

## АНДАТПА

Философия докторы (PhD) дәрежесін алу диссертациясы

6D0700 – Бейорганикалық қосылыстардың химиялық технологиясы

**Абильдина Айназ Кайратовна**

### **Химиялық ток көздеріндегі магний анодында жүретін электрхимиялық үдерістер**

Диссертация сулы электролиттеріндегі металл күйіндегі магний коррозиясын зерттеуге, висмут негізінде модифицирленген анодтық материалды синтездеу әдісін әзірлеуге және алынған материалдың физика-химиялық параметрлерін зерттеуге, сондай-ақ синтезделген анодтық материал негізінде магний-иондық элементтерді ("swagelock" типті) сынақтан өткізуге арналған. Жұмысты орындау барысында магнийдің тотығуы кезінде қабыршақның қалыптасу моделі ұсынылды, қабыршақ құрамы анықталды, сондай-ақ магний-ионды аккумуляторлар үшін анод материалдарын синтездеудің жаңа әдісі ұсынылды.

Барлық зерттеу жұмыстары алғаш рет өткізілген, нәтижелері Скопус(Scopus) және Thomson Reuters компанияларының ақпараттық базасы мәліметі бойынша нөлдік емес импакт – факторға ие журналда 1 мақала ретінде, БҒСБК ұсынған журналдарда 3 мақала ретінде, сонымен қатар 8 баяндама халықаралық, республикалық ғылыми-практикалық конференциялар мен симпозиумның жинақтарында жарияланған.

#### **Зерттеу жұмысы тақырыбының өзектілігі.**

Соңғы онжылдықта техниканың дамуы энергия үнемдеу құралдарының күрт дамуына әкелді. Химиялық ток көздері энергияны сақтаудың ең маңызды құралы болып табылады.

Аккумуляторлар - қауіпсіз, арзан, жер қыртысында кең таралған компоненттерден жасалған және ең бастысы ұзақ циклді көрсетуі тиіс. Литий аккумуляторлары, меншікті қуаты мен энергия тығыздығы ең жоғары энергия көзі ретінде пайдаланылады. Алайда, литий металы жер қыртысында аз таралуына байланысты қымбат болып табылады. Осыған орай, литий ток көздерінің баламасы ретінде энергия тығыздығы жоғары мен экологиялық таза компоненттерден жасалған магний ток көздері ұсынылып отыр.

Химиялық ток көздерінің электрхимиялық сипаттамалары қолданылатын электродтың қасиеттерімен анықталады. Металл магнийдің беті электролиттердің әсерінен коррозияға жылдам ұшырайды. Магнийдің беттік проблемаларын шешу үшін электролиттердің жаңа кластары зерттелуде. Алайда, көптеген электролиттер коррозияға агрессивті және ұшқыш болып келеді. Бұл мәселені шешу үшін магний электродында

қарапайым электролиттердің әсерінен пассивті қабыршақтың пайда болуын, өсу заңдылықтарын және онда зарядтың тасымалдануын білу қажет.

Сонымен қатар, магний ток көздерін кеңінен қолдану үшін маңызды мәселенің бірі – қарапайым электролиттерде қолдануға болатын анод материалын оңтайландыру болып табылады. Металл күйіндегі магнийдің проблемасын шешу үшін балама анодты қолданған жөн. Соңғы зерттеулерге сүйенетін болсақ, балама анод ретінде магниймен оңай интерметаллид түзе алатын d элементтері қолданыс табуда. Бұл жұмыста белсенді материал ретінде магниймен ромбоэдрлік құрылымының арқасында құйма интерметаллид түзу қабілеті жоғары висмут металы таңдалды. Магний ионының висмутқа интеркаляциясының нәтижесінде  $Mg_3Bi_2$  түзіледі. Әлемде осы мәлесеге байланысты жасалып жатқан зерттеулердегі магнийдің интеркаляциясының дәлелі болғанына қарамастан,  $Mg_3Bi_2$  фазасының электрхимиялық қайтымды түзілу механизмінің толық түсіндірілуін растайтын зерттеулер жоқтың қасы.

Осыған байланысты, магний анодында жүретін үдерістерді зерттеу және анод материалын оңтайландыру – теориялық және практикалық тұрғыдан өзекті болып табылады.

#### **Диссертациялық жұмыс мақсаты:**

Магнийдің екі формада қызмет атқаруын талдау: металл күйіндегі магний аноды біріншілік және интеркаляциялық магний аноды екіншілік ток көздерінде.

Көрсетілген мақсатқа қол жеткізу үшін келесі міндеттерді шешу қарастырылды:

- біріншілік химиялық ток көздері үшін магний электродының коррозиялық процестерінің заңдылықтарын гравиметриялық және электрхимиялық әдістермен белгілеу.

- магнийдегі коррозиялық үдерістің электрлік эквивалентті схемасын құрастыру.

- сулы ортада магнийдегі коррозия үдерісінің моделін жасау.

- анодқа арналған интеркаляциялық материалды синтездеу және оңтайландыру.

- синтезделген анодты материалдың морфологиялық, құрылымдық және электрхимиялық сипаттамаларын зерттеу.

- алынған анодты материалдарды сынақтан өткізу және электрхимиялық сипаттамаларын анықтау.

#### **Зерттеу нысаны:**

Біріншілік ток көздері үшін металл күйіндегі магний электроды және екіншілік ток көздері үшін магний ионы енгізілген висмут электроды.

#### **Ғылыми зерттеу тақырыбы:**

Магний электродының поляризациясы кезіндегі коррозиялық қабыршақтың қалыптасуы, өсу және олардағы зарядты тасымалдау үдерісі.

Висмут негізіндегі анодты материалда өтетін интеркаляция және деинтеркаляция үдерістерінің заңдылықтары.

### **Зерттеу әдістері.**

Препараттық синтез, гравиметрия, сызықтық (СВ) және циклдық (ЦВ) вольтамперометрия, импеданстық спектроскопия (IES), электрондық микроскопия (СЭМ), рентген-спектралды микроанализ (RSA), рентген-дифракциялық талдау (XRD), оптико-эмиссиялық спектроскопия.

### **Аппараттық қамтамасыз ету:**

Энергодисперсиялық рентген спектроскопия (ЭДРС) әдісімен талдау жүйесімен жабдықталған жоғары шешімді «Quanta 200i 3D» сканерлеуші электронды микроскопы (HR СЭМ), дифрактометр «RigakuMiniflex 600ge», потенциостат-гальваностат «Autolab PG STAT30», потенциостат-гальваностат «Biologic P300», потенциостат-гальваностат «Salatron analytical», аналитикалық таразылар «Sartorius AX224», «Empyreon Malvern Panalytical» рентгенді дифрактометры, «Thermo Fisher Escalab 250XI» растрлі Оже-электронды спектроскопия.

**Зерттеу деректанулық база және материалдары** металдардың коррозиясы, пассивті пленканың пайда болу механизмдері, магний-иондық аккумуляторларға арналған анодты материалдар, висмут электродтары, сондай-ақ осы зерттеу тақырыбына қатысты жаратылыстанудың басқа салалары бойынша 127 әдебиет көздерінен тұрады.

### **Ғылыми жаңалығы:**

Алғаш рет диссертациялық жұмыста:

- магний бетіндегі қабыршақ түзілу механизмінің жаңа моделі ұсынылды.

- магнийдің аномальді еруінің электрхимиялық параметрлерін сипаттайтын жаңа теория ұсынылды (вервей теңдеуі).

- висмут негізіндегі анод материалы синтезделді. синтезделген анод материалындағы магнийдің интеркаляциясы/деинтеркаляциясы, және матрицаның кристалдық торының өзгерісі зерттелді.

- анодтық материалдың синтезінің технологиялық сызбасы оптимизацияланып, ұсынылды.

### **Зерттеудің теориялық маңыздылығы:**

Жұмыстың теориялық маңыздылығы сульфатты электролиттерде магний электродының коррозиясының моделін жасау болып табылады. Осыған байланысты, магний металының коррозияға ұшырауының, нәтижесінде түзілген беттік пассивті қабаттың гетерогенділігі, сондай-ақ магний коррозия үдерісінің сатылығы мен механизмі зерттелді.

Таза магний анодына балама ретінде қолдану үшін синтезделген висмут электродына магний ионының интеркаляция/деинтеркаляция үдерісінің механизмі зерттелді және ол тәжірибелік жолмен расталды.

### **Практикалық құндылығы.**

Практикалық маңыздылығы – біріншілік ток көздері үшін магний электродының ұсынылған коррозия моделінің негізінде химиялық ток көздерінде күйін сипаттау және болжау мүмкіндігі пайда болды. Қуаттылығы жоғары висмут негізіндегі анод материалы синтезделді. Синтезделген материал жақсы көлемдік сымдылыққа ие болғандықтан, портативті немесе басқа да электрондық техникада ток жинақтағыш құралдың анод материалы ретінде пайдалануға мүмкіндік береді.

### **Қорғауға ұсынылатын негізгі жағдайлар:**

- сулы ерітінділерде магнийдегі коррозиялық үдерістің моделін жетілдіру.

- магнийдің коррозиялық үдерістің электрлік эквивалентті схеманы құрастыру.

- висмут негізіндегі интеркаляциялық материалдың алудың оңтайлы жағдайлары.

- интеркаляциялық материалды синтездеудің технологиялық схемасы.

**Диссертациялық зерттеудің негізгі нәтижелері** 12 ғылыми жұмыста жарияланды, оның ішінде:

- Скопус (Scopus) және Thomson Reuters компаниялары ақпараттық базасы мәліметтеріне сәйкес нөлдік емес импакт – факторға ие халықаралық ғылыми журналда жарияланған 1 мақалада;

- Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған журналдарда жарияланған 3 мақалада;

- шетелдік және республикалық халықаралық конференцияларда баяндалған 8 тезистерде;

### **Диссертацияның құрылымы мен көлемі.**

Диссертациялық жұмыс кіріспеден, үш тараудан, қорытындыдан, 127 басылымды қамтитын отандық және шетелдік әдебиеттер тізімінен тұрады. Жұмыс 104 бетте жазылып, 11 кесте, 66 сурет қамтиды.

**Диссертациялық зерттеу нәтижелері** бойынша төмендегідей қорытынды жасауға болады:

1. Біріншілік химиялық ток көздері үшін магний электродының коррозиялық үдерістерінің заңдылықтары гравиметриялық және электрхимиялық әдістермен белгіленді. Электронды-микроскопия және рентген-спектральді талдау әдістері арқылы магнийдің коррозиясы барысында күрделі беттік қабыршақ түзілетіні анықталды.

2. Магнийдегі коррозиялық процестің электрлік эквивалентті схемасы құрастырылды.

3. Коррозия үдерісінің моделі магнийдің бетіндегі қабыршақтың түзілуі табиғи магний оксидінің гидратация реакциясы арқылы жүретіні анықталды.

4. Анодқа арналған интеркаляциялық материалы үш түрлі жолмен синтезделді және құрамы оңтайландырылды. Оңтайлы анодтық материалдың синтезінің технологиялық сызбасы ұсынылды.

5. Синтезделген анодты материалдың морфологиялық, құрылымдық және электрхимиялық сипаттамалары зерттелді. Висмут негізіндегі анодтық материалдың магний ионымен әрекеттесуінің нәтижесінде  $Mg_3Bi_2$  түзілуі рентген-фазалық талдау нәтижесімен дәлелденді.

6. Синтезделген анодты материалының сиымдылығы ( $114 \text{ mA} \cdot \text{сағ}/\text{г}$ ) есептелді және эффективтілігі ( $\sim 40\%$ ) анықталды.

### **Міндеттерді шешудің толықтығын бағалау.**

Аталмыш диссертациялық жұмыста алға қойылған мақсатқа жету үшін қойылған міндеттер толыққанды орындалған.

- Гравиметриялық және электрохимиялық әдістермен бастапқы химиялық ток көздері үшін магний электродының коррозиялық процестерінің заңдылықтары анықталды.

- Магнийдегі коррозия процесінің электрлік эквивалентті схемасы жасалды.

- Су ортасында магниядағы коррозия процесінің моделі жасалды.

- Магний-иондық аккумуляторлар анодына арналған висмут негізіндегі интеркаляциялық материал синтезделді және оңтайландырылды.

- Синтезделген композициялық материалдың морфологиялық, құрылымдық және электрохимиялық сипаттамалары зерттелді.

- Алынған анодты материал сыналды және оның электрохимиялық сипаттамалары анықталды.

### **Диссертациялық жұмыс ұсынған шешімнің техникалық – экономикалық тиімділігін бағалау.**

Индустриялық ел болып табылатын Қазақстанда химиялық ток көздерін өндіру мәселесі өзекті және осы саладағы зерттеулер барынша перспективті болып табылады.

Магний электродындағы коррозия процесін зерттеу үшін диссертациялық жұмыста ұсынылған шешімдер оны химиялық ток көздерінде қолдану параметрлерін реттеу үшін маңызды. Коррозиялық белсенді магний металын интеркаляциялық композиттік материалға ауыстыру практикалық жағынан маңызды. Ғылыми-зерттеу жұмыстарын жүргізу және тиімді анодты материалды кейіннен іс жүзінде пайдалана отырып әзірлеу біздің Республикамыздың импортқа тәуелділігін едәуір

төмендетуге және отандық батареялар өндірісін жолға қоюға мүмкіндік береді.