

Абдрахманова Ажар Бауыржановнанын

8D05301 – Химия білім беру бағдарламасы бойынша философия докторы
(PhD) дәрежесін алуға арналған

Литий аноды бар химиялық тоқ көздері үшін электролиттерді зерттеу
тақырыбындағы диссертациясына

АҢДАТПА

Жұмыстың жалпы сипаттамасы

Диссертациялық жұмыста әртүрлі литий тұздары мен органикалық еріткіштерге негізделген металл анодты және анодсыз конфигурациялары бар химиялық тоқ көздеріне арналған электролиттік жүйелер зерттелді. Функционалды қоспалардың элементтердің электрохимиялық көрсеткіштеріне әсеріне ерекше назар аударылды. Электролиттің құрамы фазааралық қабаттың түзілу процестерін, литий электродының тұрақтылығын және әртүрлі жүйелердегі ұшықтардың сипаттамаларын анықтайтыны анықталды. Литий тоқ көзінің әрбір түрі үшін меншікті сыйымдылықтың, ұзақ мерзімді тұрақтылықтың және кулондық тиімділіктің ең жақсы үйлесімін қамтамасыз ететін оңтайлы электролиттер құрамы анықталды.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі

Соңғы жылдары литий негізіндегі химиялық тоқ көздеріне сұраныс айтарлықтай өсті, бірақ олардың басты шектеуі – литий металымен жұмыс істеген кезде қатты фазааралық қабаттың тұрақсыздығы, дендриттердің түзілуі және электролиттің ыдырауы. Бұл құбылыстар элементтердің сыйымдылықты тез жоғалтуына, құрылғының тез істен шығарылуына және қауіпсіздік мәселелеріне әкеледі.

Сондықтан әртүрлі температуралық режимдерде тұрақты және литий иондарының кинетикасын қамтамасыз ететін электролиттерді әзірлеу аса өзекті.

Сонымен қатар, әскери, медициналық және өнеркәсіптік құралдар үшін кең температуралық диапазонда тұрақты жұмыс істейтін сенімді литий жүйелеріне сұраныс артып отыр.

Қазақстан үшін мұндай жүйелерді әзірлеу технологиялық тәуелсіздік пен жоғары технологиялық өнімдер экспортының дамуына тікелей әсер етеді.

Осыған байланысты, бұл диссертациялық жұмыс литий анодын тұрақтандыратын оңтайлы электролит құрамдарын анықтауға бағытталған және ғылыми да, практикалық та маңызға ие.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты – жоғары иондық өткізгіштігі, тұрақты және төмен кедергілі қатты фазааралық қабат түзілуін, сондай-ақ, әртүрлі жұмыс режимдері мен температура диапазондарында элементтердің ұзақ мерзімді электрохимиялық тұрақтылығы мен тиімділігін қамтамасыз ететін литий анодты химиялық тоқ көздері үшін электролиттердің құрамын таңдау мен оңтайландырудың ғылыми негізделген тәсілдерін әзірлеу.

Мақсатқа қол жеткізу үшін жұмыста келесі тәжірибелік **міндеттер** қойылды:

1. Электролиттік жүйелерді іріктеу және әзірлеу;
2. Электролит құрамдарының циклдеу процесі барысында литий электродының тұрақтылығына әсерін зерттеу;
3. Циклдеу процесі барысында литий электродының бетінде пайда болған қабатты зерттеу;
4. Электролит құрамының элементтердің электрохимиялық қасиеттеріне әсерін зерттеу;
5. Литий металын анод ретінде қолдана отырып, химиялық ток көзінің прототипін жинау және оның жұмыс қабілеттілігін бағалау.

Зерттеу нысаны

Литий дифтор(оксалато)бораты (LiDFOB), литий бис(трифторметансульфонил)имиді (LiTFSI), LiBF_4 , LiClO_4 және LiPF_6 тұздарына негізделген литий анодты химиялық ток көздеріне арналған электролиттік жүйелер; еріткіш қоспалар – ПК:ДМЭ, ФЭК:ДМЭ, ПК:ДМЭ:ЭА; функционалды қоспалар – ДОЛ, ФЭК, ВК және LiNO_3 .

Зерттеу пәні

Электролит құрамының (литий тұздарының, еріткіш қоспаларының және функционалды қоспалардың табиғаты) фазааралық қабаттардың түзілу процестеріне, литий электродының тұрақтылығына, циклдік сипаттамаларына және әртүрлі типтегі химиялық ток көздерінің электрохимиялық сипаттамаларына әсері ($\text{Li-V}_2\text{O}_5$, Li-CF_x , $\text{Li-CF}_x/\text{V}_2\text{O}_5$, Cu-NMC111).

Зерттеу әдістері

Диссертациялық жұмыста электролиттік жүйелердің қасиеттерін зерттеу үшін электрохимиялық және физика-химиялық тәсілдерді қамтитын әдістер кешені қолданылды. Электрохимиялық сынақтар элементтердің меншікті сыйымдылығын, циклдік тұрақтылығын және ресурсын бағалау, сондай-ақ әртүрлі ток режимдеріндегі разрядтық профильдерін және кулондық тиімділігін анықтау үшін гальваностатикалық циклдеу әдісі арқылы жүргізілді. Фазааралық қабаттың кедергісін, зарядты тасымалдау процестерін және иондық өткізгіштігін бағалау үшін 100 кГц-тен 10 мГц-ке дейінгі жиілік диапазонында импеданстық спектроскопия әдісі қолданылды. Электрод жабындыларының құрылымы мен морфологиясын талдау үшін сканерлеуші электронды микроскопия қолданылды.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы

- Алғаш рет кешенді түрде электролит құрамының – литий тұзының, еріткіш қоспаларының және функционалды қоспалардың табиғатының – литий химиялық ток көздерінің екі негізгі түріндегі сипаттамалар жиынтығына әсері зерттелді. Бұл сипаттамаларға иондық өткізгіштік, заряд тасымалдау кедергісі және SEI қабатының тұрақтылығы кіреді: екіншілік ($\text{Li-V}_2\text{O}_5$, Cu-NMC111) және біріншілік ток көздері (Li-CF_x , $\text{Li-V}_2\text{O}_5/\text{CF}_x$).
- LiDFOB , LiTFSI , LiBF_4 , LiClO_4 және LiPF_6 тұздарына негізделген үшін ПК:ДМЭ, ФЭК:ДМЭ, ПК:ДМЭ:ЭА еріткіш қоспаларында ДОЛ, ФЭК және LiNO_3 қоспаларымен бірге $-20\text{ }^\circ\text{C}$ -тан $60\text{ }^\circ\text{C}$ -қа дейінгі диапазонда иондық өткізгіштіктің температуралық тәуелдіктері алғаш рет жүйелі түрде алынды.

- 1 М LiDFOB ПК:ДМЭ-да 2% ФЭК + 2% ВК электролитінің қолданылуы LiF және ВК полимерлену өнімдерімен байытылған гибриді SEI қалыптастыратыны, бұл өз кезегінде фазааралық кедергіні едәуір төмендетіп, кулондық тиімділікті 99-100% деңгейіне дейін арттырып, Li-V₂O₅ жүйелерінде жоғары ток жүктемелерінде сыйымдылықты жоғары сақтауды қамтамасыз ететіні көрсетілді.
- ДОЛ қоспасы бар LiDFOB электролиттері жоғары ток жүктемелерінде (5С кезінде 120-140 мА·сағ/г дейін сақтау) серпімді, берік SEI қабатын қалыптастырып, жылдамдық қабілеттілігін жақсартады. Керісінше, LiTFSI негізіндегі жүйелер төмен және орташа ток режимдерінде (C/2 - C) 300 циклге жақын 100 мА·сағ/г сыйымдылықты сақтай отырып, кулондық тиімділік 99-100% болатын ең жоғары ұзақ мерзімді тұрақтылықты көрсетті. Осылайша, LiDFOB электролиттері жоғары токқа, ал LiTFSI – ұзақ циклдік жұмысқа қолайлы екені анықталды.
- SEI қабатының табиғатындағы айырмашылықтар анықталды: LiDFOB негізіндегі электролиттерде SEI қабатының борорганикалық құрылымда түзілетініні төмен температурада жоғары тұрақтылық пен жоғары токтағы ерекше разряд сипаттамаларымен түсіндіріледі; LiTFSI негізіндегі жүйелерде жұқа, бейорганикалық, LiF-бай SEI түзілгені жоғары жылдамдықтағы өнімділікті қамтамасыз етуімен сипатталады.
- Өртүрлі жүйелер үшін электролиттердің оңтайлы құрамы ұсынылды:
 - Li-V₂O₅/CF_x негізіндегі жүйесі үшін – 1М LiTFSI ПК:ДМЭ-да (3:7) + 15% ДОЛ электролиті;
 - Li-V₂O₅ негізіндегі жүйесі үшін – 1 М LiDFOB ПК:ДМЭ-да (3:7) + 2 % ФЭК + 2% ВК электролиті;
 - Li-CF_x негізіндегі жүйесі үшін – электролит 0,4 М LiDFOB + 0,6 М LiBF₄ ПК:ДМЭ-да (3:7);
 - Cu-NMC₁₁₁ негізіндегі анодсыз жүйесі үшін – ФЭК:ДМЭ еріткіш қоспасындағы LiDFOB және LiPF₆ тұздары негізіндегі электролит.
- Алғаш рет 420 Вт·сағ/кг-ға дейін меншікті энергия сыйымдылығын және жоғары ток режимдерінде тұрақты жұмыс қабілеттілігін сақтайтын 1 М LiTFSI ПК:ДМЭ-да + 15% ДОЛ электролитімен және V₂O₅/CF_x гибриді катодымен призмалық элементтерді прототиптеу орындалды.

Қорғауға шығарылатын негізгі қағидалар:

1. 3:7 қатынасындағы ПК:ДМЭ еріткіштер қоспасында еріген 1 М LiTFSI тұзы мен 15% мөлшеріндегі ДОЛ қоспасы негізіндегі электролит Li-V₂O₅ жүйесінде литий анодында серпімді, тұрақты және төмен кедергілі фазааралық қабаттың (SEI) түзілуін қамтамасыз ететіні анықталады. Бұл импеданстық спектроскопия деректері бойынша фазааралық кедергінің 10-15% - ға төмендеуімен, алғашқы циклдарда кулондық тиімділіктің 99-100% мәндеріне жетуімен және 300 циклге жақын шамамен 100 мА·сағ/г сыйымдылықтың сақталуымен айқындалады.
2. ФЭК:ДМЭ еріткіш қоспасындағы 1 М LiDFOB тұзының негізіндегі анодсыз Cu-NMC₁₁₁ жүйесінде 30 °С температуралық режимде ≈ 200 мА·сағ/г меншікті сыйымдылықты және ≈ 96 % кулондық тиімділікке қол жеткізетіні

анықталады. 60 °С температуралық режимде жүйенің тұрақты электрохимиялық сипаттамасы сақталады. Электролит құрамы -20 – 60 °С температура аралығында жоғары иондық өткізгіштікке ие. Циклдеу барысында кулондық тиімділіктің тұрақты сақталуы мыс бетінде тұрақты фазааралық қабаттың түзілуімен және жанама реакциялар қарқындылығының төмендеуімен айқындалады.

3. 3:7 қатынасында алынған ПК:ДМЭ еріткіштер қоспасындағы 0,4 M LiDFOB + 0,6 M LiBF₄ қос тұзды электролиті төмен температуралық режимде Li-CF_x негізіндегі біріншілік элементтерде қолданылады. Электролит құрамы -20 °С 2,2 – 1,9 В диапазонында тұрақты разряд платосын және ≈ 230 mA·сағ/г меншікті сыйымдылықты қамтамасыз ететіні көрсетіледі. Зерттелген біртұзды электролиттермен салыстырғанда қос тұзды электролитті қолдану біріншілік элементтердің төмен температуралық электрохимиялық сипаттамаларын жақсартатыны дәлелденеді.

Жұмыстың практикалық және теориялық маңыздылығы

Диссертациялық жұмыстың практикалық маңыздылығы литий аноды бар химиялық тоқ көздері үшін сұйық электролиттердің оңтайлы құрамдарын тікелей қолдану мүмкіндігімен анықталады. Зерттеу нәтижесінде жоғары иондық өткізгіштік, тұрақты SEI қабаты және төмен фазааралық кедергі қамтамасыз ететін электролиттер анықталды, бұл элементтердің энергия тиімділігін, ұзақ мерзімді тұрақтылығын және сенімділігін арттырады. Ұсынылған құрамдар коммерциялық реагенттерге негізделген және CR2032 мен pouch-cell элементтерімен үйлесімді, сондықтан өндірісте қолдануға жарамды. Өзірленген бағалау әдістемесі (өткізгіштік, импеданс, циклдеу) өндірістік және ғылыми зертханаларда пайдаланылуы мүмкін. Қазақстан үшін нәтижелер энергия сақтау жүйелерін дамытуға, жаңартылатын энергияны тұрақтандыруға және аккумуляторлық технологиялар бойынша импортқа тәуелділікті азайтуға мүмкіндік береді.

Жұмыстың теориялық маңыздылығы электролит құрамының литий анодындағы фазааралық процестерге, SEI құрылымына және заряд тасымалдау кинетикасына әсер ету заңдылықтарын анықтауда. Литий тұздары мен қоспалардың жүйенің кедергісіне және иондық өткізгіштікке әсері сандық түрде негізделді. Нәтижелер импеданстық жауаптың қалыптасу механизмдерін нақтылап, электролит-электрод шекарасындағы процестерді түсіндіреді және интерфейстік электрохимияның теориялық модельдерін жетілдіруге негіз болады.

Алынған нәтижелердің дәлдігі заманауи аспаптық әдістерді қолдану арқылы қамтамасыз етілді, бұл эксперименттік деректерді минималды кателіктермен қайталауға мүмкіндік берді.

Жұмыстың практикалық нәтижелерінің апробациясы

Диссертациялық жұмыстың практикалық нәтижелері халықаралық және республикалық ғылыми конференцияларда апробациядан өтті: «XVII Торайғыров оқулары» атты халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясы. Павлодар қ-сы, 2025ж.; 11th Polish-Kazakh Meeting халықаралық ғылыми

конференциясы, Познань қ-сы, Польша, 2025ж.; «Science and industry – challenges and opportunities». Люблин қ-сы, Польша, 2024; «Фараби Әлемі» студенттер мен жас ғалымдардың халықаралық ғылыми конференциясы. Алматы қ-сы, 2024 ж.; 9th Polish-Kazakh Meeting халықаралық ғылыми конференциясы. Познань қ-сы, Польша, (2023ж.); «XXI ғасырдағы химия мен химиялық технологияның заманауи жетістіктері мен үрдістері» халықаралық ғылыми конференциясы. Павлодар қ-сы, 2023ж.

Жарияланымдар

Диссертациялық жұмыстың нәтижелері бойынша 12 жұмыс жарияланды: Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті ұсынған басылымдардағы 4 мақала; Scopus базасына кіретін рецензияланған журналда жарияланған 1 мақала; Халықаралық конференцияларда баяндамалардың 6 тезисі; Қазақстан Республикасының пайдалы моделіне 1 патент.

Әрбір жарияланымды әзірлеудегі докторанттың үлесінің сипаттамасы
Abdrakhmanova A., Sabitova A., Mussabayeva B., Bayakhmetova B., Sharipkhan Z., Yermoldina E. Investigation of Ionic Conductivity of Electrolytes for Anode-Free Lithium-Ion Batteries by Impedance Spectroscopy // *Electrochem. MDPI AG.* – 2025. – Vol. 6, Iss. 20. – P. 20: зерттеу, әдістеме, валидация, визуализация, алғашқы нұсқасын жазу, редакциялау

Abdrakhmanova A., Omarova N., Sabitova A., Kuderina B. Low – Temperature Electrochemical Behavior of Li/CF_x Cells: The Role of Electrolyte Composition. // *Bulletin of the L.N. Gumilyov ENU. Chemistry. Geography Series.* – 2025. – Vol. 153, Iss. 4. – P.11-19: зерттеу, әдістеме, валидация, визуализация, алғашқы нұсқасын жазу, редакциялау

Abdrakhmanova A., Krivchenko V., Sabitova A., Kuderina B. DOL-Enhanced Electrolytes As a Route to Stable Anodes in Li-V₂O₅ Systems // *Academic Journal Of Physical And Chemical Sciences.* – 2025. – Vol. 4, Iss. 356. – P.196-207: зерттеу, әдістеме, валидация, визуализация, алғашқы нұсқасын жазу, редакциялау

Абдрахманова А., Омарова Н., Сабитова А. Влияние состава электролитов на электрохимические показатели безанодных литий-ионных элементов // *доклады национальной академии наук РК.* – 2023. – Т. 3, № 347. – С. 83–93: зерттеу, әдістеме, валидация, визуализация, алғашқы нұсқасын жазу, редакциялау.

Abdrakhmanova A., Sabitova A., Omarova N. A review on electrolytic systems for lithium-ion batteries // *News of the national academy of sciences of the Republic of Kazakhstan.* – 2023. – Vol. 3, Iss. 456. – P. 7–21: зерттеу, әдістеме, валидация, визуализация, алғашқы нұсқасын жазу, редакциялау.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі

Диссертация үш бөлімнен, қорытындыдан, пайдаланылған әдебиеттер тізімінен және қосымшадан тұрады. Диссертациялық жұмыс 129 беттен, 34 сурет пен 6 кестеден тұрады.