercapacitor performance through graphene flame synthesis on nickel current collectors and active carbon material from plant biomass. *Journal of Energy Storage*, 73, 108853. DOI: 10.1016/j.est.2023.108853 (Q1 Web of Science, Impact Factor (2023): 9.4).

5. Sultanov, F., Zhumasheva, N., Dangaliyeva, A., Zhaisanova, A., Baikalov, N., Tatykayev, B., **Yeleuov M.**, ... & Mentbayeva, A. (2024). Enhancing lithium-sulfur battery performance with biomass-derived graphene-like porous carbon and NiO nanoparticles composites. *Journal of Power Sources*, 593, 233959. DOI:10.1016/j.jpowsour.2023.233959 (Q1 Web of Science, Impact Factor (2023): 8.41).

Статьи в изданиях, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования МНВО РК

1. **Елеуов, М.А.**, Сейтжанова, Д.И. Ченчик, А.Т. Таурбеков, Ж.К. Елемесова, Ж.А. Супиева, З.А. Мансуров. Получение многослойных графенов из рисовой шелухи и скорлупы грецкого ореха. М.А. // Горение и плазмохимия. – 2018. – Т. 16. – №. 1. – С. 8-14.

2. Атаманова Т.С., **Елеуов М.**, Таурбеков А., Атаманов М.К. Разработка гибких электродов без применения полимерных связующих на основе активированных углей и углеродных нанотрубок // Горение и плазмохимия. – 20. – (2022). – 239-246.

3. Приходько Н.Г., **Елеуов М.А.**, Аскарулы К., Толынбеков А.Б., Таурбеков А.Т., Эбдісаттар Ә.Ә., Атаманов М.К. Исследование исходной растительной биомассы для объемного получения графеноподобных структур // Горение и плазмохимия. – 20. – (2022). – 221-231.

Получены патенты:

1. USA patent. Ebrahim, Rabi, **Mukhtar Yeleuov**, and Alex Ignatiev. Porous solid oxide fuel cell anode with nanoporous surface and process for fabrication. Application No. 16/709,016. Date of Patent : Jan. 28 , 2020;

2. Патент № 6564 РК. Способ изготовления пористого токосъемника для гибридных суперконденсаторов / **Елеуов М.А.** Эбдісаттар Ә.Ә., Приходько Н.Г., Таурбеков А.Б.Т., Толынбеков А.Б. Ақарұлы Қ. // – Оpubл. 22.10.2021.

3. Патент № 5404 РК. Способ получения графена и устройство для его осуществления / **Елеуов М.А.**, Мансуров З.А., Таурбеков А.Т., Лесбаев Б.Т., Смагулова Г.Т., Приходько Н.Г. // – Оpubл. 02.10.2020.

Апробация работы. Результаты диссертационного исследования докладывались и обсуждались на международных и республиканских научных форумах, а также на профильных семинарах и заседаниях кафедр/институтов.