

## **АННОТАЦИЯ**

диссертации на соискание степени доктора  
философии (PhD)

6D072000 – Химическая технология неорганических веществ

**Абильдина Айназ Кайратовна**

### **Электрохимические процессы на Mg-аноде в химических источниках тока**

Диссертация посвящена исследованию коррозии металлического магния в водных электролитах, разработке метода синтеза модифицированного анодного материала на основе интеркалированного магния и исследование физико-химических параметров полученного материала, а также испытаниям магний-ионных элементов (типа «swagelock cell») на основе синтезированного анодного материала. В ходе выполнения работы предложены модель формирования пленки во время окисления магния, определены состав пленки, а также предложены новые методы синтеза интеркаляционного анодного материала для магний-ионных аккумуляторов.

Все исследования проведены впервые, результаты оформлены в виде одной статьи в журналах с ненулевым импакт-фактором по данным информационной базы компаний Thomson Reuters и Скопус (Scopus), три статьи в журналах, рекомендованных ККСОН, а также в виде 8 тезисов в международных, республиканских научно-практических конференций и симпозиумов.

#### **Актуальность темы исследования.**

Развитие техники в последнее десятилетие привело к резкому развитию средств энергосбережения. Химические источники тока являются наиболее важным средством хранения энергии.

Аккумуляторы должны быть безопасными, недорогими, изготовленными из распространенных в земной коре компонентов и, главное, демонстрировать длительный цикл. Литиевые аккумуляторы используются в качестве источника энергии с самыми высокими удельной мощностью и плотностью энергии. Однако металл лития является дорогостоящим из-за его небольшого распространения в земной коре. В связи с этим, в качестве альтернативы литиевым источникам тока нами предложены магниевые источники тока с высокой плотностью энергии и из экологически чистых компонентов.

Электрохимические характеристики химических источников тока определяются свойствами используемого электрода. Поверхность металлического магния быстро подвергается коррозии под действием электролитов. Для решения поверхностных проблем магния исследуются новые классы электролитов. Однако многие электролиты агрессивны по отношению к коррозии и являются летучими. Для решения этой задачи

необходимо знать закономерности образования и роста пассивной пленки на магниевом электроде под действием простых электролитов, а также переноса в ней заряда.

Кроме того, одной из важных вопросов для широкого применения магниевого источника тока является оптимизация анодного материала, который можно использовать в обычных электролитах. Для решения проблемы магния в металлическом состоянии целесообразно использовать альтернативный анод. Исходя из последних исследований, в качестве альтернативного анода находят применение элементы d, которые могут легко образовывать интерметаллид с магнием. В качестве активного материала в данной работе был выбран висмутовый металл, обладающий высокой способностью образовывать с магнием интерметаллид благодаря своей ромбоэдрической структуре. В результате интеркаляции иона магния в висмут образуется  $Mg_3Bi_2$ . Несмотря на то, что в мире имеются доказательства интеркаляции магния в исследованиях, нет исследований, подтверждающих полную интерпретацию механизма электрохимического обратимого образования фазы  $Mg_3Bi_2$ .

В связи с этим изучение процессов, протекающих на магниевом аноде, и оптимизация анодного материала являются актуальными как с теоретической, так и с практической точки зрения.

#### **Цель диссертационной работы.**

Анализ функционирования магния в двух формах: магниевый анод в металлическом состоянии в первичных источниках тока и интеркаляционный магниевый анод во вторичных источниках тока.

Для достижения этой цели поставлены следующие задачи:

- установление закономерности коррозионных процессов магниевое электрода для первичных химических источников тока гравиметрическими и электрохимическими методами.
- составление электрическую эквивалентную схему коррозионного процесса в магнии.
- разработка модель процесса коррозии магния в водной среде.
- синтез и оптимизация интеркаляционного материала для анода.
- изучение морфологических, структурных и электрохимических характеристик синтезированного анодного материала.
- испытание полученного анодного материала и определение электрохимических характеристик.

#### **Объекты исследования:**

Магниевый электрод в металлическом состоянии для первичных источников тока и интеркалированный ионами магния висмутовый электрод для вторичных источников тока.

#### **Предметы научного исследования:**

Процесс образования, роста и переноса заряда в коррозионной пленке при поляризации магниевое электрода. Процесс интеркаляции иона магния в коспозитный материал на основе висмута.

#### **Методы исследования.**

Препаративный синтез, гравиметрия, линейная (СВ) и циклическая (ЦВ) вольтамперометрия, импедансная спектроскопия (IES), электронная микроскопия (СЭМ), рентгеноспектральный микроанализ (RSA), рентгенодифракционный анализ (XRD), оптико-эмиссионная спектроскопия.

**Источниковедческую базу и материалы исследования** составляют 127 источников литературы по коррозии металлов, механизмам образования пассивной пленки, анодным материалам для магний-ионных аккумуляторов, интеркаляционным висмутовым электродам, а также по другим областям естествознания, касающихся темы данного исследования.

#### **Научная новизна.**

В диссертационной работе впервые:

- предложена новая модель механизма образования пленки на поверхности магния.
- предложена теория, описывающая электрохимические параметры аномального растворения магния.
- синтезирован анодный материал на основе висмута. Исследованы интеркаляция/деинтеркаляция магния в синтезированном анодном материале и изменение кристаллической решетки матрицы.
- оптимизирована и предложена технологическая схема синтеза модифицированного анодного материала.

#### **Теоретическая значимость исследования.**

Теоретическая значимость работы заключается в разработке модели коррозии магниевого электрода в сульфатных электролитах. В связи с этим изучена поверхность пассивного слоя, образующегося в результате коррозии металлического магния, а также стадии и механизм процесса коррозии магния.

В качестве альтернативы чистому магниевому аноду был исследован механизм процесса интеркаляции иона магния на синтезированный висмутовый электрод и подтвержден экспериментальным путем.

#### **Практическая ценность.**

Практическая значимость заключается в том, что для первичных источников тока появилась возможность описания и прогнозирования состояния магниевого электрода в химических источниках тока на основе предложенной модели коррозии. Синтезирован интеркаляционный материал на основе висмута. Поскольку синтезированный материал обладает хорошей объемной емкостью, он позволяет использовать его в качестве анодного материала для накопителя тока в портативной или другой электронной технике.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

- новая модель коррозионного процесса магния в водных растворах.
- электрическая эквивалентная схема коррозионного процесса магния.
- модифицированный метод синтеза интеркаляционного материала на основе висмута.
- технологическая схема синтеза интеркаляционного материала.

**Основные итоги диссертационного исследования** опубликованы в 12 научных работах, в том числе:

- в одной статье, опубликованной в международном научном журнале, имеющая по данным информационной базы компаний Скопус (Scopus) и Thomson Reuters с ненулевым импакт фактором;

- в три статьи, опубликованных в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан;

- в восьми тезисах докладов на зарубежных и республиканских, международных конференциях и симпозиумах;

### **Структура и объем диссертации.**

Диссертационная работа включает в себя введение, три раздела, заключение, а также список использованных источников из 127 наименований. Работа изложена на 103 страницах, содержит 66 рисунков, 11 таблиц.

**По результатам диссертационного исследования** сделаны следующие выводы:

1. Определена закономерность коррозионного процесса магниевого электрода для первичных химических источников тока установленные гравиметрическим и электрохимическим методами. Методом электронно-микроскопии и рентген-спектрального анализа установлено, что в процессе коррозии магния образуется сложная поверхностная пленка.

2. Составлена электрическая эквивалентная схема коррозионного процесса в магнии.

3. Предложена модель процесса коррозии. Установлено, что образование пленки на поверхности магния происходит за счет реакции гидролиза природного оксида магния.

4. Оптимизирован способ изготовления интеркаляционного материала для анода. Предложена технологическая схема синтеза оптимального анодного материала для магний ионных батарей.

5. Исследованы морфологические, структурные и электрохимические характеристики синтезированного анодного материала. Результатом рентген-фазового анализа было доказано образование  $Mg_3Bi_2$  в результате взаимодействия анодного материала на основе висмута с ионом магния.

6. Расчитана емкость (114 мА\*ч/г) синтезированного анодного материала и определена его Кулоновская эффективность (~40%).

### **Оценка полноты решений поставленных задач.**

Цели и задачи, поставленные в диссертационной работе, решены полностью:

- установлены закономерности коррозионных процессов магниевого электрода для первичных химических источников тока гравиметрическими и электрохимическими методами.
- составлена электрическая эквивалентная схема коррозионного процесса в магнии.
- разработана модель процесса коррозии в магнии в водной среде.

- синтезирован и оптимизирован интеркаляционный материал на основе висмута для анода магний-ионных аккумуляторов.
- изучены морфологические, структурные и электрохимические характеристики синтезированного композитного материала.
- протестирован полученный анодный материал и определены его электрохимические характеристики.

**Оценка технико-экономической эффективности, предложенной в решении диссертационной работы.**

В Казахстане, являющейся индустриальной страной проблема производства химических источников тока весьма актуальна и исследования в этой области наиболее перспективны.

Предложенные в работе решения по изучению процесса коррозии на магниевом электроде важны для регулирования параметров его использования в химических источниках тока. Замена коррозионно-активного металлического магния на интеркаляционный композитный материал представляет практическую значимость. Проведение научно-исследовательских работ и разработка эффективного анодного материала с последующим практическим использованием позволит значительно снизить импортозависимость нашей Республики и наладить производство отечественных батарей.