

**АБИЛЬДИНА АЙНАЗ КАЙРАТОВНА**

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

6D072000 – Бейорганикалық қосылыстардың химиялық технологиясы

Философия докторы Phd дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми жетекшілері: химия  
ғылымдарының кандидаты,  
доцент Аргимбаева А.М.

Карл фон-Оссецкий атындағы  
Олденбург университетінің  
профессоры Майкл Варк  
(Олденбург, Германия)

Қазақстан Республикасы  
Алматы, 2020 ж

## МАЗМҰНЫ

### НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР КІРІСПЕ

#### 1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1	Магний химиялық ток көздерінің түрлері	10
1.2	Магнийдің сулы электролиттердегі анодтық еруінің ерекшеліктері	20
1.2.1	Теріс дифференц эффект	24
1.2.2	Магнийдің сулы ерітінділерде пассивтенуі	29
1.3	Магнийдің сусыз ерітінділердегі анодтық қасиеті	30
1.4	Анодтың электрхимиялық қасиеттерін жақсарту жолдары	36
1.4.1	Таза магнийді интерметаллид анодтарына ауыстыру	36
1.4.2	Химиялық ток көздеріндегі висмут негізіндегі анодтар	38
1.4.3	Висмут құрылымының магний ионының енуіне әсері	40
1.5	Әдеби шолу нәтижелеріне сүйене отырып, зерттеу мақсатын айқындау	44

#### 2 ЭКСПЕРИМЕНТТІ ЖҮРГІЗУ ӘДІСТЕМЕЛЕРІ

2.1	Сулы ерітінділерде біріншілік ток көздеріндегі магнийдің коррозиясын зерттеуде қолданылатын материалдар	46
2.2	Екіншілік химиялық ток көздері үшін интеркаляциялық анодтық материал дайындау технологиялары	46
2.3	Аппаратура және өлшеу әдістемелері	54

#### 3 НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛДАУ

3.1	Магний бетін гравиметриялық және оптикалық әдістермен талдау	57
3.2	Магний бетін сулы ерітінділерде поляризациялық зерттеу	69
3.2	Екіншілік ток көздері үшін интеркаляциялық анод материалына магний иондарын электрхимиялық жолмен енгізу	80
3.4	Дайын магний-висмут анодты материалына сынақ жүргізу	93

#### ҚОРЫТЫНДЫ

#### ПАЙДАЛАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

## НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Диссертациялық жұмыста келесі стандарттарға сілтемелер пайдаланылды:

МемСТ 6.38-90. Құжаттардың біріздендірілген жүйелері. Ұйымдастыру-өкімдік құжаттамалар жүйесі. Құжаттарды ресімдеу талаптары.

МемСТ 7.1-2003. Библиографиялық жазба. Библиографиялық сипаттама. Жалпы талаптар және құрастыру ережелері.

МемСТ 7.32-2001. Ақпарат, кітапхана және баспа ісі бойынша стандарттар жүйесі. Ғылыми-зерттеу жұмысы бойынша есеп. Құрылымы және ресімдеу ережесі.

МемСТ 7.9-95. Ақпарат, кітапхана және баспа ісі бойынша стандарттар жүйесі. Реферат және аннотация. Жалпы талаптар.

МемСТ 8.417-81. Өлшем бірліктерді қамтамасыз етудің мемлекеттік жүйесі. Физикалық шамалар бірліктері.

МемСТ 8.315-97. Өлшем бірліктерді қамтамасыз етудің мемлекеттік жүйесі. Заттар мен материалдардың құрамы мен қасиеттерінің стандартты үлгілері. Негізгі ережелер.

МемСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80). Зертханалық өлшеуіш шыны ыдыс. Цилиндрлер, мензуркалар, колбалар, пробиркалар. Жалпы техникалық шарттары.

## БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

ХТК – химиялық ток көзі  
МИА – магний-ионды аккумулятор  
ТДЭ – теріс дифференц эффект  
СБ – сутектің бөлінуі  
СБЖ – сутектің бөліну жылдамдығы  
ДМФА – диметилформамид  
АН – ацетонитрил  
ТГФ - тетрогидрофуран  
СЭМ – сканерлеуші электронды микроскопия  
РФА – рентген-фазалық анализ  
РСМ – рентген-спектральді микроанализ  
СВ – сызықтық вольтамперометрия  
ЦВ – циклдік вольтамперометрия  
ИС – импедансты спектроскопия  
ХП - хронопотенциометрия  
 $\eta$  – Кулон эффективтілігі  
 $D_{Mg}$  – магнийдің диффузия коэффициенті  
E – потенциал  
F – Фарадей саны  
 $i$  – поляризацияның тока тығыздығы  
 $q$  – электр энергиясының мөлшері  
 $n$  – реакцияға түсетін электрон саны  
 $\mu$  – химиялық потенциал  
 $M_{Mg}$  – магнийдің молярлы концентрациясы  
S – беттік аудан  
 $\upsilon$  – потенциал беру жылдамдығы  
 $\tau$  – поляризация уақыты  
I – ток күші

## КІРІСПЕ

### Жұмыстың жалпы сипаттамасы

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 қабыршақтың қалыптасу моделі ұсынылды, қабыршақ құрамы анықталды, сондай-ақ магний-ионды аккумуляторлар үшін анод материалдарын синтездеудің жаңа әдісі ұсынылды.

### Зерттеу 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.

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

**Зерттеу міндеттері:**

1. Біріншілік химиялық ток көздері үшін магний электродының коррозиялық процестерінің заңдылықтарын гравиметриялық және электрхимиялық әдістермен белгілеу.

2. Магнийдегі коррозиялық үдерістің электрлік эквивалентті схемасын құрастыру.

3. Сулы ортада магнийдегі коррозия үдерісінің моделін жасау.

4. Анодқа арналған интеркаляциялық материалды синтездеу және оңтайландыру.

5. Синтезделген анодты материалдың морфологиялық, құрылымдық және электрхимиялық сипаттамаларын зерттеу.

6. Алынған анодты материалдарды сынақтан өткізу және электрхимиялық сипаттамаларын анықтау.

**Зерттеу объектісі:** Біріншілік ток көздері үшін металл күйіндегі магний электроды және екіншілік ток көздері үшін магний ионы енгізілген висмут электроды.

**Зерттеу пәні:** 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.

**Ғылыми жаңалығы:**

Магний бетіндегі қабыршақ түзілу механизмінің жаңа моделі ұсынылды.

Магнийдің аномальді еруінің электрхимиялық параметрлерін сипаттайтын жаңа теория ұсынылды (Вервей тендеуі).

Висмут негізіндегі анод материалы синтезделді. Синтезделген анод материалындағы магнийдің интеркаляциясы/деинтеркаляциясы, және матрицаның кристалдық торының өзгерісі зерттелді.

Анодтық материалдың синтезінің технологиялық сызбасы оптимизацияланып, ұсынылды.

**Алынған деректердің негізділігі мен дұрыстығы:**

Барлық нәтижелер дұрыс және негізді болып табылады, өйткені барлық өлшемдер оптикалық және электрондық микроскопия, гравиметрия және нәтижелерді қайта шығару және статикалық өңдеу арқылы потенциодинамикалық вольтамперометрия әдістерін пайдалана отырып, стандартты әдістемелер бойынша тексерілген аспаптарда жүргізілді. Барлық қорытындылар эксперимент нәтижелерімен салыстырылды. Аспаптарды қосымша тексеру және калибрлеу стандартты ГОСТ әдістемелері (жоғарыда келтірілген сілтемелер) бойынша жасалды.

Зерттеудің бір бөлігі Олденбург университетінде (Германия) профессор Майкл Варктің жетекшілігімен, PhD доктор Патрик Боттке зертханасында жүргізілді.

Барлық нәтижелерді өңдеу арнайы лицензияланған компьютер бағдарламаларында өңделді.

**Теориялық маңызы:** 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 маңызы:**

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 сиымдылыққа ие болғандықтан, портативті немесе басқа да электрондық техникада ток жинақтағыш құралдың анод материалы ретінде пайдалануға мүмкіндік береді.

#### **Қорғауға ұсынылған негізгі мәселелер:**

1. Сулы ерітінділерде магнийдегі коррозиялық үдерістің моделін жетілдіру.
2. Магнийдің коррозиялық үдерістің электрлік эквивалентті схеманы құрастыру.
3. Висмут негізіндегі интеркаляциялық материалдың алудың оңтайлы жағдайлары.
4. Интеркаляциялық материалды синтездеудің технологиялық схемасы.

#### **Диссертациялық жұмыс тақырыбының ғылыми-зерттеу жұмыстарымен және әр түрлі мемлекеттік бағдарламалармен байланысы.**

Жұмыс Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің қолдауымен № 0143/БМҚ «Электрхимиялық түрлендірулерге негізделген процестердің іргелі негіздері» және АП08956413 "Магний-иондық аккумуляторларындағы интеркаляциялық процестердегі диффузияның рөлін зерттеу» мемлекеттік гранттық қаржыландыру шеңберінде орындалды.

**Автордың жеке үлесі.** А. К. Абильдинаның диссертациясында баяндалған нәтижелер автордың эксперименталды-зерттеу жұмыстарына және

талқылауларға тікелей қатысуымен алынды.

### **Жұмыстың практикалық нәтижелерінің апробациясы.**

Диссертацияның негізгі тұжырымдары мен нәтижелері келесі халықаралық және республикалық конференцияларда баяндалды және талқыланды:

1) Абильдина А. К., Аргимбаева А.М., Бахытжан Е.Г., Авчукир Х., Курбатов А.П., Буркитбаева Б.Д., Рахымбай Г.С. // Коррозионное поведение магния в нитратсодержащих диметилформамидных растворах // Қазіргі заманғы электрохимиялық өндірістердің теориясы мен практикасы, IV Халықаралық ғылыми-практикалық конференция, 14-16 қараша 2016 ж., Санкт-Петербург, 24-25 бет

2) А. К. Абильдина, Е.Г. Бахытжан, Х. Авчукир, А.М. Аргимбаева // Коррозионное поведение магния в электролитах первичных источников тока // XXI ғасырдағы Химия және химиялық технология «Л. П. Кулев атындағы студенттер мен жас ғалымдардың XVIII Халықаралық ғылыми-практикалық конференциясы». Томск политехникалық университеті, 29 мамыр -1 маусым 2017 ж, 188-189 бет.

3) Абильдина А.К., Бахытжан Е.Г., Аргимбаева А.М. // Электрохимия магния в различных электролитах // «Теориялық және эксперименттік электрохимиядағы заманауи әдістер», IX Бүкілресейлік ғылыми конференция, Плес қ., Ивановская обл., 4-8 қыркүйек 2017 ж

4) Абильдина А.К., Бахытжан Е.Г., Аргимбаева А.М. // Коррозионное поведение магния в сульфатных электролитах // «Теориялық және эксперименттік электрохимиядағы заманауи әдістер», IX Бүкілресейлік ғылыми конференция, Плес қ., Ивановская обл., 4-8 қыркүйек 2017 ж

5) Abildina A.K, Bakhytzhan Y.G., Weisenova G.S., Kurbatov A.P, Argimbayeva A.M. // Regularities of charge transfer in magnesium corrosion films // Abstract book of the 5th International Conference on Nanomaterials and advanced energy storage systems INESS-2017. Nazarbaev University, 9-11 тамыз, 2017ж, Астана, Қазақстан, 81 бет

6) А. К. Абильдина, Е.Г. Бахытжан, Х. Авчукир, А.М. Аргимбаева // Коррозия магния в диметилформамидных растворах // ЕНУ Хабаршысы, 2017ж, Химия сериясы, Т. 365, 190-196 бет

7) Abildina A.K, Bakhytzhan Y.G., Weisenova G.S., Argimbayeva A.M. // Charge transfer processes in magnesium corrosion films // КБТУ Хабаршысы, 2018ж, Техникалық сериясы, Т. 1, 1-5 бет

8) Есжан Е.Н., Абильдина А.К., Бахытжан Е.Г., Аргимбаева А.М. // Сульфатты электролит ерітінділеріндегі магнийдің коррозиялық қасиеттері // «Фараби Әлемі» атты студенттер мен жас ғалымдардың халықаралық конференциясы, әл-Фараби ат. ҚазҰУ, 9-12 сәуір, 2018, Алматы, Қазақстан, 186 бет.

9) Уразгелдиева Д.А., Абильдина А.К., Аргимбаева А.М. // Сусыз ерітіндіде магнийді электрхимиялық тотықсыздандыру // «Фараби Әлемі» атты студенттер мен жас ғалымдардың халықаралық конференциясы, әл-Фараби ат. ҚазҰУ, 8-11 сәуір, 2019, Алматы, Қазақстан, 218 бет



10) A.K. Abildina, A.M. Agimbayeva, D.A. Urazkeldiyeva // Reduction of magnesium on a bismuth substrate in dimethylformamide solution // ҚР ҰҒА баяндамалары, Химия ғылымдары, 2019 ж, Т.2, №324, 32-38 бет

11) Abildina A.K., Argimbayeva A.M., Kurbatov A.P. // Electrochemical intercalation of magnesium from non-aqueous solutions // «VII Жаңа функционалдық материалдар және жоғары технологиялар» Халықаралық ғылыми конференциясы, Тиват қ., Черногория, 23-27 қыркүйек 2019ж. 100 бет

12) Ainaz K. Abildina, Akmaral M. Argimbayeva, Andrey Kurbatov, Yeldana Bakhytzhan 1, Gulmira Rakhymbay, Michael Wark and Patrick Bottke // Study of Polarization Characteristics of Corrosion Films on Magnesium in Sulfate-Containing Electrolytes // Applied Science (IF=2.4) 2020, 10, 1406, 1-16 бет

**Жарияланымдар.** Орындалған жұмыстың нәтижелері 12 ғылыми басылымдарда жарияланды, соның ішінде ҚР Білім және Ғылым министрлігінің жоғары бақылау Комитеті бекіткен тізімге енген басылымдарында 3 мақала, Scopus және Thomson Reuters мәліметтер базасына кіретін басылымда 1 мақала, 8 баяндама шетелдік және халықаралық, республикалық ғылыми практикалық конференциялар мен симпозиумның жинақтарында жарияланды.

#### **Диссертациялық жұмыстың құрылымы мен көлемі**

Диссертациялық жұмыс кіріспеден, 4 бөлімнен және қорытындыдан тұрады. Диссертациялық жұмыстың көлемі 104 бет және оны орындау барысында 127 әдебиеттер көзі пайдаланылған. Жұмыс 11 кестемен және 66 суретпен көркемделген.

## ӘДЕБИ ШОЛУ

### 1 Негізгі бөлігі

#### 1.1 Магний химиялық ток көздерінің түрлері

Қазіргі заманғы электрхимияның маңызды міндеттерінің бірі – энергия тығыздығы жоғары жаңа қайта зарядталатын аккумуляторларды әзірлеу болып табылады.

Химиялық ток көздері – энергияны химиялық байланыс түрінде жинақтайтын және бұл энергияны тікелей электр энергиясына түрлендіретін электрхимиялық құрылғылар. Әдетте, химиялық ток көздері ұяшықтың оң полюсі болып табылатын катодтан, теріс полюсті құрайтын анодтан және электролиттік матрицадан тұрады. Катодтар жоғары тотығу дәрежелеріне ие материалдардан жасалады және тотықтырғыш болып табылады, керісінше анодтар тотығу дәрежесі төмен материалдардан жасалады және тотықсыздандырғыш болып табылады. Демек, ұяшықты жинау тепе-теңдіктен алыс метастабильді жүйе болып табылады. Мұндай ұяшықтың кернеуі электродтардың тотығу/тотықсыздану қабілетінің арасындағы айырмашылыққа байланысты және 1-ші теңдеу арқылы кез келген таңдалған жұптың термодинамикалық қасиеттері бойынша есептелуі мүмкін:

$$\Delta E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} \quad (1)$$

мұнда  $\Delta E_0$ -элементтің стандартты кернеуі,  $n$ -электрхимиялық реакция кезінде өтетін электрондар саны (разряд немесе заряд),  $F$  – 96485 Кл/мольді құрайтын Фарадей тұрақтысы,  $\Delta G_0$  – Гиббс энергиясы.

Батареяның өнімділігі көптеген факторлар бойынша бағаланады, олардың ең маңыздысы оның энергия сыйымдылығы, қамтамасыз ете алатын максималды қуаты, циклдену қабілеті және құны болып табылады. Батареяның барлық қажетті қасиеттерге ие болуы мүмкін емес, сондықтан нарық көптеген ток көздерін ұсынады, сондай-ақ батарея жүйесінің жаңа түрлерін әзірлеуге мотивация болып табылады. Менделеев периодтық жүйесін қарастыратын болсақ, металл литий аноды ең жоғары энергия мөлшерін қамтамасыз ететінін анық көруге болады. Алайда, анод ретінде оның таңдалуы көптеген кемшіліктерге ие: қымбат және пайдалану қауіптілігі жоғары (жарылғыш).

Электр энергиясын арзан және тиімді түрлендіру қажеттілігі, литий-ионды аккумуляторлардан басқа аккумуляторлардың жаңа жүйелерін зерттеуді күшейтті. Қайта зарядталатын магний-ионды аккумуляторлар жүйесі жоғары көлемді сыйымдылық сияқты қасиеттерге ие тағы бір қызықты кандидат болып табылады. Литийдің көлемдік сыйымдылығы 2061 мА·сағ·см<sup>-3</sup>-қа тең, ал магнийдің көлемдік сыйымдылығы 3833 мАч·сағ·см<sup>-3</sup>-қа тең. Яғни магнийдің көлемдік сыйымдылығы біршама жоғары болып табылады [1–4].

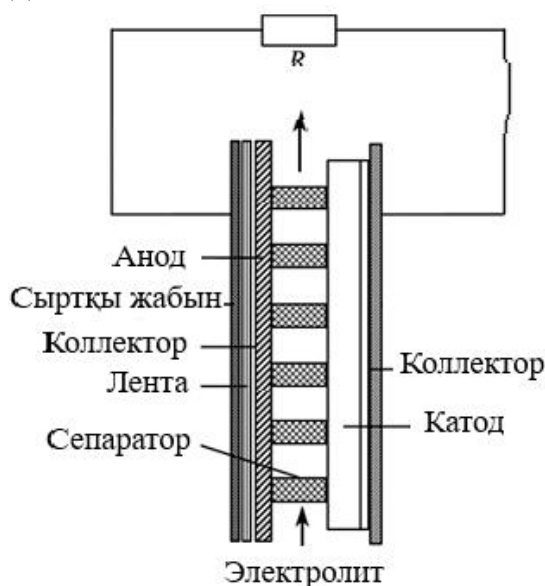
Сонымен қатар, магний металының сутекпен салыстырғанда тотықсыздану потенциалы басқа металдармен салыстырғанда төмен және -2,37 В-қа тең (литийдің тотықсыздану потенциалы ең төмен болып табылады). Бұдан

басқа, магний-ион ток көздері (литиймен салыстырғанда шамамен 43 есе көп) баға бойынша үлкен артықшылықтарға ие және табиғатта кеңінен тараған (литиймен салыстырғанда шамамен 300 есе көп). Бағасы коммерциялық жағынан тиімді, ал жер бетінде таралуы, тұрақты пайдалану мүмкіндігін қамтамасыз етеді. Бұдан басқа, литий-анод ток көздері циклдік пайдалану кезінде бетінде дендрит өсуінің дамуына әкеліп соқтырады, бұл металл литий анодын пайдалануының қауіпсіздік жағынан маңызды проблема болып табылады. Магний-аноды дендрит түзілуіне ұшырамайды және литиймен салыстырғанда атмосферада тұрақты, сондықтан магний-ион ток көздері қауіпсіздігі жағынан біршама алда [5]. Сонымен қатар, экологиялық аспектілер мұндай жүйелерді зерттеу мен өңдеуде аса маңызды болып келеді.

Сәйкесінше, магний металы ток көздерінің анодтық материалы ретінде кеңіне қолданылуы мүмкін: теңіз суымен белсендірілетін батарея, ерітілген оттегі бар теңіз су батареясы, ауа батареясы, сутегі тотығының жартылай құю батареясы, біріншілік және екіншілік батареялары .

*Теңіз суымен іске қосылатын аккумулятор*

Теңіз суымен белсендірілетін аккумуляторлар 1940-шы жылдары әскери қолдану талаптарын қанағаттандыру үшін алғаш рет әзірленді . Бұл батарея жүйесі әдетте екі міндетті бөліктен тұрады: анод – белсенді металл (магний) және катод – металл хлориді (мысалы,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{Cu}_2\text{I}_2$  және  $\text{PbCl}_2$ ) [6–9]. Батарея құрғақ күйінде құрастырылып, сақталғандықтан, ол әдетте ұзақ сақтау мерзіміне ие. Теңіз суымен іске қосылатын батарея құрылымы 1-суретте көрсетілген. Разряд кезінде электролит ретінде қолданылатын теңіз суы аккумуляторлық жүйеге құйылып, магний аноды электр энергиясын өндіру үшін электрондарды беріп жіберіп, белсендіріледі (активизацияланады). Катодта металл хлориді электрондарды қосып алып, тотықсызданады және ұяшықтың жалпы реакциясы жүреді.



Сурет 1 – Теңіз суымен белсендірілетін аккумулятордың сызбасы

Теңіз суымен іске қосылатын аккумуляторы объектті табу

құрылғыларында, электр торпедаларында, теңіз буйларында, "ауа-теңіз" құтқару жабдықтары сияқты үлкен қуатты қысқа мерзімді су асты құрылғыларында қолданылуы мүмкін.

Теңіз суымен іске қосылатын батареялардың түрлері: Mg/AgCl аккумуляторы, Mg/CuCl аккумуляторы, Mg/CuI<sub>2</sub> аккумуляторы және Mg/PbCl<sub>2</sub> аккумуляторы. Осы батареялардың ішінде Mg/AgCl батареясын электр торпедаларына арналған қуат көзі ретінде Bell Telephone Laboratories әзірленді. Бұл батареяның конструкциясы су асты құрылғыларына арналған ток көзі ретінде пайдаланылуы мүмкін жоғары қуатты басқа да шағын батареяларды әзірлеуге ықпал етті. Mg/AgCl батареялары үшін негізгі жалпы реакциялар:



Mg/AgCl аккумуляторы токтың үлкен тығыздығы кезінде жұмыс істей алады және 88 Вт·сағ/кг жоғары қуат тығыздығын қамтамасыз етеді [9]. Сонымен қатар, бұл батареяны температураның кең диапазонында пайдалануға және 5 жылдан астам құрғақ күйде сақтауға болады. Дегенмен, AgCl-нің бағасына байланысты Mg/AgCl батареясын пайдалану қымбатқа түседі. Mg/CuCl аккумуляторы бұрынғы Кеңес Одағында әзірленді және 1949 жылы коммерциялық жағынан қол жетімді болды. Mg/AgCl батареяларынан айырмашылығы, бұл батарея әлдеқайда арзан, себебі қымбат катод материалы (AgCl) салыстырмалы арзан CuCl катодымен ауыстырылды. Алайда, Mg/CuCl батареясы Mg/AgCl батареяларымен салыстырғанда аз меншікті энергия мен төмен сыйымдылыққа ие. Сонымен қатар, Mg/CuCl батареясын жоғары ылғалдылықта сақтау мүмкін емес. Сондақтан, CuCl катодының тотығуын болдырмау үшін үнемі аргон қажет, ал ол экономикалық жағынан тиімсіз болып табылады. Mg/CuCl батареясының негізгі қолданылу аймағы борттық метеорологиялық жабдықтар. Mg/CuCl батареялары үшін негізгі жалпы реакциялар:



Теңіз суымен активизацияланатын батареяның аноды өздігінен разрядталуы мүмкін [7]. Разрядталу үдерісі экзотермиялық реакция болып келеді. Өздігінен разрядталу үдерісі сутегі бөлінуіне ықпал ететін жанама реакция болып табылады:

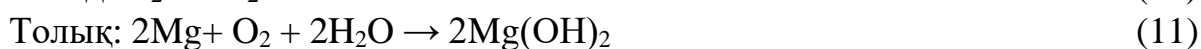
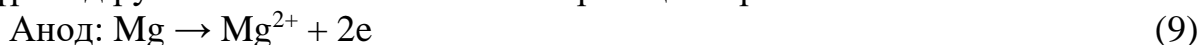


Өздігінен разрядталу үдерісі анодтық тиімділікті және магний анодының нақты сыйымдылығын төмендетеді, сондықтан ток генерациясы үшін металдың толық пайдаланылуы мүмкін емес. Алайда, өздігінен разрядталу үдерісі кезінде бөлінген сутегі электрод бетіне жақын электролитті ерітеді, сол арқылы разряд өнімдерінің өздігінен бөлініп түсуін тездетеді және белсенді электродтың салыстырмалы үлкен ауданын ұстап тұрады. Сонымен қатар, өздігінен разрядталу кезінде бөлінетін жылу аккумулятор жүйесін белсендіруде маңызды

рөл атқарады, демек, батареяның төмен температуралы жұмысын қамтамасыз етеді.

*Теңіз суында ерітілген оттегі негізіндегі батарея*

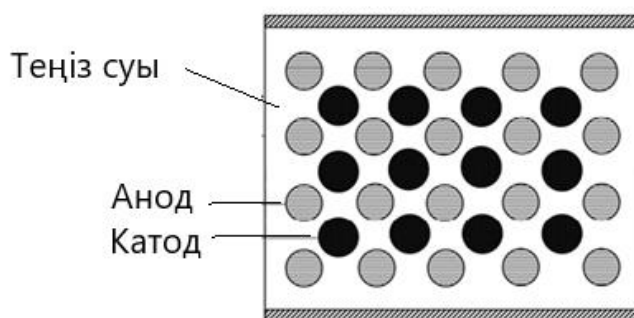
Оттегіде ерітілген теңіз суының батареясында анод материалы ретінде магний, ал электролит ретінде - теңіз суы қолданылады. Катод ретінде инертті электрод (көміртек немесе графит электроды) қызмет етеді және осы катодта өтетін негізгі реакция теңіз суындағы еріген оттегінің тотықсыздануы болып табылады [10,11]. Катод сарқылмайды және разряд кезінде екі рөл атқарады: біріншіден, катодтық реакция жүретін орын ретінде; екіншіден, оттегінің қалпына келуіне ықпал ететін катализатор ретінде қолданылады. Батареядағы ток түрлендіруіне әкелетін негізгі жалпы реакциялар:



Теңіз суында ерітілген оттегі негізіндегі батареяларын магнийдің өздігінен разрядталу қабілетінің күштілігіне байланысты жылы теңіз суында қолдануға болмайды. Бұл жанама реакцияны электродтың беттік ауданын кішірейту арқылы да азайту мүмкін емес.

Теңіз суындағы ерітілген оттегі негізіндегі батареялары 1 В-қа жуық элемент кернеуімен қамтамасыз ете алады. Алайда, теңіз суында оттегінің ерігіштігі төмен, яғни катод тогы салыстырмалы төмен болып табылады. Сол себепті, батарея қуатты су асты құрылғыларының талаптарын қанағаттандыру үшін энергияның жоғары тығыздығын қамтамасыз ете алмайды. Бұл ақауды батарея жүйесі арқылы теңіз суының өту жылдамдығын арттырумен жоюға болады. Ерітілген оттегі негізіндегі теңіз суының батареясы көбінесе ұзақтығы үлкен және қуаты аз су асты аппараттарында қолданылады.

Хасвольд және т.б. ғалымдар энергия көзі ретінде ерітілген оттегі бар теңіз суының батареясын пайдалана отырып, су асты көлік құралын ойлап тапты. Бұл батареяның бір элементі 133 Вт қуатпен жұмыс істеген кезде, автомобильдің қызмет ету мерзімі гидродинамикалық жоғалтулар 24 Вт болғанда 504 сағат, 17 Вт болған кезде 430 сағатты жұмыс істеген [10]. Бұл автомобиль теңіз деңгейінен 600 м төмен болған жағдайда 2 м/с жылдамдықпен 2963,2 км өтуі мүмкін. Бұл батареяның жоғарғы бетінің кескіні 2-ші суретте көрсетілген.

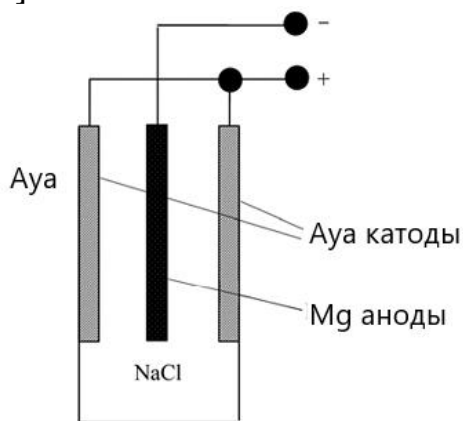


Сурет 2 – Еріген оттекті батареяның сызбасы

Көміртекті талшықтан жасалған магний өзектері мен катодтар ұяшықта параллель орналасқанын көруге болады. Электролит ретінде қызмет атқаратын теңіз суы аккумуляторлар жүйесіне бір шетінен кіреді және екіншісінен шығады. Ұяшық арқылы өтетін теңіз суының жолында оттегі концентрациясы азаяды, ал ағызу өнімдерінің концентрациясы артады. Сонымен қатар, теңіз суының химиялық құрамындағы бұл өзгерістер ұяшықтың ұзындығын арттыру арқылы ұлғаяды және ағынның жылдамдығын арттыру арқылы азаяды. Демек, элементтің кернеуі әдетте ағынның ұлғаюымен артады, бұл шынымен байқалады. Алайда, гидродинамикалық жұмыс ағынның ұлғаюына байланысты артатындықтан, батареяның шығу қуаты барынша жоғары мәнге жетіп, оңтайлы (оптималды) ағын жылдамдығына ие болады. Сонымен қатар, батарея разряд өнімдерімен ластанып, разряд сипаттамалары нашарлайды.

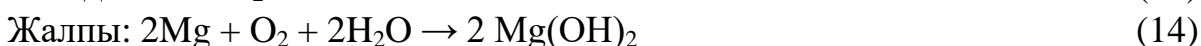
#### *Ауа аккумуляторлары*

Ауа аккумуляторы – энергияның жоғары тығыздығын және элементтің тұрақты кернеуін қамтамасыз ететін арнайы отын элементі болып табылады [12–14]. Бұл батареяның түрінде анод ретінде магний және катод ретінде диффузиялық электрод қолданылады. Электролит ретінде құрамында агрессивті тұзы бар бейтарап ерітінді қолданылады (NaCl). Магний-ауа батареясының құрылымы 3-суретте көрсетілген. Разрядталу үдерісінде ток генерациялау үшін магний аноды тотығып электрондарды беріп жібереді, ал катодта атмосфералық оттегі каталитикалық жолмен  $\text{OH}^-$  иондарына дейін тотықсызданады. Осылайша, ауадағы оттегі диффузиясына байланысты катод реагенті таусылмайды және электродтың жұмысы тоқтамайды. Магний аккумуляторлық жүйедегі жалғыз белсенді материал болғандықтан, энергия тығыздығы мен нақты сыйымдылық негізінен анодпен анықталады [12]. Дегенмен, ауа батареясының өнімділігі сыртқы жағдайларға да байланысты және тек аз температура диапазонында жақсы жұмыс істей алады [12].



Сурет 3 – Ауа батареясының сызбасы

Ауа батареясы үшін ток өндіретін және жалпы реакциялар:



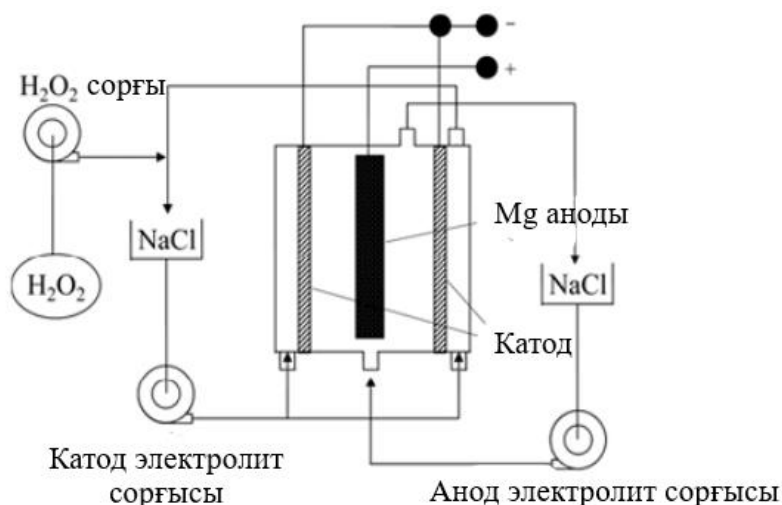
Магний-ауа батареясы 3,1 В теориялық кернеуді қамтамасыз ете алады, алайда нақты кернеуі тек 1,6 В-ке тең [12]. Бұл құбылыс негізінен магний бетінде түзілген  $Mg(OH)_2$  қабыршағымен байланысты. Қабыршақ реакция жүретін беттік ауданын азайтып, разряд потенциалын оңға жылжытады. Бұл кемшілікті жеңудің әдісі – анод ретінде таза магнийді магний құймаларына алмастыру болып табылады. Сонымен қатар, батареяның өнімділігін арттыру үшін қолайлы электролиттерді таңдау да маңызды.

Ху және басқа авторлар фосфоний хлоридінің ион сұйықтығы/су қоспасы негізіндегі жаңа электролитті ойлап тапты [15]. Олар бұл электролит магний-ауа батареясы үшін перспективті үміткер деп есептейді, себебі ол магний бетінде гел тәрізді қабыршақтың пайда болуына ықпал ететінін, нәтижесінде батарея ашық тізбекте тұрған кезде пассивациялатынын анықтады. Алайда, разряд үдерісі кезінде бұл фазааралық қабыршақ ұзақ уақыт бойы магнийдің тұрақты разрядын қамтамасыз ету үшін өткізгіш болады. Сонымен қатар, қабыршақ ашық тізбекте тыныштық күйінен кейін өзінің жоғары кедергісін қалпына келтіреді. Бұл құбылыс магний-ауа батареяларының ұзақ мерзімде жұмыс істеуіне септігін тигізеді. Себебі магнийдің жоғары реактивтілігі батарея жұмыс істемегенде жағдайда басылады.

Сонымен қатар, Ху [15] магнийдің бетінде қорғаныш беттік қабыршақ қалыптасуында судың да маңызды рөл атқаратынын анықтады. Су мөлшері 8%-ға жеткенде, батарея  $1 \text{ mA/cm}^2$  ток тығыздығында 1,6 В кернеуді қамтамасыз ете алады.

#### *Сутегі асқын тотығы бар жартылай отын батареясы*

Магний асқын тотығымен жартылай отын аккумуляторлық батареясында катод ретінде палладий және иридиймен легирленген көміртекті электроды және катодтың белсенді материалы ретінде сутегінің асқын тотығы ( $H_2O_2$ ) қолданылады [16,17]. Сондай-ақ, бұл батареяда анолит ретінде теңіз суы, ал католит ретінде  $NaCl$ ,  $H_2SO_4$  және  $H_2O_2$  қолданылады. Аккумуляторлық жүйедегі анод пен катод өткізгіш мембранамен бөлінген. Магний-сутегі асқын тотығынан жасалған жартылай отын батареяларының құрылымы 4-ші суретте көрсетілген.

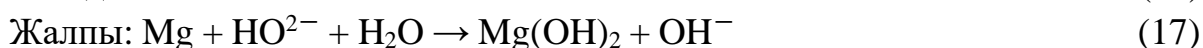


Сурет 4 – Магний/сутегінің асқын тотығы жартылай отын батареясы

Анод ретінде қызмет ететін магний немесе магний құймасы тотығу үдерісі кезінде электрон береді. Ал катодтағы сутегі асқын тотығы тотықсыздану реакциясы түрінде электрондарды қосып алып, ұяшықтың жалпы реакциясы жүреді. Негізінде, сутегі асқын тотығы бар жартылай отынды аккумуляторлық батареяның катоды разрядтау үдерісі кезінде жұмсалмайды, ол катодтық реакция жүретін орын болып табылады және сутегі тотығын қалпына келтіруді жеделдету үшін катализатор ретінде қызмет атқарады.

Магний-сутегі асқын тотығы жартылай отындық аккумуляторлары бейтарап электролитте теориялық жағынан 3,25 В кернеуін қамтамасыз ете алады, бұл магний-ерітілген оттегі және магний-ауа ток көзінен әлдеқайда жоғары шама болып табылады. Бұл артықшылығын негізінен катодтың белсенді материалына, яғни оттегімен салыстырғанда күштірек тотығу белсенділігіне ие  $\text{H}_2\text{O}_2$ -ге жатқызады.

Бейтарап электролиттегі магний-сутегі асқын тотығының негізіндегі жартылай отын батареяларына келесі ток өндіретін және жалпы реакциялар тән:



Сонымен қатар, бейтарап электролитте бұл батареяларда бірнеше жанама реакциялар жүруі мүмкін.

Сутегі асқын тотығының ыдырауы:



Магний анодының өздігінен разрядталуы:



Тұну реакциялары:



Бұл жанама реакциялар сутектің бөлінуіне ғана емес, сонымен қатар аккумуляторлық жүйеде  $\text{MgCO}_3$  және  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  шөгуін тездетеді, осы себептен элементтің нақты кернеуі және анод тиімділігі төмендейді. Әдетте шөгінділерді еріту үшін ( $\text{MgCO}_3$  және  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) катодитке күкірт қышқылын қосады, осылайша электродтың белсенді ауданын ұлғайтып және элементтің кернеуін ұлғайтады. Бұл батареяның қышқыл электролитінде теориялық кернеуі 4,14 В-қа тең [18].

Магний-сутегі асқын тотығы жартылай отын батареяларына келесі электрхимиялық реакциялар тән:



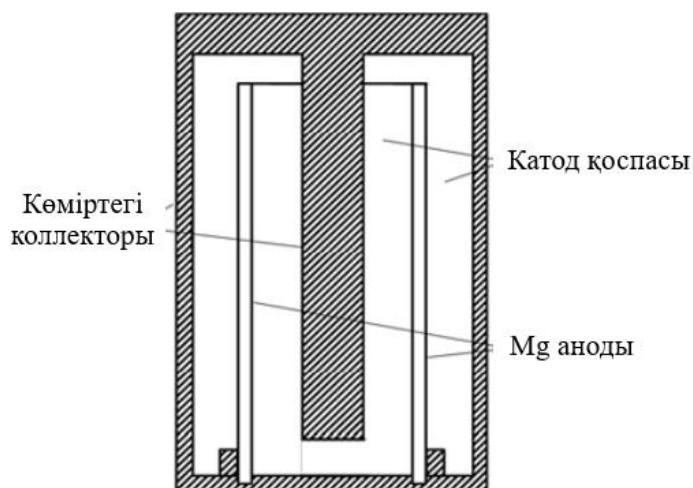
Қазіргі уақытқа дейін магний/сутегі асқын тотығынан жасалған жартылай отын батареясы негізінен төмен жылдамдықты және ұзақ мерзімді су асты көлік құралы үшін энергетикалық жүйе ретінде пайдаланылып келді [16]. Медейрос пен басқа авторлар [16] магний-сутегі асқын тотығының жартылай отын батареясының өнімділігіне әсер етуші факторларды зерттеді. Олар батареяның



өнімділігі негізінен анолит пен католит шығынына, сутегі тотығының концентрациясына, жұмыс тогының тығыздығына және батарея жүйесінің температурасына тәуелді екенін анықтады. Сонымен қатар, Медейрос және т.б. ғалымдар әртүрлі катод материалдарының магний-сутегі асқын тотығының негізінде жартылай отын батареяның разрядтық сипаттамаларына әсерін зерттеді. Нәтижелері,  $25 \text{ mA/cm}^2$  ток тығыздығында палладий мен иридиймен катализацияланған никель фольгасынан жасалған электрокатализаторды пайдалану кезінде батарея 1,3 В кернеуді қамтамасыз етті, ал бұл кернеу палладий мен иридиймен катализацияланған көміртегінің электрокатализаторын сынау кезінде 1,5 В-ке жетті.

*Біріншілік батарея және екіншілік аккумулятор*

Біріншілік батарея тек бір рет пайдаланыла алады және зарядтау кезінде бастапқы күйге орала алмайды. Магний біріншілік батареяда анод ретінде магний немесе магний құймалары, ал катод ретінде - марганец диоксиді ( $\text{MnO}_2$ ) қолданылады. Әдетте электролит ретінде магний перхлораты ( $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ) қолданылады [19, 20]. Магний біріншілік ток көздерінің құрылымы 5-суретте көрсетілген.

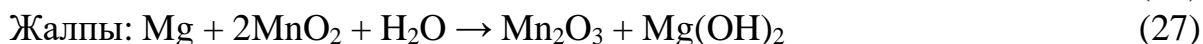
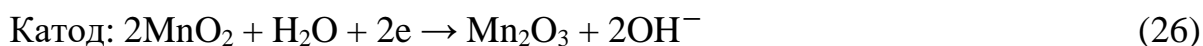


Сурет 5 – Біріншілік батарейдің сызбасы

Батарея, ортасында орналасқан көмір өзегі (стержень) бар, колонка түрінде екенін байқауға болады. Бұл көмір өзегі батарея жолын қысқарту үшін ұяшық қабырғасына қосылған. Сонымен қатар, магний аноды катодты материалдардың қоспасымен қоршалған. Ол магний анодымен, көміртек өзегімен және ұяшықтың қабырғасымен жақсы байланысады. Осылайша, реакцияға түсетін беттік ауданы артады. Разряд үдерісінде магний аноды электрондарды беріп, электр энергиясын өндіру үшін магний перхлоратында белсенді күйге түседі. Катодта марганец диоксиді тотықсызданып, электрондарды қосып алады және жалпы реакция орнайды.

Магний-марганец диоксидінің біріншілік батареясы үшін ток түзуші және жалпы реакциялары келесідей:





Магний-марганец диоксидінің біріншілік батареясы 2,8В теориялық кернеуді қамтамасыз етеді [21]. Магний беті әдетте  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  немесе  $\text{MgO}$  қабыршағымен жабылған, ал ол өз алдына электродтың белсенді ауданын азайтады және кернеуді 1,9-2,0 В дейін төмендетеді. Сонымен қатар, бұл қабыршақ «кешіктіруші кернеу эффектісін» туғызады, бірақ магний анодын қорғайды және сақталу барысында өздігінен разрядталуын алдын алады.

Дегенмен, қорғаныс қабыршағы тұрақсыз болғандықтан, разрядталу үдерісінде шытынауы мүмкін. Жарылған қабыршақты қалпына келтіру қиын, сондықтан магний аноды периодты түрде пайдалану кезінде қатты өздігінен разрядталуға ұшырайды, бұл анодтың тиімділігінің төмендеуіне және батареялар жүйесінде бөлінетін сутектің жиналуына әкеледі. Электролитке  $\text{BaCrO}_4$  және  $\text{Li}_2\text{CrO}_4$  сияқты коррозия ингибиторын қосу - бұл өздігінен разрядталуды болдырмайтын және үздіксіз жұмысын қамтамасыз ететін тиімді әдіс болып табылады [21]. Тізбекті разряд үдерісінде магнийдің анодтық тиімділігі – 60-70%, ал периодты немесе төмен ток тығыздығы кезіндегі разряд үдерісінде – 40-50% құрайды. Магний-марганец диоксидінің біріншілік батареясының орташа кернеуі 1,6-1,8 В құрайды, бұл мырыш-марганец диоксидінің біріншілік батареяларына қарағанда әлдеқайда жоғары. Және де магний-марганец диоксиді біріншілік батареялары  $-20^\circ\text{C}$  төмен температурада жұмыс істей алатыны анықталды [21].

Екіншілік батареялары разрядталғаннан кейін қайта зарядталып бастапқы күйге оралуы керек. Екіншілік магний батареяларында анод ретінде магний немесе магний құймалары, ал катод ретінде - сульфидтер, оксидтер немесе ауыспалы металдардың органикалық қосылыстары қолданылады. Әдетте электролит ретінде органикалық полярлы апротонды еріткіштер қолданылады. Тәжірибелік аккумуляторлық батареяларды әзірлеудің негізгі технологияларының бірі магнийдің қайтымды тотығу-тотықсыздану (тұндыру және еріту) процесін құру болып табылады [22]. Алайда, магний сумен (ылғалмен) және басқа да апротонды еріткіштермен тез тотығатындықтан, пассивті қабыршақ пайда болады. Соның салдарынан, электрхимиялық қайтымды тұндыру және еру процесін орнату суда ғана емес, сондай-ақ органикалық қосылыстарда да қиындық туғызады.

Магнийді тұндыру/ерітудің қайтымды процесін іске асырудың ықтимал нұсқаларының бірі, эфир ерітіндісінен және магнийорганикалық кешеннен тұратын электролит ретінде Гриньяр реактивтерін пайдалану болып табылады [2,23]. Көптеген зерттеулердің нәтижесінен, мұндай электролиттік жүйеде магнийдің бетін ешқандай пассивті қабыршақ жаппайды және одан кейін магнийді тұндыру және еріту үдерісі төмен кернеуде жүреді. Сонымен қатар, ион сұйықтықтары магнийдің екіншілік батареяларында қолданылатын электролиттер рөліне жақсы кандидат болып табылады [23]. Бұл электролит еріткішсіз тек иондардан тұрады және соның салдарынан химиялық ток көздеріне қажет қасиеттердің кең спектрін қамтамасыз етеді. Магнийдің

екіншілік батареяларының зарядтық-разрядтық сипаттамалары  $Mg^{2+}$  иондары баяу диффузияланатын катод материалына байланысты.

Демек, екіншілік батареялардың кірістірілген (интеркаляцияланған) катоды үшін қолайлы материалды таңдау өте маңызды. Труонг және басқалары [24]  $MgCoSiO_4$  катод материалын жоғары температуралы қатты фазалы реакцияны, балқытылған тұз және аралас солватермиялық әдісті қолдана отырып дайындады. Электрхимиялық мәліметтерден, мезо-кеуекті  $MgCoSiO_4$  материалы сәйкесінше көлемдік материалдармен салыстырғанда жоғары катодтық ток шыңын, үлкен разряд сыйымдылығын және біршама жоғары жазық платосын көрсетті. Бұл құбылыс негізінен, мезо-кеуекті  $MgCoSiO_4$  электродының электролитпен жанасатын үлкен беттік ауданына ие болуына және осылайша, электрхимиялық реакциялардың жүруі үшін неғұрлым белсенді учаскелерді қамтамасыз етуіне байланысты. Сондай-ақ, кеуектердің жұқа қабырғалары электрондар мен иондардың тасымалдау/диффузия жолын қысқартады. Тиісінше, мезо-кеуекті құрылымы бар катодты материалды пайдалану қайта зарядталатын магний батареяларында оның реакциялық белсенділігін арттыру үшін жаңа әдіс болып табылады.

Батарея өнімділігі көптеген факторларға байланысты: энергия сыйымдылығы, максималды қуаты, циклділігі және құны. Литий, әрине, энергияның ең жоғары мөлшерін қамтамасыз етеді. Дегенмен, анод ретінде таңдауына оның бірнеше кемшіліктері кедергі болады: металл салыстырмалы түрде қымбат және оны пайдалану қауіпті. Литий батареяларынан кейінгі перспективті материалдарды іздеу, энергияның жоғары тығыздығына ие магний анодты аккумуляторларға бағытталған.

1-кестеде магний металының литий металына қарағанда энергия тығыздығы жоғарырақ екендігі көрсетілген.

Кесте 1 – Магний мен литийдің салыстырмалы сипаттамалары

Сипаттама	Магний	Литий	Натрий
Тығыздығы ( $г/см^3$ )	1,74	0,53	0,96
Салыстырмалы сыйымдылығы ( $A*caғ/г$ )	2,23	3,88	1,16
Көлемдік сыйымдылығы ( $A*caғ/см^3$ )	3,83	2,06	1,12
Стандартты потенциал (В)	-2,36	-3,05	-2,71
Валенттілігі	2	1	1
Әлем бойынша өндірілуі (кг/жыл)	$6,3*10^9$	$2,5*10^7$	$10^{10}$
Катион радиусы (нм)	0,065	0,068	0,095
Поляризация күші ( $10^4 pm^{-2}$ )	4.73	2.16	1.11
Кеңістіктегі координациясы	Октоэдр	Октоэдр және тетраэдр	Октоэдр және призма

Mg/Mg<sup>2+</sup> жұбының тотығу-тотықсыздану потенциалы Li/Li<sup>+</sup> жұбына қарағанда 1В-қа жоғары. Бұдан басқа, магний зарядының сыйымдылығы (2230 мА\*сағ/г) литиймен салыстырғанда (3820 мА\*сағ/г) төмен. Магний негізіндегі батареялар энергия тығыздығы бойынша литий негізіндегі батареяларға қарағанда төмен. Литий батареяларымен салыстырғанда, магний ток көздерінің қауіпсіздігі және төмен құны, сондай-ақ қалдықтарын жоюдың қарапайымдылығы сияқты қасиеттері басым. Сонымен қатар, магний қосылыстары жер қыртысында мол таралған және олардың көпшілігі улы емес болып келеді.

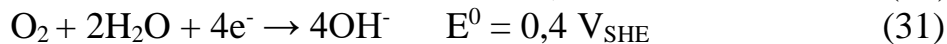
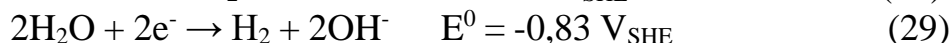
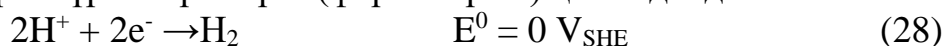
## 1.2 Магнийдің сулы электролиттерінде анодтық еруінің ерекшеліктері

Металл коррозиясы - қоршаған ортамен, яғни сулы электролитпен әрекеттесуіне байланысты металдың тотығу дәрежесінің өзгеруіне әкелетін электрхимиялық үдеріс. Бұл үдеріс электродтың ерітіндімен шекарасында электрон алмасуы арқылы және ион бөлшектерінің түзілуіне әкелетін металл атомдарының тотығуымен жүреді. Магний үшін жартылай тотығу реакциясы:

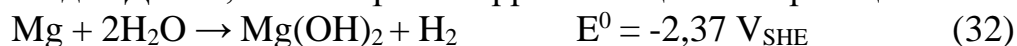


Электр-бейтараптықты сақтау үшін бөлінген электрондар басқа реакция арқылы тұтынуы керек. Сондықтан, тотығу немесе анодтың жартылай реакциясы, тотықсыздану немесе катодтың жартылай реакциясымен бірге жүруі керек. Бұл реакцияда молекула, атом немесе ион электрондарды қосып алады, осылайша оның тотығу дәрежесі төмендейді.

Қоршаған ортаға байланысты электрондардың акцепторлары ретінде әртүрлі тотықтырғыш заттар болуы мүмкін. Алайда, коррозия кезіндегі тотықсызданудың бастапқы реакциялары сутегі бөліну реакциясы және оттегінің тотықсыздану реакциясы болып табылады. Олардың әрқайсысы қышқылдарда немесе негіздерде түрлі түр өзгерістерін (формаларын) қабылдайды:

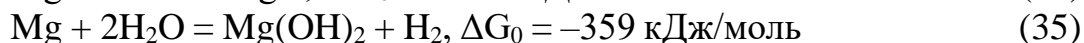
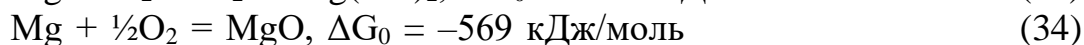
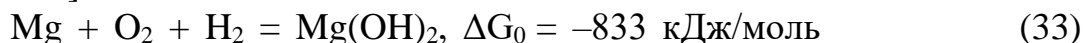


(28) және (29) реакциялары қышқыл ортада, (30) және (31) реакциялары бейтарап және сілтілік ортада жүреді. Жоғарыда келтірілген реакциялар, барлық металдардың коррозия процесінде маңызды рөл атқаратын, ерітілген оттегінің концентрациясына тәуелді емес. Өйткені, магний құймаларының коррозиялық потенциалы ( $E_{\text{corr}}$ ) судың қалпына келуі басым катодтық реакция болатын режиммен шектеледі. Өйткені, магний құймаларының коррозиялық потенциалы ( $E_{\text{corr}}$ ) судың тотықсыздануы доминантты катодтық реакция болатын келетін режиммен шектелген (1 В) [25]. Жоғарыда келтірілген реакциялардан, магнийге атмосфералық әсер еткен жағдайда, катодтық реакция ретінде судың тотықсыздануы болады. Демек, магний үшін коррозияның жалпы реакциясы:



Ток көздерінде анодтық материал ретінде қолданылатын магнийдің басты

кемшілігі – коррозияға төзімсіздігі. Термодинамикалық жағынан магний өте белсенді материал болып табылады. Магний тотығуының тиісті реакциялары үшін Гиббс ( $\Delta G_0$ ) стандартты еркін энергиясы мәндерінің өзгеруі теріс болып табылады [26–28]:



Бұл дегеніміз, табиғи жағдайларда магний тотыққан түрге өздігінен түрленуге қабілетті. Сондықтан, магнийді құрамында оттегі немесе су бар ортада ұстаса, бетінде әрдайым оксидті немесе гидроксидті қабыршақ пайда болып, тез тотығады [29,30]. Магний металл күйіне қарағанда, тотыққан күйі, 2-ші кестеде көрсетілгендей термодинамикалық тұрақты болып табылады. Коррозия – магнийдің батырылған ортасына байланысты әртүрлі тотыққан формалары пайда болатын тотығу процесі. 2 – кестенің деректеріне сәйкес, магний коррозиясы – бұл өздігінен үдеріс. Магний пайдаланатын орталарының көпшілігінде термодинамикалық тұрақсыз болып келеді, себебі ол өзінің  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  сияқты тотыққан қалыптарында тотықпаған күйімен салыстырғанда теріс химиялық потенциалға ие.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -нің  $\text{Mg}^{2+}$  немесе  $\text{MgO}$ -мен салыстырғанда теріс химиялық потенциалы, ерітіндідегі  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -нің  $\text{Mg}^{2+}$  немесе  $\text{MgO}$  қарағанда тұрақты коррозиялық өнім екенін көрсетеді.  $\text{MgH}_2$  қосылысының теріс химиялық потенциалы (2-кесте) оның ылғал мөлшерінің мүлдем болмаған жағдайында бөлме температурасында тұрақты болатындығын көрсетеді.

Магний – таза суда коррозияға ұшырайтын термодинамикалық тұрақсыз материал болып табылады [31–33]. 2-кестедегі мәліметтер (2.3) теңдеуіне сәйкес сутектің бөлінуімен жүретін магнийдің  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -ге дейін тотығуын көрсетеді [31,34].

Кесте 2 – 25 °С темепературадағы әртүрлі фазалық жағдайындағы магний мен оның қосылыстардың химиялық потенциалдары [27,35]

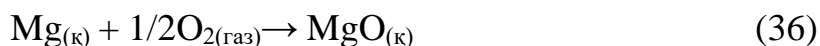
Магнийдің тотығу өнімі	Тотығу дәрежесі	Фаза	$M_0$ , кДж/моль
Mg	0	Қатты	0
$\text{Mg}^+$	+1	Иондық күйде	-255,4
$\text{Mg}^{2+}$	+2	Иондық күйде	-456,4
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	+2	Қатты	-833,2
$\text{MgH}$	-1	Газ тәріздес	+142,4
$\text{MgH}_2$	-2	Қатты	-33,5
$\text{MgO}$	+2	Қатты	-569,4
Ескерту: Коррозиялық өнімнің химиялық потенциалы неғұрлым теріс болса, соғұрлым тұрақты болады			

Магний мен оның құймаларының салыстырмалы төмен коррозиялық

беріктігін негізінен екі басты фактормен түсіндіруге болады. Біріншіден, тіпті оттегі болмаған жағдайда да коррозияға ұшырауына мүмкіндік беретін магнийдің жоғарғы электртеріс потенциалы. Нәтижесінде теріс потенциалда судың қалпына келуінің катодты реакциясы басым болады. Екіншіден, магнийде пайда болған кез-келген беттік қабыршақтың қорғаныш қасиеттерінің нашарлығы. Бұл магнийде пайда болатын кез-келген оксид немесе гидроксид қабыршағы көптеген сулы ортада немесе ылғал болған кезде еритінін білдіреді. Сонымен қатар, магнийдің беттік қабыршақтары металл магнийдің бетін толығымен жаба алмайды және дефекті көп болып келеді (Пиллинг-Бедворс қатынасы, төменде түсіндірілген) [36].

Магнийдің судағы коррозиясының жүру жағдайларымен таныстырмас бұрын, магнийде пайда болған қабыршақтың түзілуінен және қасиеттерін сипаттаудан бастаған жөн.

Сусыз ортада магний ауада лезде бөлме температурасында реакцияға түсіп, магний оксиді түзіледі:

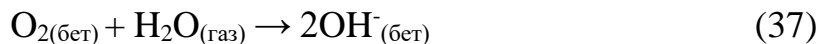


Реакция өте экзотермиялық, сондықтан магнийдің ұсақ ұнтақтары пирофорлық болып табылады. Алайда, реакция нәтижесінде қалыңдығы бірнеше нм-ге тең магнийде беттік қабыршақ пайда болады. Қоршаған орта температурасында құрғақ ауада металдардағы оксидті қабыршақтың пайда болуы әдетте Кабрер-Мотт катионды тасымалдау механизмімен сипатталады. Бұл механизм бойынша, қабыршақтың өсуі логарифмдік қатынаста белгіленеді [37]. Яғни, құрғақ және ылғалды ауада (және су буында) магнийдегі MgO қабыршағының өсуін логарифмдік кинетиканың көмегімен сипаттауға болады. MgO қабыршағы 0,42 нм-ге тең текше галит құрылымына ие [38]. MgO ерітіндіден металды оқшаулап тұратынын атап өту маңызды. MgO-дің электронды өткізгіштігі өте төмен. Алайда электрондарды туннельдеуге мүмкіндік беретін жұқа қабықша түзсе, оның катод ретінде әрекет етуі әбден мүмкін. Магний бетінде пайда болатын коррозия өнімдері де (мысалы, брусит және магний гидроксикарбонаттары) изолятор болып табылады.

MgO/Mg Пиллинг-Бедворттың (оксиді/металдың көлемдік қатынасы) қатынасы 0,81 құрайды. Оксид қабатының іштен өсетін болса (оттегі иондарының тасымалдануынан) созылмалы кернеуге және магний оксиді қабатының бұзылуына әкеледі. Алайда, егер оксид сыртқа қарай өссе (Mg<sup>2+</sup> диффузиясынан), жаңа оксид оксид/газ қабаттарының шекарасында түзіледі және көлемінің қысқаруына байланысты созылмалы кернеу дамымайды [39,40]. Демек, бөлме температурасында пайда болған MgO қабатының табиғатын алдын-ала болжау мүмкін болып табылады.

Су буының қатысында магнийдегі MgO қабыршағының қалыптасуы мен өсуі зерттелген және оны үш сатылы үдеріс ретінде сипаттаған. Бірінші және екінші кезең диссоциацияланған су адсорбциясынан және сәйкесінше MgO аралшаларының пайда болуы/өсуінен тұрады. Үшінші кезеңде металдың беті 4 нм MgO кристалдық қабатымен толығымен жабылған. Оның қалыңдығы кері логарифмдік кинетикаға сәйкес өте баяу өседі. Магний MgO қабыршағының арқасында қоршаған орта температурасында құрғақ ауада жақсы коррозияға

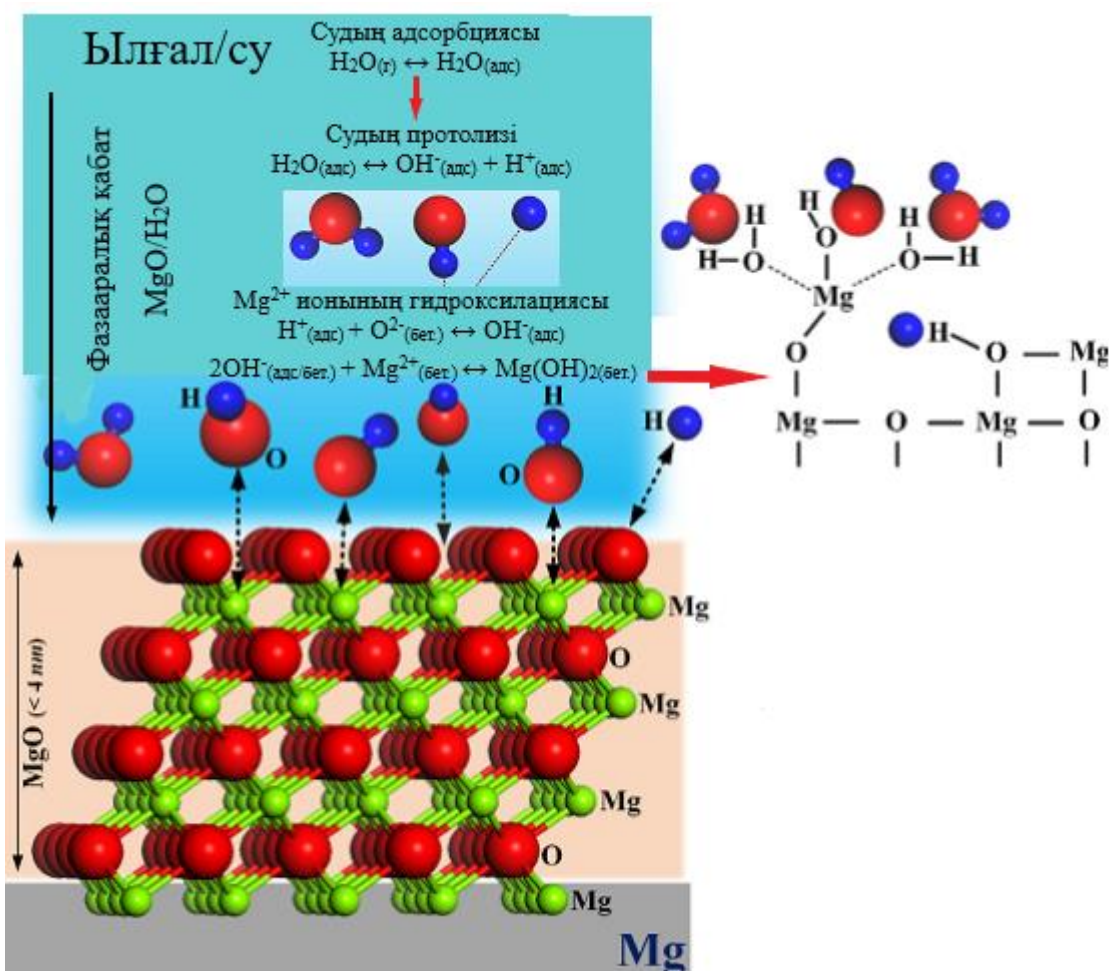
төзімді екенін көрсетті. Негізі, металдардың көпшілігі сусыз ортада ерекше коррозияға төзімді болып келеді. MgO-дегі судың химисорбциясын Рефсон [41] зерттеді, ол бұл үдерістің, әсіресе MgO бетінде қолайлы екенін көрсетті. Адсорбцияланған судың молекулалары OH<sup>-</sup> және H<sup>+</sup> түзілуімен диссоциацияланады (яғни протолизге ұшырайды), бұл MgO бетінің гидроксилденуіне әкеледі:



Баламасы:

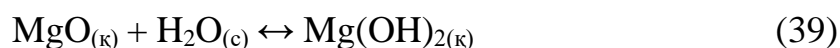


MgO қабыршағының гидроксидке айналуы 6-суретте келтірілген.



Сурет 6 – MgO бетінің гидроксилдеуінің схемалық иллюстрациясы. Сурет [46,46,47] -те берілген ақпаратқа негізделеді.

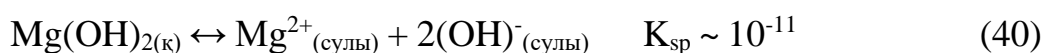
Магний бетіндегі дәл осындай екі қабатты құрылым ылғалдың қатысында немесе суға батырылған кезде басым болады, яғни магний бетінің коррозиясын сипаттайтын ең қолайлы сценарий болып табылады. Қатты Mg(OH)<sub>2</sub> (брусит) түзілуіне әкелетін қатты MgO-нің сумен реакциясы (>1 ppm H<sub>2</sub>O) су буының төмен концентрациясы кезінде де тепе-тең термодинамикасына ықпал етеді. Сұйық күйдегі сумен реакциясы:



Тиісінше, MgO мен су буының арасында жүретін реакциясы жоғарғы Mg(OH)<sub>2</sub> қабатынан және төменгі MgO қабатынан тұратын бірнеше қабатты қабыршақтың пайда болуына әкеледі.

MgO және Mg(OH)<sub>2</sub> суда салыстырмалы түрде ериді. Осылайша, магний бетінде пайда болған қабыршақ бейтарап және қышқыл сулы ерітінділерде қорғанысқа ие емес.

Гидроксидті қабыршақтың еруі (40 теңдеуіне сәйкес) электролиттің рН мәнінің жоғарылауына әкеледі [35,42–45]:



MgO бруситке қарағанда әлдеқайда еритіндігін атап өтуге болады [48]:



Магнийдің бетіндегі сулы қабыршақ Mg(OH)<sub>2</sub>-іне қарағанда оңай сіңіріледі. Сондықтан бруситпен салыстырғанда MgO ерігіштігі басым болып келеді және бруситтің тұнуына мүмкіндік береді. 1969 жылы Вермилия және ғалымдар тобы магний коррозиясының «еру-тұну» механизмін ұсынды, онда MgO қабыршағының еруі және бруситтің макроскопиялық тұнбаға айналуы сипатталған. MgO қабыршақсының жұқаруы тотығудың қайта басталуына (MgO түзілуіне) немесе металл мен сұйық су арасындағы тікелей реакцияға әкелуі мүмкін.

### 1.2.1 Теріс дифференц эффект

Магний бетіндегі анодтық процестер өте күрделі болып табылады. Сонымен қатар магнийдің беттік қабыршағының болуына ғана емес, өзінің бірегей электрхимиясына байланысты белгілі бір ерекшеліктерге ие.

Магний – анодтық поляризация кезінде теріс дифференц эффектке (ТДЭ) ие ерекше металл болып табылады. Ол магнийдің тотығуы кезінде сутегінің бөліну жылдамдығының артуымен жүреді. Коррозия диаграммасына (Эванс диаграммасы) сәйкес магнийдің осылай тотығуы заңдылыққа сәйкес келмейді. Себебі, потенциалдың анодтық аймаққа ығысуы металдың электрхимиялық тотығу жылдамдығын арттыру керек. Ал ол сәйкесінше сутектің бөліну жылдамдығының азаюына әкелуі тиіс.

Теріс дифференц эффект – I<sub>0</sub> еркін коррозия потенциалы кезінде сутектің бөліну жылдамдығының (поляризация тогының тығыздығының мәні нөлге тең) және I<sub>H</sub> анодтық поляризация потенциалы (немесе ток тығыздығы) кезінде сутектің бөліну жылдамдығының арасындағы айырмашылық ретінде анықталады (Δ):

$$\Delta = I_0 - I_H \quad (42)$$

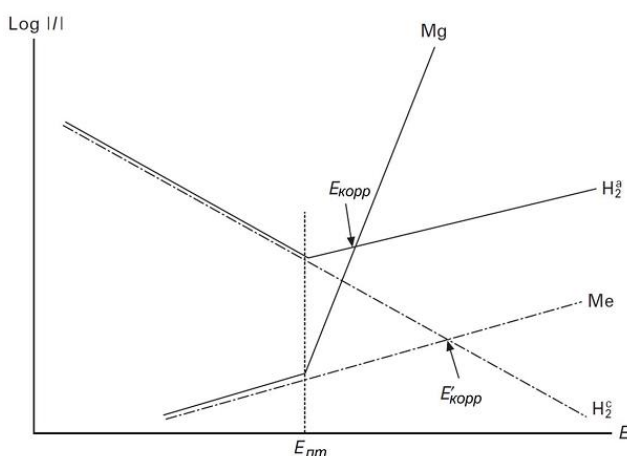


$\Delta < 0$  болған жағдайда, бұл құбылыс теріс дифференц эффект (ТДЭ) деп аталады.

Көптеген металдар үшін (темір, мыс, никель) қолданбалы потенциалдың анодтық ұлғаюы анодтық еру жылдамдығының жоғарылауын және сонымен бірге сутектің катодтық бөліну жылдамдығының төмендеуін тудыруы мүмкін. Бұл поляризация потенциалын арттыру кезінде анодты реакцияның жылдамдауы және катодты реакцияның бәсеңдеуінің нәтижесі. Алайда магний үшін сутегі бөліну жылдамдығы поляризациялық потенциал немесе ток тығыздығы анодтық аймақта оң болған кезде іс жүзінде өседі [49,50]. Магний мен оның құймаларында анодты поляризация кезінде сутегінің бөліну жылдамдығы поляризациялық кернеуінің ұлғаюымен айтарлықтай артады. Шын мәнінде, ТДЭ – ол магний құймалары үшін қалыпты құбылыс болып табылады [51,52].

Магний коррозиясының механизмі туралы толық түсінік қалыптасу үшін магнийдің анодтық поляризацияланған беттерінде пайда болатын сутектің артық бөлінуін ескеру қажет [53]. Бұл құбылыс магний электрхимиясының (және магний құймаларының) негізгі ерекшелігі болып табылады. Сутегінің бөліну жылдамдығы магнийдің коррозиясы кезінде бастапқы катодты реакция болып табылады және ол ашық (поляризацияланбаған) ортада магнийде өздігінен жүреді. Алайда, магний мен оның құймалары анодтық поляризацияланған кезде, жоғары еру жылдамдығын тудыра отырып, сутегі жоғары жылдамдықта бөлінуі байқалады. Бұл құбылыс әдетте теріс дифференц эффект деп аталса да, процесті дәл сипаттай алмайтын термин болып табылады. Анодтық поляризацияланған магнийде ТДЭ әдетте үлкен мән болып келеді.

Алайда, кейбір жағдайларда сутектің бөліну қарқыны ашық тізбек потенциалынан жоғары потенциалдардың кең диапазонына қарағанда баяу төмендейді. Бұл өзгеріс потенциал мәні теріс емес, оң болса да, сол құбылыстың бөлігі болып табылады. Осы себептер бойынша кейбір авторлар ТДЭ терминін пайдалану қате деп санайды және оның орнына «сутегінің аномалды бөлінуі» деген нақты термин ұсынады [54].

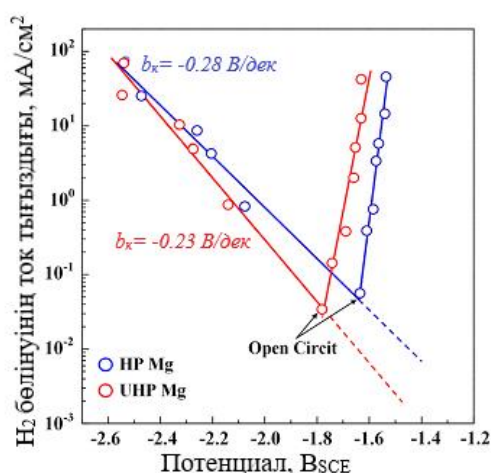


Сурет 7 – Басқа металмен (Me) салыстырғанда магний металы мен оның құймасының (Mg) еруі мен сутектің бөлінуінің схемалық диаграммасы

Бұл, сондай-ақ, «сутегінің аномальды бөлінуі» термині анодтық реакцияның нәтижесінде пайда болатын сутектің бөлінуі емес, анодтық поляризация нәтижесінде пайда болатын «сутектің бөлінуіне» жататынын нақтылау керек. «Сутектің аномальді бөлінуі» құбылысы активациялану энергиясының кинетикасын сипаттайтын Батлер-Фольмердің теңдеуі (44 теңдеу) үшін жалпы өрнекке қайшы келеді.

$$i_{HER} = i_{0,H,Mg} \left[ \exp\left(\frac{E-E_{rev,H}}{b_a}\right) - \exp\left(\frac{-(E-E_{rev,H})}{|b_c|}\right) \right] \quad (43)$$

мұндағы,  $i_{HER}$  – сутегінің бөліну жылдамдығымен байланысты ток тығыздығы ( $A/cm^2$ ),  $i_{0,H,Mg}$  – магнийдегі  $H_2$  бөлу үшін алмасу тогының тығыздығы ( $A/cm^2$ ),  $E$  – электрод потенциалы (В),  $E_{rev,H}$  – сутегінің бөліну жылдамдығы үшін қайтымды потенциал мәні (В),  $b_a$  – Тафель анодтық көлбеуінің мәні және  $b_c$  – Тафель катодтық көлбеуінің абсолюттік өлшемі болып табылады (В/дек). (43) теңдеуіне сәйкес, катодтық реакцияның жылдамдығы анодтық поляризациясының ұлғаюымен экспоненциалды түрде азайтылуы тиіс. Сутегі бөлінуінің аномальды құбылысының графикалық сипаттамасы 8-суретте көрсетілген (сурет 8).



Сурет 8 – Магнийдің екі түрлі тазалығы үшін (HP және UHP) 0,1 моль/л NaCl ерітіндісіндегі сутектің бөлінуіне байланысты ток тығыздығының өзгерісі [47]

Мұнда екі түрлі тазалықтағы магнийдің катодтық және анодтық токтың әртүрлі тығыздығы кезінде гальваностатикалық эксперименттер барысында алынған сутегін бөлінуі үшін есептелген ток тығыздығы өлшеніп, потенциалға тәуелділік графигі келтірілген. Бөлінген сызықпен 43-ші теңдеуге сәйкес сутегінің бөліну жылдамдығы үшін күтілетін тәуелділік көрсетілген, ал ашық тізбектің потенциалынан жоғары бос шеңберлер нақты тәуелділікті көрсетеді.

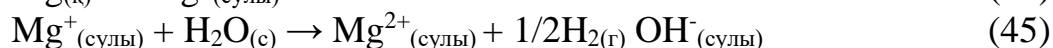
Айта кететін жайт, аномальды сутегінің бөліну құбылысының салдарынан магний мен оның құймалары Фарадей заңына бағынбайды.

Басқа сөзбен айтқанда, тек электрхимиялық әдістерді қолдана отырып, анодтық поляризация кезінде еріген магнийдің мөлшерін бағалау мүмкін емес. Себебі, анодтық еру кезінде магнийдің тотығу реакциясымен (теңдеу 37)

генерацияланатын электрондардың белгілі бір саны потенциостат арқылы қарама-қарсы электродқа өтпейді, ол магний электродының бетінде сутегінің бөлінуіне жұмсалады, осылайша оларды потенциостат байқамай қалады. Бұл төменде сипатталған соңғы эксперименттерде көрсетілген.

Бұл аномалды әсердің себебін түсіндіретін бірнеше көзқарас бар [49,57]: қабыршақтық теория, металдың кристаллитаралық бұзылуы, анодтық реакциялардың сатылап өтуі. Қабыршақтық теория анодтық еру кезінде магнийдің бетіндегі қорғаныс қабыршағы ішінара бұзылуға ұшырайтынын түсіндіреді. Қабыршақтағы саңылаулар арқылы электролит еніп, металмен өзара әрекеттеседі және сутектің қарқынды бөлінуіне әкеледі. Сонымен қатар, кейбір ғалымдар магнийдің аномальды еруін, металдың бетінен ұсақ бөлшектерінің үгітіліп түсуінің есебінен белсенді беттік аудандардың өсуі салдарынан металдың өздігінен еруі қарқындылығының күшеюінен туындады деп санайды [12,31,49,58–60]. Анод тогының артуымен бөлшектердің үгітілу үдерісі күшейе түседі, сәйкесінше магнийдің өздігінен еру үдерісінің жылдамдығы өседі, бұл бөлінген сутегі көлемінің артуына әкеледі. ТДЭ себептерінің неғұрлым орынды түсіндірмесі ретінде, тотығуы кезіндегі түзілетін және кейін тұрақты екі валентті ион түріне дейін өзгертін, магнийдің бір валентті ионы деп санаймыз [50,52,57,61].

Магнийдің анодты еруіндегі аралық бөлшек ретінде түзілетін магнийдің моноваленті, сутектің аномалды бөлінуін түсіндіретін теория ретінде соңғы онжылдықта кеңінен талқыланды. Бұл теорияда магний мен оның құймалары екі сатылы еріту механизмі арқылы жүреді: (1) магний фракциясы ерітіндіде  $Mg^+$  түрінде еритін электрхимиялық реакцияға (теңдеу 44) және (2)  $Mg^+$  ионы сумен әрекеттесіп  $Mg^{2+}$  және  $H_2$  түзіп гомогенді химиялық реакцияға түседі (теңдеу 45). Бұл механизмге сәйкес, магнийдің еру жылдамдығының жоғарылауымен сутектің бөліну жылдамдығын жоғарылататын  $Mg^+$  пайда болады.

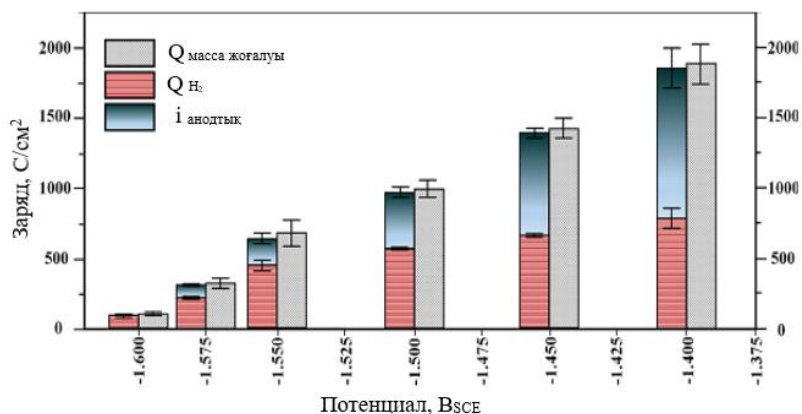


2-ден төмен валентті магнийдің аралық типінің бар екендігін 1907 жылы Туррентин ашқан болатын, бірақ тек 1954 жылы Петти мен басқа да ғалымдар тобы [62] оны «моновалентті магний» деп сипаттап, жанама эксперименттер нәтижесімен дәлелдер келтірді. Бұл тұжырымға келу үшін, Петти және оның әріптестері бірнеше тәжірибе жүргізді, олар ерітіндіні еритін магний аноды арқылы тотықтырғыш зат бар жеке ұяшыққа құйды. Екінші ұяшықта тотықтырғыш бөлшектер санының азаюы анықталып, басқа тотықсыздандырғыш бөлшектер болмағандықтан, олар электрондар түзілу көзі ретінде  $n < 2$  болатын аралық магний бөлшектері болуы керек деген қорытындыға келді.

Петтидің болжамдарының негізінде Сонг және Атрэнс [52,57,61,63] сутегінің аномальды бөлінуін түсіндіру ретінде бір валентті магний механизмін ұсынды.  $Mg^+$  түзілуін болжай отырып, берілген токтың немесе потенциалдың ұлғаюы арқылы сутектің бөліну жылдамдығын арттыру сияқты көптеген

бақылауларды түсіндіруге болады. Дегенмен, бұл теорияның бірнеше аспектісі бар, олар әлі шешілмеген және сын тудырады. Ең басты, сулы  $Mg^+$  бар болуы туралы тікелей дәлелдер жоқ, және ол ешқашан тәжірибелік әдістермен анықталмаған. Екінші жағынан, егер  $Mg^+$  шын мәнінде ерітіндіде болуы мүмкін болса, ол өте реактивті болар еді, демек, микросекундтарға қарағанда өте қысқа өмірге ие болар еді [49]. Алайда, Петтидің пікірі бойынша, моновалентті магний сулы ерітіндіде айтарлықтай ұзақ уақыт бойы суда тотығысыз тұрақты болуы керек. Сондай-ақ, Петти эксперименті жақында Раман спектроскопиясының көмегімен қайта жасалғандығын атап өткен жөн [64]. Тәжірибе барысында Петти және басқалары қарастырмаған басқа да заттар түрлері түзілді, мысалы,  $SO_2$ . Осылайша,  $Mg^+$  бар екендігі туралы ең көп дәлелденген балама түсіндірулер арқылы рационализациялауға болатындығын көрсетті. Осылайша,  $Mg^+$  ионының түзілуін дәлелдейтін тікелей тәжірибелік деректер әлі де жеткіліксіз.

Жақында Атрэнс ашық тізбек жағдайында магнийдің орташа тотығу күйі 1 ( $n < 1$ ) және тіпті 0,06 [60] болатынын хабарлады. Бұл бақылауды дәлелдеу үшін, сутек шығатын шұңқырлардан немесе магний оксиді қабыршағындағы ақаулардан туындаған, саңылаулы коррозияның болуы туралы гипотеза ұсынылды. Алайда, металл бетінде адсорбцияланған газ көпіршіктері кең бөлінген дөңгелек пішінді қуыстарға ғана кедергі келтіруі мүмкін. Бұл жағдай магнийдің еритін бетінің біртекті болған жағдайына ұқсамайды. Бұдан басқа, егер мұндай механизм шын мәнінде орын алса, ол  $n < 2$  жағдайындағы кез-келген бақылауды түсіндіре алады, демек, моновалентті магний механизмін кез-келген жағдайда қолдану қажеттілігін жояды.  $n$  мәндерін бақылау магнийдің ыдырауы кезінде жартылай қорғайтын коррозиялық қабыршақтың пайда болуы бірнеше факторлармен қиындатылған.



Сурет 9 – Магнийдің 0,6 моль/л NaCl ерітіндісіндегі металл массасының жоғалуының заряды мен поляризация кезінде өлшенген таза зарядтың мәндерін салыстыру [65].

Магнийді еріту кезіндегі  $n$  нақты бағалау бірнеше соңғы кездегі бақылаулардың негізі болды. Киркланд және басқа ғалымдар [66] гальваностатикалық поляризация кезінде таза магнийдің коррозиясын металдың бірқалыпты еруіне мүмкіндік беретін үшбұрышты конструкциялы электродта

нақты уақытта бейнежазбаны пайдалана отырып зерттеді. Олар 0,5-тен 20 мА-ге дейінгі ток диапазонында валенттілік 2-ге жуық болуы тиіс екенін анықтады.

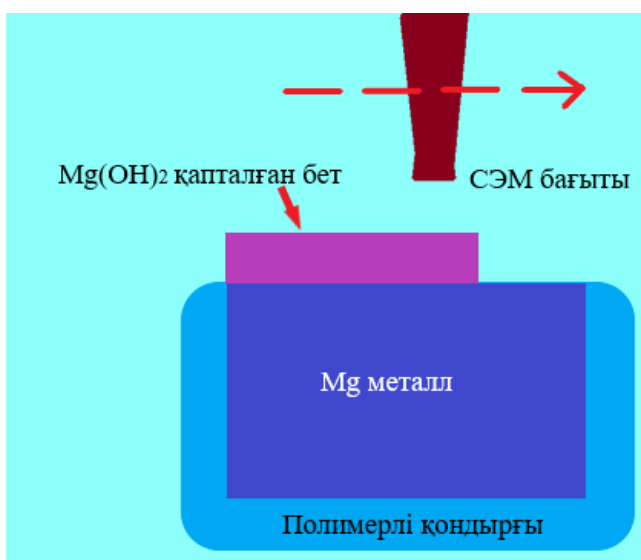
9-суретте көрсетілген нәтижелер  $n = 2$  үшін айқын дәлел болып табылады. Мұндай қорытынды Бендердің алдыңғы жұмысында да жасалды [51]. Бұл зерттеулерде заряд балансын бағалау үшін ерітілген магнийдің 1 моліне 2 эквивалент пайдаланылғанын атап өткен жөн.

Қорытындылай келе, моновалентті магнийдің  $Mg^+$  теориясының бар екендігі туралы тікелей дәлелдер келтірілгенге дейін таза гипотетикалық деп санаған жөн.

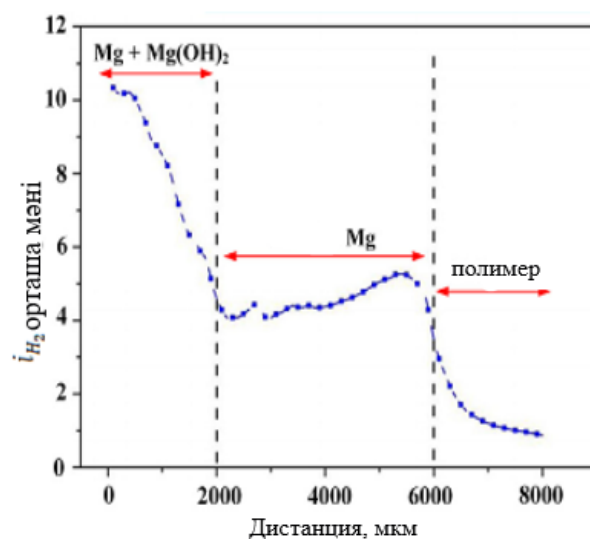
### 1.2.2 Магнийдің сулы ерітінділердегі пассивтенуі

Сулы ерітінділерде (мысалы, хлорид ерітінділері) магнийдің жаңа дайындалған бетінде коррозия өнімі дақтардың шетінде пайда болады. Магнийдің коррозиялық өнімі сутегінің бөліну жылдамдығына байланысты жоғары каталикалық белсенділікті көрсетеді [55,67,68]. Басқаша айтқанда, магнийдің ашық тізбектегі (ОСР) коррозиясы кезінде пайда болған қабыршақ, коррозияға ұшырамаған аудандарға қарағанда,  $H_2$ -нің жоғары жылдамдықпен бөлінуіне ықпал етеді. Бұндай жағдай бір қарағанда болуы мүмкін емес, себебі оксидтің немесе гидроксидтің коррозия өнімдерінің қалың қабаты салыстырмалы түрде төзімді болуы мүмкін. Магнийдің бетінде пайда болған коррозиялық қабыршағы магний оксидімен байытылған ішкі қабаттан, және оның үстінен магний оксиді мен гидроксидінен тұратын сыртқы аралас қабатынан тұрады [69,70]. Бірқатар жұмыстар барысында Фараджо және т.б. ғалымдардың [55] жұмыстарының нәтижелеріне негізделген ашық тізбектегі сутегінің бөліну жылдамдығына қатысты коррозия қабыршағының каталикалық қасиеттері қарастырылды. Бирбиліс [71] таза магнийді 0,1 моль/л NaCl ерітіндісінде электрхимиялық сынаулар сериясын орындай отырып, сутектің бөліну жылдамдығына қатысты бұрын ерітілген магний беттерінің каталикалық табиғатының нақты дәлелдерін ұсынды. Анодтық гальваностатикалық поляризациядан кейін бірден жүргізілген стандартты каломельді электродқа (СКЭ) қатысты 1,9 В потенциалда катодтық поляризацияның потенциостатикалық сынамалары, әртүрлі қолданылатын анодтық токтар диапазонында катодты ток тығыздығының жоғарылағандығын көрсетті. Бұл тәжірибелер жүйелі түрде жүргізілді, сондықтан берілетін заряд саны кумулятивті болды, ал металдың беті біртіндеп коррозиялық қабыршақпен жабылды [71]. Саллах және басқалары [67] СЭМ көмегімен ашық тізбектегі магний бетінде сутегінің бөліну жылдамдығы  $Mg(OH)_2$ -мен жасанды түрде жабылған магний бетіне қарағанда шамамен 2-3 есе жоғары екенін көрсетті (бет 30, сурет 10).

Сонымен қатар, олар катодты потенциостатикалық поляризация кезінде СКЭ-қа қарағанда 1,9 В деңгейіндегі сутектің бөлінуімен байланысты ток мөлшері  $Mg(OH)_2$ -мен жабылған бетінде магнийдің тазаланған бетіне қарағанда 4-6 есе жылдам болатындығын көрсетті.



а)



ә)

Сурет 10 – а) СЭМ үшін пайдаланылатын құрылғының сызбасы; ә)  $Mg(OH)_2$ -мен қапталған магний, таза магний және полимерді сканерлеу кезінде өлшенген  $H_2$  тотығуының қалыпқа келтірілген токтары [67].

Куриони [72,73] оптикалық суреттеумен бірге сутегін жинап, NaCl ерітіндісіндегі потенциодинамикалық поляризация кезінде магнийдің коррозиялық әрекетін зерттеді. Ол магний коррозиясының реакциясы салдарынан металл бетіне біртіндеп таралатын қара аймақтарды анықтады және өңделмеген аймақтармен салыстырғанда жоғары катодты белсенділік көрсететіндігін анықтады. Қара қабыршақтың ашық тізбектегі магнийдің еруіндегі катодтық реакциясының негізгі орны болып табылатынына дәлелдер келтірді.

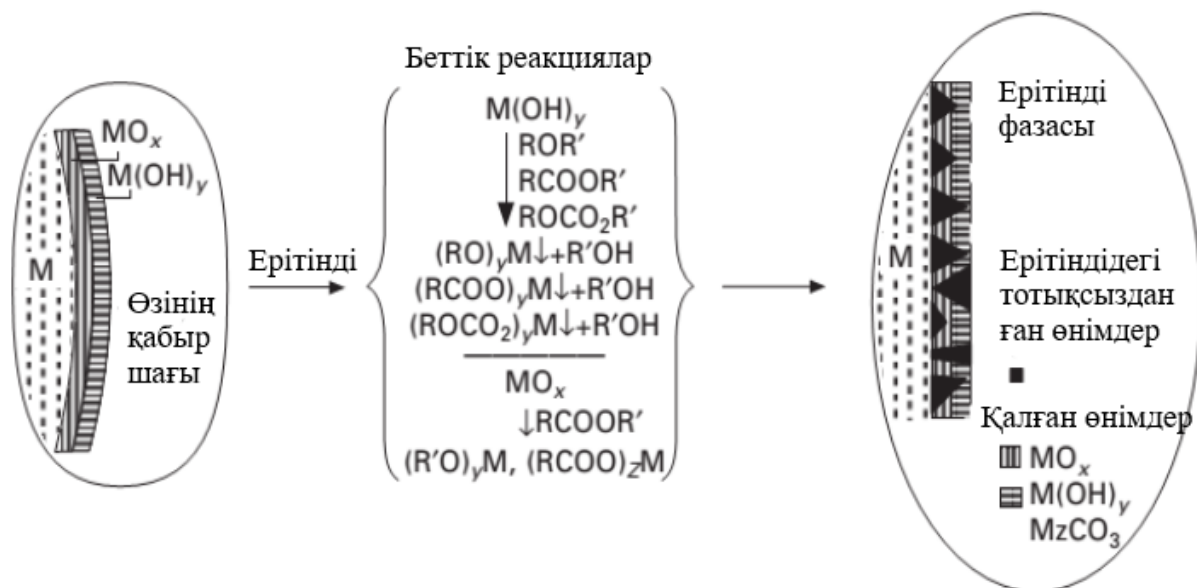
Курионидің болжауы бойынша [72], анодты поляризация таралу аймағының ұлғаюына қарай, жоғары жылдамдықпен тарайтын болса, анодтық еру кезінде коррозияға ұшыраған аймақтар магнийдің жоғары катодты белсенділігінің себебі болуы мүмкін. Дегенмен, сутегінің аномальды бөліну құбылысын түсіндіру үшін, коррозияға ұшыраған аймақтар ұлғайған сайын, сутегінің бөліну жылдамдығы сақталуы немесе арттыруы керек. Сондай-ақ, анодтық поляризация ұлғайған кезде сутегінің бөліну жылдамдығы бірнеше рет өседі, бұл Саллех пен ғалымдар хабарлаған  $Mg(OH)_2$ -мен жабылған магний үшін 2-3%-ға көп [67].

### 1.3 Магнийдің сусыз ерітінділердегі анодтық қасиеті

Белсенді металдар әрдайым металл мен атмосфералық компоненттер арасында реакциямен түзілген өз беткі қабатымен жабылған. Белсенді металдардағы меншікті беттік қабыршақ екі қабатты құрылымға ие. Ішкі қабат негізінен металл оксидінен  $MO_x$  тұрады, ал сыртқы қабат құрамында  $M(OH)_x$  металл гидроксиді және  $M_xCO_3$  металл карбонатынан тұрады. Сондай-ақ, литий сияқты белсенді металдар азотпен әрекеттесіп литий нитридін ( $Li_3N$ ) түзіп,



осыған байланысты, өз қабыршақсында литий нитридi ( $\text{Li}_3\text{N}$ ) болуы мүмкін. Белсенді металл полярлық апротонды ерітінділерге батырылғанда, 11-ші суретте көрсетілгендей әртүрлі реакциялар мен өзара әрекеттесулер болады.



Сурет 11 – Сусыз ерітіндіге (полярлы-апротонды) батырылған активті металл бетінің химиясының сызбалық иллюстрациясы

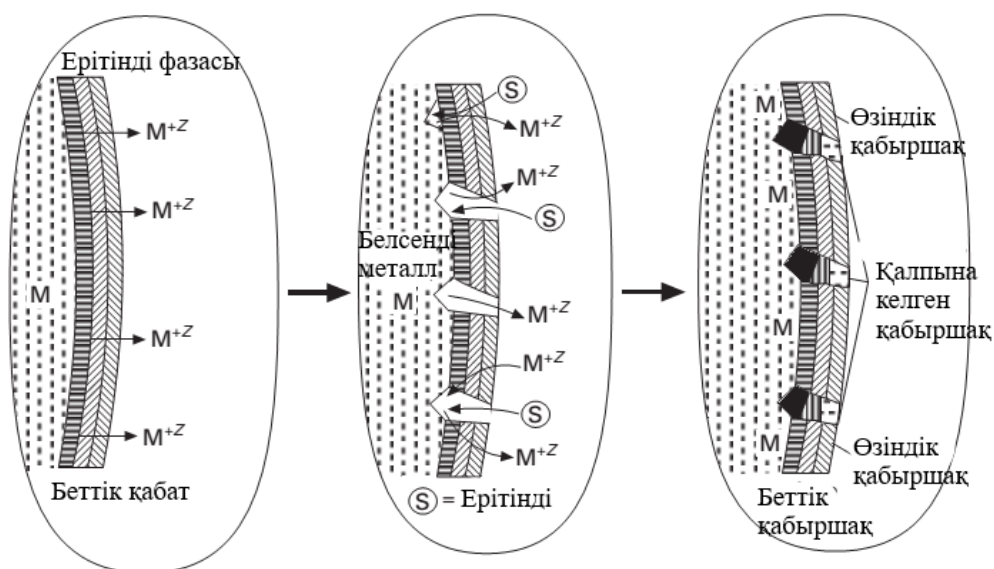
Кейбір беттік бөлшектер еріп, ерітіндінің компоненттері өз қабыршағы арқылы өтіп, белсенді металмен қайта әрекеттесе алады. Судың келесі мөлшері металл оксиді мен гидроксидін гидраттайды, демек, өз үстіңгі қабыршақтары арқылы диффузияға ұшырап, белсенді металмен қайта реакцияға түседі. Металл оксидтері мен гидроксидтері органикалық күрделі эфирлер мен алкилкарбонаттарды нуклеофильді түрде біріктіре алады. Металдың еру үдерістері беттік қабыршақтарды бұзып, ерітінді таза белсенді металдың әсеріне ұшырайды. Осылайша белсенді металл (беттік қабыршақтармен қорғалмаған) электролит ерітінділерінің компоненттерімен реакцияға түседі.

Литийдің беткі химиясының кеңейтілген зерттеулері үш онжылдықтан астам уақыт бойы жүргізілді. Олар бізге еріткіштер, тұз аниондары және белсенді атмосфералық лаптаушы заттардың маңызды қосылыстарында орын алатын беттік реакцияларының кең спектрін түсінуге мүмкіндік берді [74,75]. Осы зерттеулерге сүйене отырып, маңызды полярлық апротонды электролит ерітінділеріндегі басқа белсенді металдардың беттік реакциясын түсінуге болады.

Еріткіштердің әр класында белсенді металдарда түзілетін доминантты бөлшектер бар: жай эфирлердегі металл оксидтері, күрделі эфирлердегі металл карбоксилаттары және алкил карбонаттарындағы металл алкилді карбонаттар. Дегенмен, ерітінділердегі белсенді металл беттеріндегі жағдай өзгермелі болып келеді. Мысалы, бастапқыда пайда болған беттік түзілімдер, оның ішінде органикалық металдардың тұздары одан әрі карбидтер мен оксидтерге дейін тотықсыздануы мүмкін. Металл гидроксиді, оксиді және гидридін пайда

болуымен ерітінді құрамындағы судың мөлшері біртіндеп төмендеуі мүмкін. Леспе су  $\text{ROCO}_2\text{M}$ -мен әрекеттесіп, литий карбонаты, көміртегі диоксиді және  $\text{ROH}$  түзеді. Ауадағы көмірқышқыл газы  $\text{M}(\text{OH})_x$  немесе  $\text{M}(\text{OR})_x$ -пен әрекеттесіп, металл карбонаттарын түзеді.  $\text{HF}$  сияқты қышқылдар металл карбонатымен,  $\text{ROCO}_2\text{M}$  және  $\text{ROM}$ -мен әрекеттесіп, литий фторидін ( $\text{LiF}$ ) және олардың бастапқы протон құсылыстарын (көміртегі диоксиді ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ),  $\text{ROCO}_2\text{H}$  және  $\text{ROH}$ ) түзеді.

Еріткіштерге байланысты бастапқы және қайталама реакциялардың қатарына тұз аниондарының тотықсыздануына қосқан үлесін айтып кеткен жөн. Әдетте олар металдар мен  $\text{M}_x\text{AX}_y$  бөлшектерінің галогенидін құрайды. А – тұз анионында жоғары тотығу дәрежесі бар негізгі элемент, ал X – хлорид немесе фторид сияқты галогенид. Белсенді металмен беттік реакциялардың көптеген өнімдері ионды қосылыстар болып табылады, олар негізгі ерітіндіде ерімейді және сондықтан беттік қабыршақ түрінде тұнады. Бұл құбылысқа қосымша реакция ретінде, әсіресе алкил карбонатты еріткіштерде, полимер бөлшектерінің пайда болуы мүмкін. Олардың тотықсыздануы этилен немесе пропилен сияқты полимерленетін қосылыстардың пайда болуына әкеледі. Сондықтан, белсенді металл электродтарында өте күрделі құрылымды беттік қабыршақтар түзіледі. Олар металл бетіне перпендикуляр болып келетін көп қабатты құрылымға ие және құрылымы мен морфологиясы бүйірлік мозаикалық болып келетін, яғни әртүрлі құрылымдар мен дәндердің қоспалары мен аралдарынан тұрады. Мұндай құрылым металды тұндыру немесе еріту кезінде біркелкі емес токтың таралуын тудыруы мүмкін, бұл дендриттердің пайда болуына, беткі қабаттардың бұзылуына және тағыда басқа құбылыстырға әкеліп соқтыруы мүмкін. Бұл құбылыстар, яғни белсенді металдың еруі кезіндегі бұзылуы, 12-ші суретте көрсетілген.



Сурет 12 – Магний сияқты активті металдың қайтымсыз электрхимиялық еру үдерісінің нәтижесінде түзілетін беттік қабыршақтың бұзылуы мен қалпына келуінің сызбасы



Магнийді басты назарға ала отырып, бұл металдың беттік химиясы толықтай зерттелді [1,76]. Электрхимиялық қатардағы  $Mg^{2+}/Mg$  жұбының стандартты потенциалының мәнінен ( $-2,37$  В) магний өте активті металл екені белгілі. Сондықтан, металдың кез-келген ашық беті атмосфералық газдардың көпшілігімен тез әрекеттесе алады. Әрине, ең көп алаңдататын оттегі мен су болып табылады. Сондықтан, жоғары тазалықтағы қолғапты бокстың атмосферасында да металл оттегімен және ылғалдың ізімен әрекеттесіп, беткі қабыршақ пайда болатыны мәлім.

Реакция өнімдері  $MgO$  және  $Mg(OH)_2$  ғана емес, сонымен қатар осы қосылыстардың кейбір гидратталған формалары болуы мүмкін. Бұл зерттеулерге арналған рентгендік-фотоэлектронды спектроскопияға (РФС) сәйкес барлық (көміртекке қатысты калибрленген ( $1s = 285,0$  эВ)) O ( $1s$ ) спектрлері  $\sim 529.6$  және  $530.5$  эВ-қа тең екі шыңға бөлінген. Біріншісі  $MgO$ , ал екіншісі  $Mg(OH)_2$  жатады. Барлық тереңдетілген профильдерде  $Mg(OH)_2$ -мен байытылған қабат,  $MgO$  қабатының үстінде жататыны көрсетілген. Сонымен қатар,  $MgCO_3$ -тің пайда болуының белгілері жоқ.

Магний металы, литий металында сияқты үстіңгі қабаттардың түзілуімен, тетрагидрофуран және соған ұқсас эфирлі еріткіштермен реакцияға түсе алады ма? Мұндай реакция өнімдері органикалық қосылыстардың тотықсыздануынан түзілетін кейбір магний тұздары болады деп болжануда. Мұндай өнімдердің негізгі спектроскопиялық белгісі C ( $1s$ ) көміртегінің шыңы болуы тиіс. Эфирлік ерітінділердің әсеріне ұшыраған магнийдің барлық үлгілері C ( $1s$ ) РФС шыңдары болуы мүмкін болса да, оларда тұрақты органикалық тұз тектес қосылыстардан күтілетін шамалы белгілер ғана бар. Біріншіден, C ( $1s$ ) сигналы көміртекті материалдан жасалған барлық үлгілерде пайда болады. Екіншіден,  $Ag^+$  шашырауы, бұл сигнал қатты адгезивті бөлшектерге емес, әлсіз адсорбцияланған молекулаларға жататынын көрсетеді. Тіпті пропиленкарбонат сияқты химиялық белсенді еріткішпен байланыста болған магний үлгілерімен де, бейорганикалық карбонаттар үшін де, осы еріткіштің тотықсыздану өнімдерінің түзілуін растайтын еш дәлел жоқ. Осыған ұқсас тұжырымдар эфирлердегі магний дибутилі және магний бутил хлориді сияқты басқа компоненттер үшін жасалуы мүмкін. Бұл қосылыстардағы сәйкес элементтер металдың сыртқы бетінде анықталып, бүрку арқылы оңай алынып тасталынды. Адсорбция схемасының тағы бір дәлелі поляризациясыз эфир ерітінділеріне батырылған алтын электродтарын талдау арқылы табуға болады. Электрхимиялық еш манипуляция жасамастан және мұқият жуғаннан кейін үлгінің бетінде хлор, алюминий, магний және көміртегі анықталды. Алтын бұл ерітінділерге инертті болғандықтан, тек тұрақты адсорбциялық процестер ғана осы элементтердің оның бетінен табылуына әкелуі мүмкін.

Магний батареялары үшін маңызды  $Mg(AlCl_2R_2)_2/ТГФ$  сияқты күрделі эфир ерітінділерде магнийді алтын электродына электр тұндырғаннан кейін талдауынан пайда болуы мүмкін. Осы спектрлерде біз магний тұнбаларының сапасы сол ерітінділермен байланысқан таза магний металының сапасына ұқсас екенін байқай алдық. Бұл факт, ең сезімтал жағдайларда, яғни күрделі эфир ерітінділерінде беттік қабыршақ түзбей, баяу электрхимиялық процестердің

әсерінен таза металл түрінде өсетіндігін көрсетеді. Жоғарыда келтірілген тұжырымдарға сүйене отырып, эфир ерітінділеріне батырылған кезде магний металының электродтары химиялық реакцияға түспей, әр түрлі ерітіндінің құрамына сәйкес қосылыстардан тұратын қаптама ретінде адсорбцияланады деп санаймыз. Еріткішті таңдаумен қатар басты міндеттердің бірі тұзды дұрыс таңдау болып табылады.

Соңғы жылдары магний электролитінің құрамына TFSI, PF<sub>6</sub> және HDMS сияқты қарапайым тұздарды, сондай-ақ диметилетилен сияқты магниймен жақсы комплекстүзуші еріткіштерін енгізу маңызды жаңалық болды. Бұл реакцияға жылдам түсетін органометалл компоненттерсіз магний ионы бар электролит ерітінділерін алуға мүмкіндік береді. Бұл ерітінділерге хлоридтерді қосу магнийді тұндыру кезінде қайтымдылы үдеріс жүру үшін, сондай-ақ тұндыру мен еріту кезінде қолайлы асқын кернеу орнату үшін маңызды деп танылды. Дегенмен, құрамында хлоридтер жоқ қарапайым тұз ерітінділерді зерттеген жұмыстар өте аз. Сондықтан, бұлай нақты айтуға болмайды. Сонымен қатар, кез-келген жүйедегі магнийдің тұндыруының тиімділігін сипаттайтын судың құрамына мән беру керек. жұмыста хлоридтер MgCl<sub>2</sub>, LiCl немесе TBACl түрлі пропорцияда қосу арқылы енгізіледі. Бұл "қоспалар" инертті электролиттерге жатпайды. Бұл ерітінділерде MgCl<sub>2</sub> тұзының еруі – тұздар арасындағы химиялық реакциялардың нәтижесі болып табылады. Осы реакцияларда еріткіштер Mg<sup>2+</sup> 3DME, Mg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Mg<sub>3</sub>Cl<sub>5</sub> және басқа да магнийдің күрделі катиондық қосылыстарының жаңа түрлерін беретін маңызды рөл атқарады. Қарапайым тұзды ерітінділерде магний тұндыру процесіне хлоридтердің әсері шешуші мәнге ие. ТГФ, ДМЭ және Глим ерітілген Mg(TFSI)<sub>2</sub>, Mg(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> тұздарының негізіндегі ерітінділер үшін магнийдің тұндыруының жоғары тиімділік пен асқын кернеу кезінде ұстап тұру үшін хлоридтердің едәуір бөлігі қажет. Осы ерітінділерде хлоридтердің рөлі туралы әртүрлі болжамдар бар. Олардың кейбіреулерінің эмпирикалық дәлелдері бар, ал кейбіреулері гипотеза немесе болжам болып қалады. Кейбір қызықты ұсыныстар компьютерлік зерттеулерден алынған, олардың күшті де, шектеуші факторлары да бар. TFSI таза, беттің қабыршағы жоқ магний анодымен ғана реакцияға түседі деп болжанады. Электрхимиялық өлшеулер негізінде (ЦВ) реакция өте баяу екендігі анықталды, нәтижесінде магнийдің пассивациясына әкелмейтін негізінен еритін өнімдер немесе тұнба түзіледі. PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> және BF<sub>4</sub><sup>-</sup> сияқты басқа аниондар таза магниймен одан да реактивті болады деп күтілуде. Бұл аниондарда ядро атомдары өте жоғары тотығу дәрежесіне ие (P<sup>5+</sup>, Cl<sup>7+</sup> және B<sup>3+</sup>), және олардың MgF<sub>2</sub> немесе MgO түзілуімен жүретін тотықсыздануы диглимнің өте үлкен теріс мәндерімен байланысты. Тіпті AlCl<sub>4</sub> термодинамикалық тұрғыдан магниймен үйлеспейді. Бұл ерітінділерге хлоридтердің қосылуы магнийдің қайтымды тотықсыздану қабілетін күрт арттыратыны және циклдік тиімділігі 100% жететіні көрсетілді. Құрамында хлорлы бөлшектер, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> және TFSI<sup>-</sup> сияқты реакцияға қабілетті аниондардың анодтың бетіне енуін азайтады, осылайша оны тотықсыздандыратын аниондармен реакциялардан қорғайды. Теориялық есептеулер мен беттік қабыршақтарды талдау, жалаң магний анодында хлоридтердің немесе хлоридті бөлшектердің адсорбциясы қолайлы екенін

көрсетті. Бұл көріністер хлоридті қосылыстардың магнийдің реактивті бетінің аниондармен жылдам реакцияға түсуінен қорғауда шешуші рөл атқаратындығы туралы гипотезаны растайды, осылайша «жұмсақ» қорғаныс қабаты ретінде әрекет етеді. Бұл қабат литий мен анод  $\text{LiC}_6$  әрекетін басқаратын SEI (металл-электролит аралық фазасы) қабаттарымен ерекшеленеді. Магний жүйесінде бұл «қабыршақтар» тотықсыздану реакцияларының (коррозия) және қатты фазааралық тұнбалардың нәтижесінде пайда болады. Бұл қорғаныс қабаттары әлсіз адсорбциялық күштермен байланысқан, олар өте жұқа және динамикалық Фарадей тоқының өтуіне жол береді. Бұл қорғаныс қабаттарын SEI қабыршақтарына жатқызуға болмайды, және магний иондары литий иондары сияқты SEI арқылы оңайлықпен өте алмайды. Диметилэтиленде ерітілген  $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$  тұзы сияқты хлоридсіз ерітінділердегі магний иондары глим сияқты мультидентатты еріткіштермен өте жақсы араласады. Нәтижесінде өте тұрақты сольватты ерітінділер пайда болады. Еріткішпен осындай күшті өзара қатынаста магний электртұндыру процесіне (сондай-ақ интеркаляциялану процесіне) жоғары энергия жүктеледі деп болжануда. Магнийді тұндыру немесе интеркаляциялау кезінде сольватация энергиясын басу үшін, сондай-ақ магний ионының құрылымына еріткіш молекулаларының сольватациясы үшін асқын кернеу керек. Хлоридтерді қосу, жоғарыда көрсетілгендей,  $\text{Mg}^{++}$  еркін иондарымен байланысқан зарядтардың жоғары тығыздығын, сольватация энергиясын, сондай-ақ сольватация күшін азайтатын көптеген  $\text{Mg}_x\text{Cl}_y$  кешендерін береді. Осылайша, Mg-Cl кешендері магнийді оның сольваттарынан ығыстыруға байланысты энергияны төмендетеді деп болжануда. Өз кезегінде, бұл магнийді тұндыру кезіндегі асқын кернеуді азайтады және токтың тығыздығының жоғары деңгейін ұстап тұрады, осылайша Фарадей тиімділігін арттырады.  $\text{Cl}^-$  лигандалары бар кешенді тұз ерітінділерінде Mg-Cl электр белсенді кешенінің табиғаты анодта металды тұндыру/еруі ғана емес, сонымен қатар катодтағы зарядталу кезіндегі интеркаляциялану үдерісіне де күшті әсер етеді деп болжанады.  $\text{MgCl}^+$  катионы бос магний ионымен салыстырғанда субстратқа молекулалық катион түрінде енуі оңай жүреді. Моновалентті ион ретінде, ең аз зарядталу тығыздығына ие  $\text{MgCl}^+$  ионы, қатты күйінде жоғары диффузия жылдамдығын көрсете алады. Алайда мұндай интеркаляциялану механизмдерін пайдалану бірнеше зиянды кемшіліктерге ие. Ең басты кемшілігі - магнийдің екі зарядты катион түріндегі формасынан бас тарту. Сондай-ақ, хлорид негізіндегі электролиттерде қарапайым тұз ерітінділер үшін де, металл-органикалық қосылыстар үшін де табиғи оксидпен пассивтенген магний анодтарының бастапқы түзілуін төмендетеді. Ерітіндіде хлоридтердің болуы магний негізіндегі ұяшықтар үшін бірнеше функцияға ие, олардың кейбіреулері айқын артықшылықтарға ие, ал басқалары зиянды болып келеді. Алайда, бұл ионның электрхимиялық реакцияға байланысты нақты рөлін анықтау оңай емес. Br және I сияқты басқа галогендер  $\text{Cl}^-$ -ды алмастыра алмайды, өйткені олардың төменгі тотығу потенциалы электрхимиялық тұрақтылықтың диапозонын күрт тарылтады.  $\text{MgF}_2$  қосылысының тұрақтылығы мен оның ерімейтіндігіне байланысты фторға ауыстыруға болмайды. Бүгінгі күні хлоридтің орнын басатын басқа да аниондар/лигандалар табылған жоқ. Цианидпен тәжірибелер

ешқандай нәтиже бермеді. Сондықтан хлоридтерге нақты балама табу, сондай-ақ эфирлерді еріткіш ретінде пайдалану электрхимияда маңызды мәселелердің бірі болуы мүмкін. Жоғарыда айтылған тәсілдердің бірі - хлоридсіз ерітінділерді қолдану. Олар жартылай және толық элемент ұшықтарында жақсы өнімділік көрсетті.

$Mg(TFSI)_2$  қазіргі уақытта қайтымды магний жүйелеріне жарамды жалғыз эфирлі қарапайым ерітінді болып табылады, сондықтан электрхимиялық қасиеттері жақсартылған басқа тұздардың пайда болуы үлкен қызығушылық тудырады. [77,78] жұмыстарында әртүрлі "модификацияланған TFSI" электролиттерді қолдану мүмкіндігін зерттеу мақсатында зерттеулер жүргізілді. Ол магний екіншілік батареялар үшін жаңа қолайлы тұздарды әзірлеу үшін жаңа және қызықты жолды ұсынады.

## 1.4 Анодтың электрхимиялық қасиеттерін жақсарту жолдары

### 1.4.1 Таза магнийді интерметаллид анодтарына ауыстыру

Зерттеушілердің көпшілігі қарапайым электролиттермен үйлесімді жаңа анодты жүйе емес, жаңа электролитті іздейді. Магний аккумуляторының циклдену қабілеті әлі де көп зерттеуді қажет етеді, демек магний батареяларының жетістігі магний анодының сәтті конструкциясына байланысты болуы мүмкін. Мысалы, магний нанобөлшектерін анод ретінде пайдалану иондардың диффузиясының ұлғаюына байланысты пассивті қабыршақ қалыңдығын азайтуға себеп болуы тиіс. Сонымен қатар, таза магнийдің механикалық қасиеттері алюминий мен мырышты (мысалы, тиісінше 3% және 1%) қосу арқылы айтарлықтай жақсаруы мүмкін, сондықтан магний құймасын анод ретінде пайдалану жеке қарастырылуы тиіс.

Қайта зарядталатын магний-ионды батареяларын жасау мақсатында анод ретінде фольга, таспа немесе купон сияқты әр түрлі формадағы химиялық таза магний (99,9% немесе одан жоғары) пайдаланылды [79,80]. Лианг пен ғалымдар наномагнийді сусыз  $MgCl_2$  ерітіндісін пайдаланып, нафталин, тетрагидрофурандағы литий қоспасымен дефлегмирлеп, кейін 1,2-диметил-3-пропилимидазолий иодидімен үздіксіз араластыру және соңғы суспензияны бірнеше рет сүзу арқылы эфир ерітіндісімен жуып, ион алмастыру жолымен синтездеу туралы хабарлады [81]. Наномагнийдің электрхимиялық сипаттамалары көлемді магниймен салыстырғанда катод материалы ретінде  $MoS_2$  қолдану арқылы монета ұшығында сынау кезінде жақсы көреткіштер көрсетті (разряд сыйымдылығы екі есе жоғары болды). Чусид және т.б. ғалымдар [82] магний аккумуляторларының анод материалы үшін AZ31 (Al=3%, Zn=1%, Mg=96%) коммерциялық құймасын пайдаланды. Алайда, көптеген ғалымдар таза магний бетінде қалыптасатын оксидтердің/гидроксидтердің қорғаныс қабатының түзілуін атап өтті, бұл сусыз электролиттерде пайдаланылатын тұздарда магний нашар циклденуіне және қайтымсыз тұнуына әкеледі.

Перспективті тәсіл металл магнийді потенциалы төмен және қарапайым электролиттермен үйлесетін, магниймен электрхимиялық әрекеттесе алатын теріс электродтың балама материалдарына ауыстыру болып табылады. Анодтың

бетінде металл магнийдің әсерінен пассивті қабыршақтың түзілуінің азаюының себебінен, біртіндеп магний металы анодынан магний ион күйінде енгізілген анодқа айналуға айналады.

Кристалдық тордың пайыздық кеңеюі (~216%) және диффузиясы баяу магнийді бір мезгілде сақтау мүмкін емес. Қалайы мен германий тартымды кандидат болып табылады, өйткені олардың екеуінде де кристаллдық тордың кеңеюі (сәйкесінше ~120%, ~178%) және диффузиялық кедергілер аз мөлшерде жүреді. Үш матрицалық атомға 2 магний атомы еніп, тетрагональды аймақтарға орналасады, одан әрі енген сайын магний атомы кристалл тордың алтыбұрышты аймағы арқылы екі тетрагональды аймақ арасында ауысады [138].

Батареяларға арналған анод ретінде қолданылатын 2D материалдарды зерттеу жұмыстары олардың беттік ауданының массаға біршама үлкен қатынасына, ашық морфологиясына және ерекше физикалық қасиеттеріне байланысты тез тарады. Магнийді ақаусыз (дефектсіз) бастапқы графенде сақтау мүмкін болмаса да, есептеулер арқылы ақаулы (дефектті) графен және графен аллотроптары магний-ион батареялары үшін перспективалы анодты материалдар екендігі дәлелденді [83]. Сонымен қатар, ақаулықты, концентрацияны жоғарылату немесе көміртегі сақиналарының локальді орнын өзгерту арқылы магнийдің сақтау қабілетін (сыйымдылығын) жақсартуға болады. Сонымен қатар, тасымалдаушының жоғары қозғалғыштығына, амбиполярлық қабілеті және механикалық икемділігіне байланысты өте перспективті 2D наноматериал ретінде көп қабатты қара фосфор ("фосфорен") белгілі. Қара фосфор литий, натрий ион батареялары үшін анод материалы ретінде сәтті қолданылуда, бірақ магний ион батареялары үшін сирек кездеседі [84–86]. Сибари және ғалымдар [87] магний атомының адсорбциясы мен диффузиясын фосформен бір қабатты көміртегінде зерттеді. Ол қара фосфордың магниймен бір қабаты  $Mg_{0.5}P$  түрінде қосылыс түзетіндігін дәлелдеді. Магний адсорбциясы кезінде фосфор кристалл торының тетрагональды аймақтары тұрақты болмауының себептерінен магний атомы гексоганальді аймаққа адсорбцияланады. Хэмбрам және бірлескен авторлар [88] элементар фосфордың (P) анодтық сипаттамасын зерттеді. Фосфор матрица ретінде оңтайлы төмен потенциал (0,15 В) және жоғары сыйымдылық ( $1730 \text{ mA}\cdot\text{сағ}\cdot\text{г}^{-1}$ ) көрсетті. Фосфордың 3p орбиталы мен магнийдің 3s орбиталы арасындағы синергетикалық өзара әрекеттесу магний иондарының поляризациясын азайту арқылы Mg-P ковалентті байланысына әкелді.

Нанокеуекті көміртекті жабындар (НКЖ) магний-ионды батареялары үшін анод ретінде қолданылуда. НКЖ иондардың диффузиясын жақсартып алады және жылдам қалпына келетін кеуекті құрылымының арқасында интеркаляциялаушы орын ретінде қызмет ете алады, ал ол жүйелі ион циклі үшін қайтымды интеркаляцияны сақтауға көмектеседі [89]. Сонымен қатар, Ву және басқа ғалымдар [90]  $Li_4Ti_5O_{12}$  шпинелін  $Mg^{2+}$  үшін анодтық типтегі материал ретінде қолдануға болатындығын көрсетті. Ол  $175 \text{ mA}\cdot\text{сағ}/\text{г}$  дейін жоғары сыйымдылықты және 500 цикл барысында бір цикл үшін 0,01%-дан төмен сыйымдылықты көрсетті. Мұны  $Li_4Ti_5O_{12}$  цикл барысында төмен деформациялануымен түсіндіруге болады.

Малай және басқалары [91] теориялық тұрғыдан тығыздықтың функционалдық теориясын (ТФТ) қолдана отырып, магниймен құйма түзетін (легирленетін) типтегі анод ретінде  $\alpha$ -X (X = Si, Ge, Sn) құрылымдағы материалдарының энергиясын және диффузиялық қабілетін есептеді. Зерттелген материалдардың ішінде кремний (Si) ең жоғары теориялық сыйымдылықты көрсете алды (3870 мА\*сағ/г), бірақ толық магний ионы енген күйде көлемінің едәуір кеңейгені байқалды (216%). Соның салдарынан, магний атомдары үшін кремнийге енуіне кедергі (2,15 эВ) келтіретін беттік және бетінің астыңғы қабаттарында ақаулардың пайда болуына әкелді. Зерттелген үш жүйенің ішінде ТФТ есептеулері бойынша магнийдің енуінің бастапқы кезеңінде кристал торының түйіндерінің тетрагональды аймақтарына орналасады деп болжайды. Сонымен қатар, екінші магний атомының қосылуы Mg-Mg әрекеттесу қабілетін және ақаулардың тұрақтылығын өзгертеді. Магнийдің миграциясы алтыбұрышты ілмектегі тетраэдрлік аймақтар арасында жүретіндігі анықталды. Олардың есептеулері бойынша, қалайы магнийдің миграциясы үшін ең аз мәнді көрсетті (0,497 эВ), ал кремний зерттелген үш анодтық жүйелердің ішінде ең жоғары (1,0 эВ) мәнді көрсетті. Малай және басқалары [91] магнийленудің бастапқы сатысы басқа материалдармен салыстырғанда қалайыда тез болатынын болжай алды. Бұл бір магний атомының миграциясының қабілеті төмен болуына байланысты. Екі магний атомдары бір-біріне жақындаған сайын одан әрі азая түседі. Себебі Mg-Mg атомдарының өзара әрекеттесуі күші үлкен. Ge, Si және Sn магнийдің енуін және диффузиясын модельдеу нәтижесі, кремний ең жоғары меншікті сыйымдылықты және енуінің ең төменгі орташа кернеуін қамтамасыз ете алатындығын көрсетті. Алайда, магнийдің бірнеше цикл бойы енуі кремнийдің кристалды торының деформациялануына әкеледі.

Сингх және басқа да ғалымдар [92] қалайыны (Sn) сыйымдылығы жоғары (903 мА·сағ·г<sup>-1</sup>) анод ретінде зерттеді. Олар Mg<sup>2+</sup> (+0,15/0,20 В) төменгі интеркаляция/деинтеркаляция кернеулеріне ие болатынын дәлелдеді. Қалайы аноды қарапайым электролиттермен жақсы үйлесімділікті көрсетті, бұл жұмыс кернеуінің аралығын шектемеуге мүмкіндік берді. Ол Mg<sup>2+</sup> ионының интеркаляциялану/деинтеркаляциялану процесіне қалайының кристалды торының әсер ететіндігін дәлелдеді. Қалайы кремниймен салыстырғанда магний атомын енгізу кезінде аз диффузиялық кедергілерді көрсетті (қалайы - 0,395 эВ, сәйкесінше кремний - 0,435 эВ).

Магний-ион батареяларына анод ретінде магнийді интеркаляциялау үшін қолданылған алғашқы зерттелген материалдар – висмут (Bi) пен сүрме (Sb) металдары болып табылады. Өйткені екеуі де жоғары көлемді сыйымдылығы бар магниймен интерметаллид қосылыстар түзеді. Висмут 100-ші циклде 222 мА\*сағ·г<sup>-1</sup> (1 С жылдамдықта) меншікті сыйымдылығын сақтай отырып, қайта циклдеу кезінде өте жақсы қасиеттерді көрсетті, бірақ жұмыс кернеуі төмен болды. Сүрме дәл осындай жағдайларда жақсы жұмыс істемеді, бірақ ол висмутпен салыстырғанда жоғары жұмыс кернеуін көрсетті.

#### 1.4.2 Химиялық ток көздеріндегі висмут негізіндегі анодтар

Алдыңғы тарауда айтылғандай, магний интеркалаты ретінде висмут аноды

магний-иондық батареялар үшін ең жақсы үміткер болып табылады. 3-ші кестеде висмут негізіндегі анодтардың түрлері келтірілген.

Кесте 3 -. Висмут негізіндегі химиялық ток көздерінің тізімі

№	Түрі	Сиймдылығы	Эффективтілігі	Сілтеме
1	Электрхимиялық жолмен тұндырылған висмут	100 циклда 222 мА*сағ/г	60%	[93]
3	Висмут нанотүтікшелері	350 мА*сағ/г	95%	[94]
4	Нанокеукті висмут	350 мА*сағ/г	95%	[95]
6	Висмуттың магниймен құймасының нанокластерлері	360 мА*сағ/г	98%	[96]
7	Висмут ұнтағы	300 мА*сағ/г	91%	[97]
8	Bi-RGO (Висмут-графит)	238 мА*сағ/г	65%	[98]
9	CNS-ке электрхимиялық жолмен қондырылған нанокұрылымды висмут	180 мА*сағ/г	49%	[99]

Магний висмутқа құйма түзу (легирлену) реакциясы арқылы  $Mg_3Bi_2$  түзеді. Висмут толығымен  $Mg_3Bi_2$ -ге айналған кезде құрылым көлемінің 95,3% - ға өсуі байқалады, бұл висмут сыйымдылығының төмендеу себептерінің бірі болып табылады. Бұл проблеманы азайту үшін, висмут нанотүтікшелер, нонажіпшелер, ұнтақтар, висмутты субстратқа электрхимиялық жолмен тұндыру әдісімен дайындалған анод сияқты түрлі морфологиядағы материалдар пайдаланылады.

Магний иондық батареяларындағы интерметаллидті қосылыстарды зерттеген, сондай-ақ висмутты магнийге интеркалят ретінде қолдануды ұсынған алғашқы ғалымдардың бірі Артур және оның ғалымдар тобы болды [93]. Артур  $Mg(N(SO_2CF_3)_2)_2/CH_3CN$  электролитін қолдана отырып, висмутқа магний иондарын қайтымды электрхимиялық интеркаляция/деинтеркаляциясын зерттеді және 100-ші циклде 222 мА\*сағ/г тең тұрақты қуаттылыққа қол жеткізді. Анод ретінде электр-тұндырылған висмут қолданылды. Электрхимиялық тұндыру азот қышқылындағы  $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  ерітіндісінен үш электродты ұяшықта,  $Ag/AgCl$  салыстырмалы электродына қатысты -1,2 В потенциалда, қосалқы электрод ретінде беттік ауданы үлкен платина торын қолдана отырып жүргізілді. Жұмыс электродтарын (15 мм диаметрде, 1,77 см<sup>2</sup>) бір бетіне шашыратылған 5 нм Ti және 200 нм Pt мыс фольгасынан жасаған.

[94] жұмыста электродты дайындау көміртекті нанотүтікшелердің субстраттарына висмутты электрхимиялық тұндыру арқылы жүзеге асырылды. Бұл жұмыс висмут-көміртекті нанотүтікшелерден (Bi-KHT) жасалған композициялық электродтардың алғашқы электрхимиялық зерттеулерінің бірі болды. Тұндыру үдерісі классикалық үш электродты ұяшықта (ЖЭ – шыны көміртегі, КЭ – платина, СЭ – хлор-күміс электроды) 5% азот қышқылындағы 0,1 моль/л висмут нитратының ерітіндісінен 0-ден -0,2 В-қа дейінгі кернеу шектері арасында циклдік вольтамперометрия әдісімен жүргізілді. Тұндыру

үшін 20, 50, 100, 150 және 200 мВ/с сканерлеу жылдамдығы қолданылды. Бастапқы сыйымдылығы 180 мА\*сағ/г асатын магний негізіндегі агрессивті емес электролиттегі Bi-KHT композициялық электродтарында магнийдің квази-қайтымдылығы көрсетілді. Бастапқы қуаттылығы жоғары болғанына қарамастан, циклдары қайталанған сайын сыйымдылықтың едәуір төмендеуі байқалды, бұл осы жүйені одан әрі оңтайландыру үшін қосымша даму қажеттілігін көрсетті.

Дәл осы әдіспен, ғалымдар тобы [95] магнийлену және демагнийлену процестерін, сондай-ақ  $Mg_3Bi_2$ -дегі магний иондарының динамикасын жақсы түсіну үшін қатты фазалы ядролық магниттік резонанс спектроскопиясын қолдана отырып, наножіпшелі висмут электродын зерттеді.

Осы қызықты нәтижелерге қарамастан, висмут электродын жасау үшін қолданылатын әдістер күрделі және олардың өнеркәсіптік кеңеюі екіталай болып көрінеді. Сонымен қатар, магнийдің қайтымды легирлеу/делегирлеу тұжырымдамасының дәлелі берілсе де,  $Mg_3Bi_2$  фазасының түзілуінің электрхимиялық қайтымды механизмінің толық түсіндірілуін растайтын зерттеулер жоқтың қасы.

#### 1.4.3 Висмут құрылымының магний ионының енуіне әсері

4-кестеде висмуттың кристалдық торының және оның магниймен құймасының тұрақты мәндері келтірілген. [100] -дан алынған тәжірибелік өлшенген мәліметтер салыстыру үшін көрсетілген.

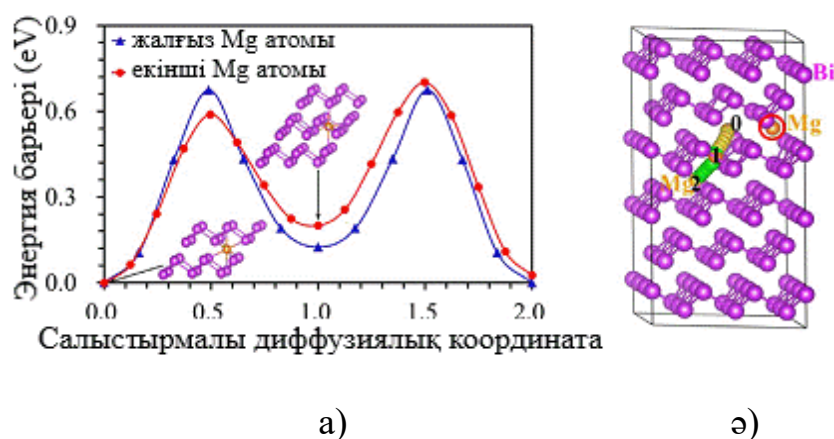
Кесте 4 – Висмуттың және оның магниймен түзетін құймасының кристалдық тор жақтарының мәндері (Эксперименттік мәндер [100] әдеби деректерден алынған)

Материал	Кеңістік тобы	Кристалл торының шеттерінің мәндері			Тәжірибелік жолмен есептелген кристалл торының шеттерінің мәндері		
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Bi	R-3m	4.596	4.596	12.033	4.546	4.546	44.862
$Bi_2Mg_3$	P-3m1	4.720	4.720	7.445	4.666	4.666	7.401

4-ші кестеге сүйене отырып, есептелген деректер эксперименттік өлшенгенге қарағанда үлкен мәндерді көрсетеді. Висмуттағы магнийдің адсорбциялану энергиясы  $E_{ads} = (E_{Mg+Bi} - nE_{Mg} - E_{Bi})/n$  деп анықталады. Мұндағы  $E_{Mg+Bi}$  және  $E_{Bi}$  висмуттың магний атомымен интеркаляцияланған және таза күйіндегі энергиясын білдіреді, сәйкесінше  $E_{Mg}$  - бос магний атомының энергиясы және адсорбцияланған магний атомдарының саны. Висмуттағы бір магний атомы үшін ең тұрақты позиция висмуттың екі қабаты арасында болады.



Висмуттағы магний ионының диффузиясының схемасы 13-ші суретте келтірілген.



Сурет 13 – а) Висмуттың іргелес тұрақты учаскелері арасындағы магний диффузиясының салыстырмалы энергетикалық қисықтары. б) Тиісті диффузиялық жолдары

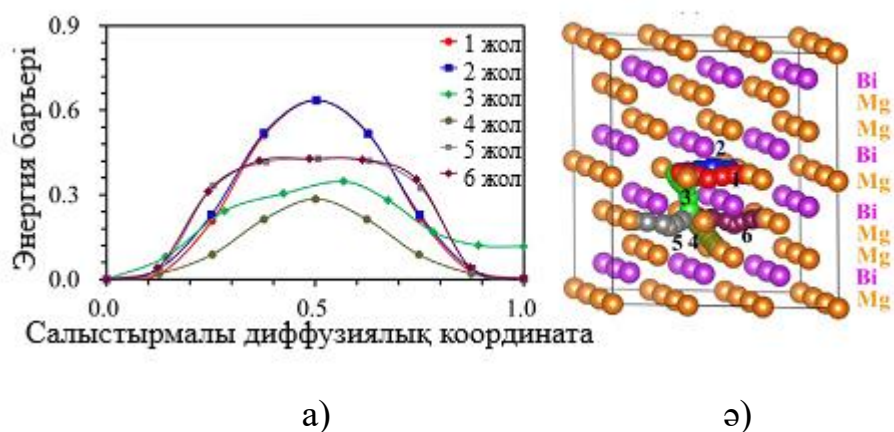
13а суретінде көрсетілгендей Mg-Bi байланысының ұзындығы 3,00-ден 3,07 Å-ге дейін болатын магнийдің сегіз іргелес висмут атомы болады. Есептелген адсорбция энергиясы висмутқа адсорбцияланған бір магний атомы үшін -1,31 эВ құрады. Адсорбция энергиясының анықтамасына сәйкес теріс адсорбция энергиясы қолайлы экзотермиялық реакцияны білдіреді. Неғұрлым теріс мән болса, соғұрлым реакция қолайлы болады. Сондықтан, висмут магний атомын жақсы адсорбциялайды деп қорытынды жасауға болады.

Висмуттағы бір магний ионының диффузиясының салыстырмалы энергиясының қисықтары 13а суретте үшбұрышты таңбалары бар көк сызықтармен көрсетілген. Висмутқа магнийдің диффузиялық жолдары 13б суретінде көрсетілген. Висмуттағы магний ионы үшін есептелген энергетикалық кедергі -0,67 эВ-ке тең. Диффузиялық тосқауылдың диффузия коэффициентіне қалай әсер ететіні туралы жалпы идеяны ұсынған Лью мен бірлескен авторлардың [101] айтуынша, 0,525 эВ энергия кедергісі бөлме температурасында  $\sim 10\text{-}12 \text{ см}^2/\text{сек}$  типтік иондық диффузияға сәйкес келеді, бұл шамамен қолайлы заряд пен разряд уақытын білдіреді. Энергетикалық кедергінің 60 мэВ-қа ұлғаюы (азаюы) диффузия коэффициентінің біршама азаюына (ұлғаюына) сәйкес келеді. Осыған сүйене отырып, висмуттағы магнийдің диффузиялық коэффициенттерін есептесе  $\sim 10\text{-}14 \text{ см}^2/\text{сек}$ -ты құрайды. Сондықтан, висмут сәйкесінше жоғары және төмен зарядтау жылдамдығы бар магний-ион батареялары үшін анод материалдары ретінде пайдаланылуы мүмкін.  $\text{Mg}^{2+}$  иондары электролиттен анодқа енгізілгендіктен, электрондар оны электрлік бейтарап ұстау үшін сыртқы тізбек арқылы анод материалына өтеді, сондықтан көлемді анодтағы магний ионының диффузиясы негізінен +2 заряд деңгейінде болады. Осыған сәйкес, иондану энергиясы магнийдің диффузиялық әрекетіне аз әсер етуі керек. Осы уақытқа дейінгі жасалған жұмыстарда иондану процесі электродтар материалдарының орташа кернеуіне әсер етпейтіні

айтылған еді [102].

Интеркаляцияның нақты процесінде висмут материалына көптеген магний иондары енгізіледі. 13ә суретте келтірілгендей екінші магний атомын (қызыл шеңбермен қоршалған) магний атомы енгізудің әсері де зерттелді. Екінші магний атомын енгізу Mg-Mg өзара әрекеттесуіне әкеледі, бұл магнийдің диффузиялық қабілетіне әсер етуі мүмкін. Висмуттағы магнийдің энергетикалық кедергілері 13а суретте қызыл сызықтармен көрсетілген. Энергетикалық кедергі бір магний ионы үшін 0,43-тен Mg-Mg өзара әрекеттесуіне байланысты тосқауыл үшін 0,77 эВ-қа дейін өсті. Магний 0,08 эВ-тан 0-ден 1-ге дейін висмутқа таралған кезде энергия кедергісі төмендейді, ал магний үшін бір магний атомы қосылған кезде энергетикалық тосқауылдың көрінетін өзгерісі болмайды, ол 1-ден 2-ге дейін висмутқа таралады. Екінші магний атомы диффузиялық атомға жақын болғандықтан, Mg-Mg өзара әрекеттесуі магний диффузиясының әрекетін өзгертеді. Авторлар [91] висмуттағы Mg-Mg өзара әрекеттесу энергиясын есептеген және висмутта Mg-Mg өзара әрекеттесуі әлсіз екенін дәлелдеген. Осыған ұқсас құбылыстар бұрын кремнийдегі магнийдің диффузия процесі үшін де сипатталған [91] еді. Магний атомын қосқан жағдайда висмутта магний иондарының диффузиясы оңай болатыны анық, сонымен қатар висмутта жоғары заряд жылдамдығы бар. Қысқаша айтқанда, висмут магний иондық батареялары үшін анод материалы ретінде жақсы қолданысқа ие болуы тиіс.

$\text{Bi}_2\text{Mg}_3$  қосылыстары висмуттың толық магнийдің енуінен кейін пайда болады [103]. Диффузия механизмі бойынша  $\text{Bi}_2\text{Mg}_3$  толық зарядталған анод материалы зерттелді. Миграцияның барлық мүмкін жолдары  $\text{Bi}_2\text{Mg}_3$  үшін 14ә суретте және оның тиісті энергия диффузиялық кедергісі 14а суретте келтірілген.



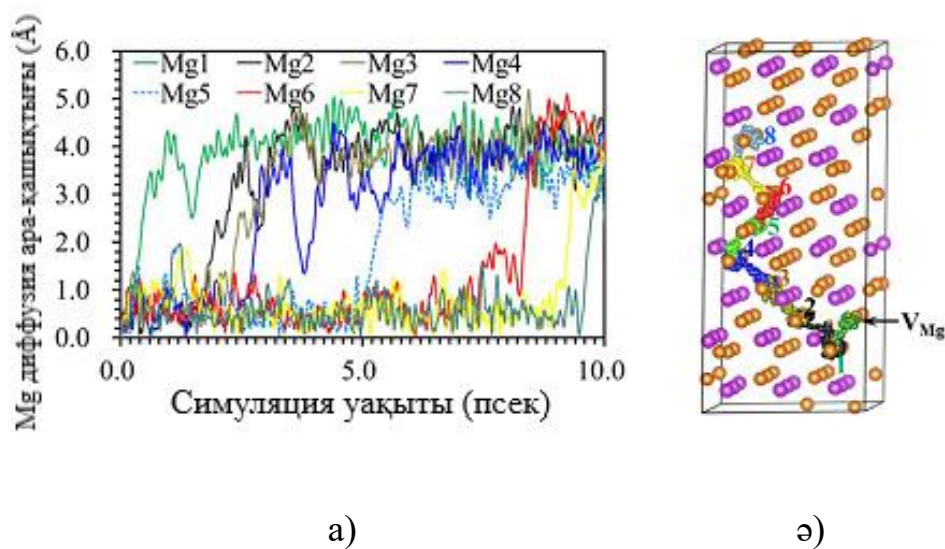
Сурет 14 – а)  $\text{Bi}_2\text{Mg}_3$  ішіндегі магний диффузиясының салыстырмалы энергетикалық қисықтары. ә) Тиісті диффузиялық жолдар

$\text{Bi}_2\text{Mg}_3$ -те магнийдің таралуы үшін жеңіл жолы – 14ә суретте көрсетілгендей, 3-ші және 4-ші жолдар арқылы магнийдің екі іргелес қабаттары арасындағы миграциясы болып табылады және сәйкесінше 0,29 және 0,45 эВ энергия кедергілеріне ие. Локальді орта магний атомы үшін иілу нүктелерінен өтетін әртүрлі жолдармен ерекшеленеді, сондықтан энергетикалық кедергілер

диффузия жолдарына байланысты болады.  $\text{Bi}_2\text{Mg}_3$ -де магний диффузиясының энергетикалық кедергілері 0,29-0,64 эВ аралығында болып келеді. Жоғарыда келтірілген нәтижелер висмуттың магний иондық батареяларына анод ретінде жоғары зарядтау жылдамдығына ие жақсы үміткер бола алатындығын айқын көрсетеді.

15а суретте  $\text{Bi}_2\text{Mg}_3$ -де диффузияға қатысатын магний иондарының ығысуы көрсетілген. Олардың тиісті траекториялары 15ә суретте көрсетілген. Ал  $\text{Bi}_2\text{Mg}_3$  үшін шамамен 0,75псек кезінде Mg1 ионы бастапқы бос орынға ауысады және Mg1 учаскесінде бос орын қалдырады. Магний ионы  $\text{Bi}_2\text{Mg}_3$ -те келесі ретпен қозғалады: бос орын) Mg1) Mg2) Mg3) Mg4) Mg5) Mg6) Mg7) Mg8 және олардың траекториялары 15 б суретінде көрсетілген. Бұл суреттен магний иондарының көршілес екі магний қабаты арасында қоныс аудару кезінде қозғалатындығын көруге болады. Төменгі диффузиялық кедергілер 0,29 және 0,45 эВ-ке тең 3-ші және 4-ші жол үшін 14 ә суретінде көрсетілгендей. 5-ші және 8-ші магний иондары  $\text{Bi}_2\text{Mg}_3$ -де 10 псек ішінде диффузияға қатысады және диффузия жылдамдығы жоғары. Олардың  $\text{Bi}_2\text{Mg}_3$  үшін энергетикалық кедергілері 0,29-0,64 эВ аралығында.

Висмуттағы окшауланған магний ионының диффузиялық кедергілері 0,67 эВ құрайды. Магний диффузиялық ионының жанында басқа магний ионы пайда болған кезде, висмуттың диффузиялық тосқауылында байқалатын өзгеріс болмайды және  $\text{Bi}_2\text{Mg}_3$ -де 0,29-0,64 эВ диапазонындағы магнийдің энергетикалық кедергісіне сәйкес келеді.



Сурет 15 – а)  $\text{Bi}_2\text{Mg}_3$  ішіндегі магний иондарының диффузиясының симуляциялық орын ауыстыруы; ә)  $\text{Bi}_2\text{Mg}_3$  ішіндегі магний иондарының траекториясы. «Int» - интерстициалды сайт болып табылады және « $V_{\text{Mg}}$ » - магнийдегі бос орынды білдіреді, Mg атомы өзінің торлы торабынан шығып кетеді

Висмуттағы магнийдің интеркаляциясы нәтижесінде пайда болатын орташа кернеуді  $V = E_{\text{charge}} + E_{\text{Mg}} - E_{\text{discharge}}/ne$  [104,105], көлем мен энтропияның

әсерін ескермей, зарядталған және разрядталған фазалар арасындағы жалпы энергиядағы айырмашылықпен есептеуге болады. Мұндағы  $E_{\text{charge}}$  және  $E_{\text{discharge}}$  – сәйкесінше зарядталған және разрядталған қосылыстардың жалпы энергиясы,  $E_{\text{Mg}}$  - көлемді түрдегі магний энергиясы;  $n$  - реакцияға қатысатын магний атомдарының саны; және  $Z$  - магнийдің тотығу дәрежесі. Есептелген орташа кернеулер  $3\text{Mg}+2\text{Vi}\rightarrow\text{Vi}_2\text{Mg}_3$  реакциялары үшін 0,18 В құрайды, бұл эксперименталды түрде висмутқа магний енгізу кезінде алынған мәндермен жақсы үйлеседі [94,106].

Аз шамадағы диффузиялық тосқауылы (барьер), энергия тосқауылының мәні де висмуттың жоғары заряд/разряд жылдамдығы бар магний-иондық батареялар үшін анод материалы ретінде қолдануға тамаша үміткер бола алатындығын көрсетеді.

### **1.5 Әдеби шолу нәтижелеріне сүйене отырып, зерттеу мақсатын айқындау**

ХТК үшін тиімді анодтық материалды әзірлеу тәсілдерінің қазіргі жай-күйін талдау бүгінгі күні беткі қабаттардың гетерогенді (құрамы, морфологиясы, беттік қабаты бойынша) болуынан магнийдің коррозиялық әсеріне байланысты коррозиялық процестердің механизмі мен қарқындылығын орнатумен байланысты бірқатар шешілмеген міндеттер бар деген қорытынды жасауға болады. Бұл мәселелерді шешудің өзектілігі ток көздерінде магнийдің практикалық қолдану аясын едәуір кеңейтетін аз коррозиялық белсенді электролит таңдау қажеттілігімен байланысты. Бұл материалдың құрамының, құрылымының, морфологиялық гетерогенділігінің электрхимиялық процестердің механизміне әсерін толық түсінген кезде ғана мүмкін болады.

Магнийдің коррозия процесінің механизмі мен кинетикасын зерттеуге арналған мақалалардың көп болуына қарамастан, ғылыми әдебиеттерде коррозия механизмін магний бетінің гетерогенділігімен байланыстырып зерттейтін жұмыстар аз. Микро деңгейдегі электрхимиялық процестерді зерттеуге мүмкіндік беретін қорғаныш беттік қабаттарын зерттеу үшін локальді сканерлеу әдістері сирек қолданылады.

Сонымен қатар, магний құймалары жоғары коррозиялық белсенділігін, олардың бетінде анодты және катодты аймақтардың пайда болуын, сондай-ақ беткі қабаттардың морфологиялық гетерогенділігін ескере отырып, бетті зерттеудің сканерлейтін жергілікті электрхимиялық әдістерінің кешенін қолдану, электролиттегі магнийдің коррозиялық бұзылуының мәні туралы толық түсінік алуға мүмкіндік береді.

Сондай-ақ, дәстүрлі әдістермен (гравиметрия, волюмометрия) салыстырғанда, СВ, ЦВ, ИС әдістерін қолдана отырып жүргізілген коррозиялық сынақтар қорытпаның құрамы мен құрылымының гетерогенді болуына әсерін анықтауға мүмкіндік береді (фазалардың болуы, потенциалдың әртүрлі мәндері бар қоспалар) оның коррозиялық мінез-құлқына. Бұл жаңа тиімді анодты материалдарды әзірлеу үшін қосымша мүмкіндіктер ашатын негізгі міндет.

Жоғарыда айтылғандарға байланысты беттік қабаттардың химиялық,

морфологиялық және құрылымдық гетерогенділігінің магнийге түзілген жабындардың электрхимиялық және механикалық сипаттамаларына әсерін зерттеу, сонымен қатар маңызды электрхимиялық қасиеттері бар композициялық анод материалдарын жасау әдістерін жасау ұсынылады.

Көрсетілген мақсатқа қол жеткізу үшін қажет:

- морфология мен олардың агрессивті ортадағы коррозияға төзімділігі арасындағы байланысты орнату;

- коррозия жылдамдығын бағалаудың дәстүрлі әдістерімен бірге беткі қабаттардың гетерогенділігін, сондай-ақ магнийдің коррозиялық процесінің сатылығы мен механизмін зерттеу үшін жергілікті сканерлейтін электрхимиялық беттік зерттеу әдістерін қолдану;

- магний коррозиясының жылдамдығын едәуір төмендететін композициялық анодты материалдарды жасау. Мақсаттың маңыздылығы оның ғылыми және практикалық маңыздылығымен анықталады: висмутты қорғаныс қасиеттерінің реттелетін деңгейі бар магний интеркалирленген анодты дамыту үшін негіз ретінде пайдалану магний-иондық батареяларды практикалық қолдану аясын едәуір кеңейте алады.



## 2 ЭКСПЕРИМЕНТТИ ЖҮРГІЗУ ӘДІСТЕМЕЛЕРІ

### 2.1 Сулы ерітінділерде біріншілік ток көздеріндегі магнийдің коррозиясын зерттеуде қолданылатын материалдар

Магний металының коррозиясы екі әдіспен зерттелді: гравиметриялық және электрхимиялық.

Гравиметрлік талдау әдістері реакция өнімінің массасын дәл өлшеуге негізделген.

Магний пластинкалар тазалығы 99,99% MGA маркалы магнийден дайындалған. Өртүрлі концентрациядағы ерітінділерді дайындау үшін келесі тұздар қолданылды: 7-сулы күкірт қышқылды магний (тау) және сусыз күкірт қышқылды натрий (хт). Магний үлгілері магний сульфаты, натрий сульфаты және аралас ерітіндіде 1, 5, 10, 20, 30 минут, 1, 3, 9, 12, 24 сағат, 7, 9, 27 күн және 1 ай көлемінде ұсталды. Электролитті таңдау себебі, магний коррозиясы сульфатты электролиттерде жеткілікті зерттелмеген.



Сурет 16 – Магнийді әртүрлі ерітіндіде ұстауға арналған үшмойынды колба

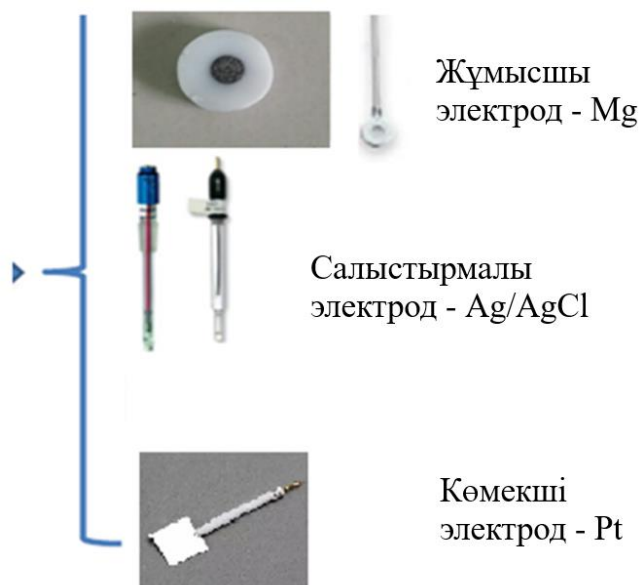
Магнийді берілген электролиттерде ұсталынуы вакуумның астында үшмойынды колбада (сурет 16) жүргізілді. Ерітіндіден карбонат иондарын жою үшін магнитті араластырғышпен үнемі араластыру кезінде аргонмен үрленді. Ерітіндіге батырар алдында магний пластинкалары абразивті қағаздың (дәнек өлшемі 5-7 мкм) көмегімен механикалық өңделді және этил спиртімен майсыздандырылды. Әрі қарай өлшеніп алынған магний үлгілері нейлон қапшықтарға салынып ерітіндіге батырылды. Экспозициядан кейін үлгілер нейлон қапшығымен бірге, қапшықсыз және коррозиялық түзілімдерден

тазартылған күйінде өлшенді.

Сульфатты су ерітінділеріндегі магнийдің электрхимиялық өзгерістерін AUTOLAB PGSTAT (Нидерланды) потенциостат-гальваностатының көмегімен үш электродты электрхимиялық ұяшықта сызықтық вольтамперометрия әдісімен зерттелді. Ауданы  $0,1735 \text{ см}^2$  магний стержені (99,98%) анод ретінде алынды. Көмекші электрод ретінде ауданы  $6,28 \text{ см}^2$  платина пластинасы, ал салыстырмалы электрод – хлор-күміс ( $E=0,2224 \text{ В}$  стандартты сутек электродымен салыстырғанда) электроды алынды. Сызықтық вольтамперометрия өлшеулері  $10 \text{ мВ/сек}$  потенциал беру жылдамдығында, стационарлық потенциалдан  $\pm 300 \text{ мВ}$  аралығында жүргізілді.



Сурет 17 – Үшэлектродты ұяшық



Сурет 18 – Электродтар

Әрбір өлшеу алдында магний электроды абразивті қағаздың (дәнек өлшемі  $5-7 \text{ мкм}$ ) көмегімен механикалық өңдеуден өтіп, этил спиртімен майсыздандырылды. Барлық эксперименттер  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  дәлдікпен  $25^\circ\text{C}$  температурада жүргізілді.

## 2.1 Екіншілік химиялық ток көздері үшін висмут негізіндегі анодтық материал дайындау технологиялары

Висмут электроды үш жолмен дайындалды:

### 1) Металл висмут электроды.

Жұмыс бетінің диаметрі  $0,18 \text{ см}^2$  тефлон жабынымен оқшауланған висмут электроды (тазалығы  $99,99\%$ ). Электрод тетрафторэтиленнен жасалған оқшаулағыш цилиндр тәрізді полимерлік жабынға висмутты престеу әдісімен

жасалған.

Магний ионын металл күйіндегі висмут электродына тұндыру үшін үш электродты электрхимиялық ұяшық алынды. Көмекші электрод ретінде платина торы, салыстырмалы электрод ретінде Ag/AgCl және жұмысшы электрод ретінде таза висмут ( $d = 0,17 \text{ см}^2$ , тазалығы 99,9%) алынды. Өлшеу алдында металл электродты алдымен жұқа абразив қағазымен (5-7 мкм) механикалық тазартылып, содан кейін этанолмен жуылды.

Электролиттер мен электрхимиялық ұяшықтар аргонмен толтырылған қолғапты бокста ( $\text{O}_2$  және  $\text{H}_2\text{O} < 1 \text{ ppm}$ ) дайындалды.  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  (99,5%) электролиттегі өткізгіш тұз ретінде қолданылды.  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  тұзы вакуумдық пеште  $100^\circ\text{C}$  температурада 12 сағат,  $160^\circ\text{C}$  температурада 6 сағат және  $210^\circ\text{C}$  температурада 4 сағат кептірілді. Диметилформамид (ДМФА, сусыз, 99,9%) қолданар алдында вакуумда кептірілді. ДМФА-ке кептіргіш реагент (CaO) қосып, бір апта бойы инертті атмосферада кептірілді. Тұнба фильтр арқылы сүзіп алынып, екі рет вакуумда (3-5 мм сынап бағанасы қысымында) айдалды.

Циклдік вольтамперометрия (ЦВ), хронопотенциометрия (ХП) өлшеулері Autolab PGstat 30 (Brinkmann Instruments Co.) потенциостат-гальваностында жүргізілді.

### 2) *Электр-тұндыру әдісі арқылы алынған висмут электроды.*

Электр-тұндыру әдісі арқылы алынған висмут электродын дайындау екі кезеңнен тұрады: висмутты мыс субстратына тотықсыздандыру және электродты кептіру.

Висмутты мыстың бетіне электрототықсыздандыруы ток тығыздығы 5mA гальваностатикалық режимде үш электродты ұяшықта жүргізілді. Электролит ретінде 0,1 моль/л  $\text{HNO}_3$  қышқылында ерітілген 1 моль/л  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  (Aldrich, 99.9%) ерітіндісі пайдаланылды. Висмут нитраты суда жақсы ериді, алайда тез гидролизденеді. Сондықтан электролит азот қышқылының сулы ерітіндісінде дайындалды. Төсеніш (субстрат) қызметін диаметрі 10 мм ( $0,785 \text{ см}^2$ ), артқы жағы полимер жабысқақ лентасымен оқшауланған мыс фольгасы атқарды. Көмекші электрод ретінде платина электроды, салыстырмалы электрод ретінде хлор-күміс (Ag/AgCl) электроды алынды. Тұндырғаннан кейін электрод этил спиртімен жуылды. Дайын болған электродты кептіру екі сатыда жүргізілді: кептіру шкафында және вакуумдық пеште. Себебі, вакуум астында субстратқа қапталған ылғал қабаты температураның күрт көтерілуі нәтижесінде жылдам булануына әкеліп соқтыруы мүмкін. Нәтижесінде көпіршік түзіліп, электрод қабатының бұзылуына (жарылуына) әкелуі мүмкін. Бірінші кезең 4-6 сағат ішінде  $60^\circ\text{C}$  температурада кептіргіш шкафта электрод бетінен негізгі ылғалдың булануы үшін алдын ала кептіру болып табылады. Екінші сатының мәні 12 сағат ішінде вакуум пешінде еріткіштің қалдығы мен ылғал іздерін жою болып табылады. Кептіргеннен кейін электродтар тез арада қолғап боксына орналастырылды.

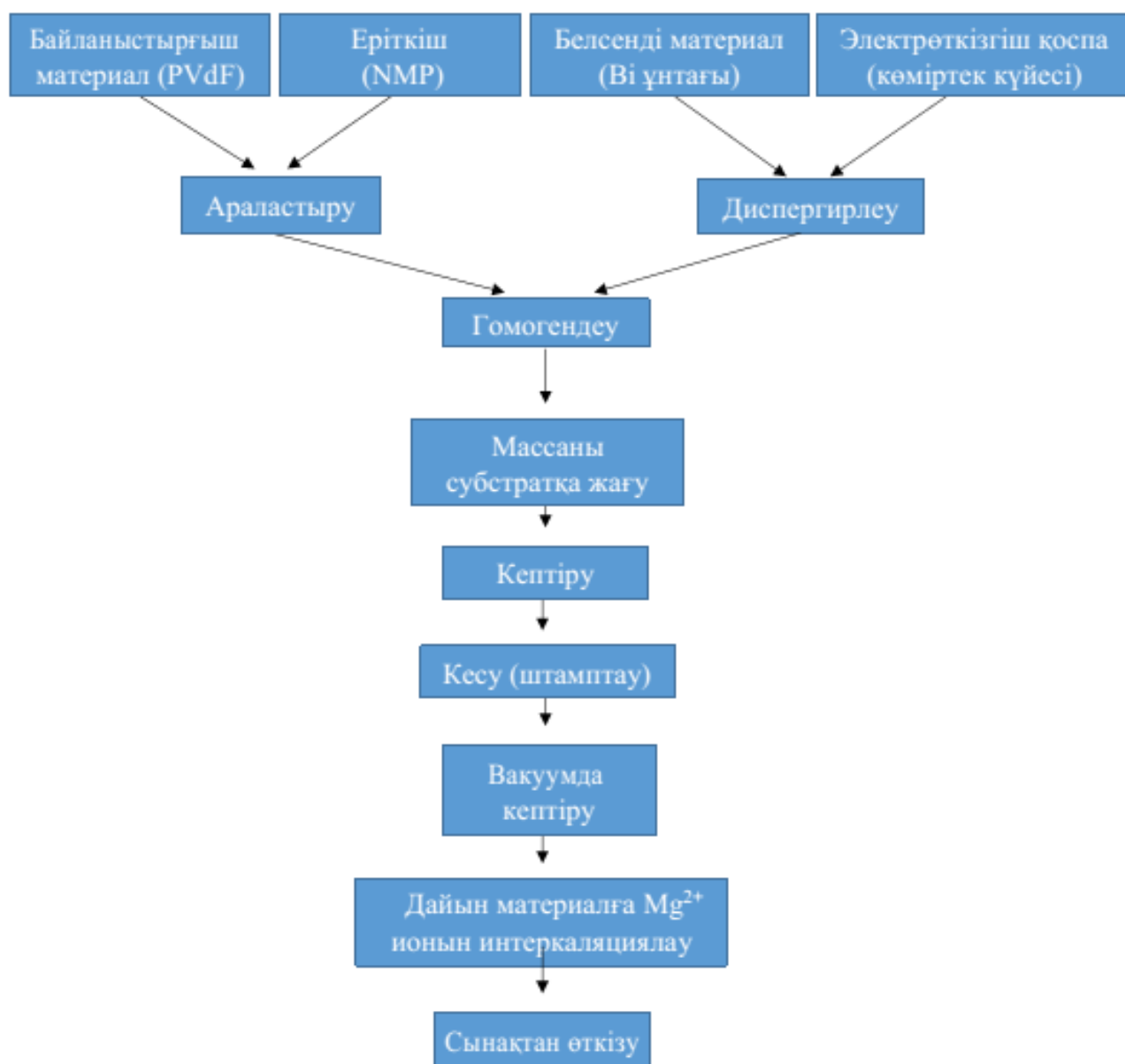
### 3) *Ұнтақ висмут электроды.*

Электродты дайындау екі негізгі кезеңнен тұрады. Бірінші кезең "паста" электродты массасын алу үшін еріткіште негізгі компоненттерді араластырып, гомогенизациялаудан тұрады. Екінші кезең – алынған "пастаны" ток өткізгішке



төсеменге (мыс субстраты) жағу, кептіру және престоу (илеу) [107].

Электрод жасаудың принципті блок-сызбасы 19-шы суретте келтірілген.



Сурет 19 – Висмут ұнтағынан пасталы электрод материалының жасалуының блок-сызбасы

Анод қоспасының негізгі компоненттеріне: белсенді материал (висмут ұнтағы), байланыстырғыш материал (PVdF (поливинилиденфторид)) және оған арналған еріткіш (NMP (н-метилпирролидон)), электрөткізгіш қоспа (көміртек күйесі (carbon black, acetylene, 100%, compressed, 99.9%)) жатады. Жоғарыда келтірілген компоненттердің керек мөлшерін бір-бірімен араластырып, электрод пастасы дайындалды.

Электрод пастасын дайындау процесінде аталған компоненттерді араластыру реті элементтің электрхимиялық жұмысқа қабілеттілігіне әсер етуі мүмкін. Әдетте, ерітілген байланыстырғыш материалға алдын ала дайындалған

белсенді зат пен электр өткізгіштің дисперсті қоспасы қосылады [108]. Электрод компоненттерін араластыру және диспергирлеу электрод қоспасының реологиялық қасиеттерін анықтайды [109]. Қоспаның реологиялық қасиеттері еріткіштің және байланыстырушының қатысуымен белсенді материал мен электрөткізгіш қоспалардың өзара әрекеттесуіне байланысты. Қоспа компоненттерінің тартылу/тебілу күштерінің әсерінен жекелеген компоненттердің агломерациясы және тұнбасы пайда болып, бұл олардың бүкіл көлемде біркелкі таралмауына әкелуі мүмкін [110].



Сурет 20 – Магний-ионды элементтің анодын дайындау схемасы

Катод массасының құрамдас бөліктерін араластырғаннан кейін алынған қоспаның реологиялық қасиеттерін бақылау қоспаның құрамындағы белсенді материал мен электр өткізгіш қоспаның дұрыс таралуы үшін өте маңызды.

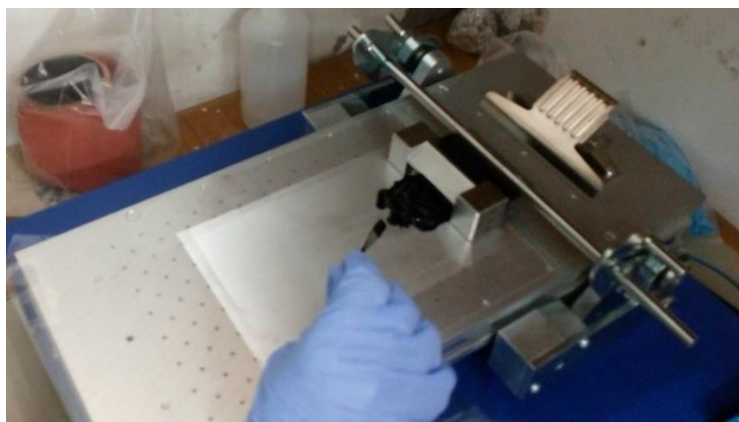
Барлық бөлшектердің біркелкі таралуы үшін араластыру және жағу кезінде, масса жақсы ағымды қасиетке ие болуы керек. Сонымен қатар, белсенді масса мен электр өткізгіш қоспаның тұнуына жол бермеу үшін қалыпты жағдайда тұтқырлығы жоғары болуы керек. Паста тәрізді анодты композитті қалыптастыру және оны одан әрі мыс төсеміне жағу үшін компоненттерді араластыру планетарлық диірмендерде, центрифугаларда немесе ступкада жүргізіледі. Анодтық пастаны өндірудің өнеркәсіптік әдісінде алғашқы екі тәсілі қолданылады. Араластыру уақыты мен жылдамдығы компоненттердің пайыздық қатынасына, қоспаның тұтқырлығына байланысты және сәйкесінше 5 минуттан 24 сағатқа дейін және 100-ден 10000 айн/мин дейін өзгеруі мүмкін. Араластырудың қолайлы уақыты мен жылдамдығын таңдау, қоспа

компоненттерінің сандық қатынасына байланысты, және осы қатынас өзгерген сайын оңтайландырылуы тиіс. Алайда, катодты материалдардың электрхимиялық қасиеттерін зерттеу туралы мақалалардың көпшілігінде араластыру параметрлері мүлдем айтылмайды, тек кейде олар қоспаның гомогенизациясы туралы жалпылама айтылады.

Гомогендеу процесінен кейін анодтық масса мыс фольгаға жағылуы тиіс. Бұл құю, жағу немесе кесу (басып шығару) тәсілдері арқылы жүргізілуі мүмкін. Әрбір әдістің өзінің артықшылықтары мен кемшіліктері бар, және олар тек өнеркәсіптік немесе зертханалық қолдануға бағдарланған.

Төсеніш пен анодтық паста қабатының арасында жақсы адгезияны қамтамасыз ету үшін жағу үдерісі алдында мыс төсенішін дайындайды: төсенішті тазалау арқылы, беттік ластануды алып тастайды, әртүрлі еріткіштермен майсыздандырады.

Төсенішке массаны жағу құю әдісі арқылы жүзеге асырылды. Бұл процесте дайындалған анод массасы «doctor blade» ұстарасының алдындағы мыс фольгасына құйылады, содан кейін ұстараны механикалық жолмен (сурет 21) немесе қолмен алға жылжытып, сияны созып, берілген қалыңдықтағы қабыршақ жасайды. Ылғал жабынның қалыңдығы ұстара мен мыс фольга арасындағы арақашықтықпен (саңылаумен), сондай-ақ ұстараның алға жылжу жылдамдығымен анықталады. Кептіруден кейін жабынның қалыңдығының қалыпты интервалы - 1–100 мкм құрайды.



Сурет 21 – Құю әдісі арқылы массаны субстратқа жағу үдерісі

Бұл әдіс негізінен зертханалық қолдануға бағытталған, себебі пайдалану оңай және күрделі жабдықты талап етпейді.

Жабынды әртүрлі әдістермен жағылғаннан кейін, электрод бетінен еріткіштің булануы үшін алдын ала кептіруге және содан кейін ылғал іздерін жою үшін түпкілікті кептіруге жіберіледі. Кептіру сатысы электрод дайындауда негізгі болып табылады және оның микроқұрылымына (кеуектілік дәрежесі, кеуек мөлшеріне), физикалық-химиялық сипаттамаларына (кристалдылық дәрежесі, полимерлі байланыстырушының жағдайы) әсер етеді.

Осы үдеріске әсер ететін 4 негізгі көрсеткіштер бар, олар: температура, бу қысымы, беттік ауданының және камера көлемінің қатынасы, беттің үстіндегі

ауа ағынының жылдамдығы.

Кептіру реті біріншілік және екіншілік деп бөлінеді. Олардың айырмашылығы екінші сатыда кептіру үшін вакуумды пеш қолданылады. Біріншілік кептірудің мәні төмен температурада, сәйкесінше төмен булану жылдамдығында еріткіштің негізгі массасын алып тастау болып табылады. Ортаны вакуумдеу арқылы төсенішке жағылған ылғал қабатты кептіру барысында температураны күрт көтеріп жіберсе, буланудың жылдамдығы артып, соның әсерінен көпіршік түзіліп, соның салдарынан электрод қабатының шытынауына әкелуі мүмкін.

Біріншілік кептіруден кейін қажетті өлшемдегі электродтарды кесу жүргізіледі. Біздің ұяшық (Swage lock) үшін электродтың тиісті өлшемі диаметрі 10мм (0,785см<sup>2</sup>) дөңгелек болып табылады. Электродты кесу шеңбер кескіш көмегімен жүзеге асырылды.



Сурет 22 – Шеңбер кескіш

Екінші сатының мәні еріткіштің қалдығы мен ылғал іздерін жою болып табылады. Кептірудің бірінші сатысы үшін температура мен уақыт диапозондарының шамамен мәндері келесідей: 50-120°C және 0,25-24 сағ, екінші сатысы үшін 60-200°C және 1-24 сағ, олар сондай-ақ анодтық массаның сапалық және сандық құрамына байланысты.

[111] жұмыста вакуумсыз 2 сағат ішінде 120°C температурада кептіруден кейінгі электрод салмағы, электродтың қалыңдығына (76-дан 406 мкм) қарамастан 150°C температурада 17 сағат ішінде вакуум астында кептірілген соңғы массадан 0,08% - ға ғана айырмашылық болатынын көрсеткен.

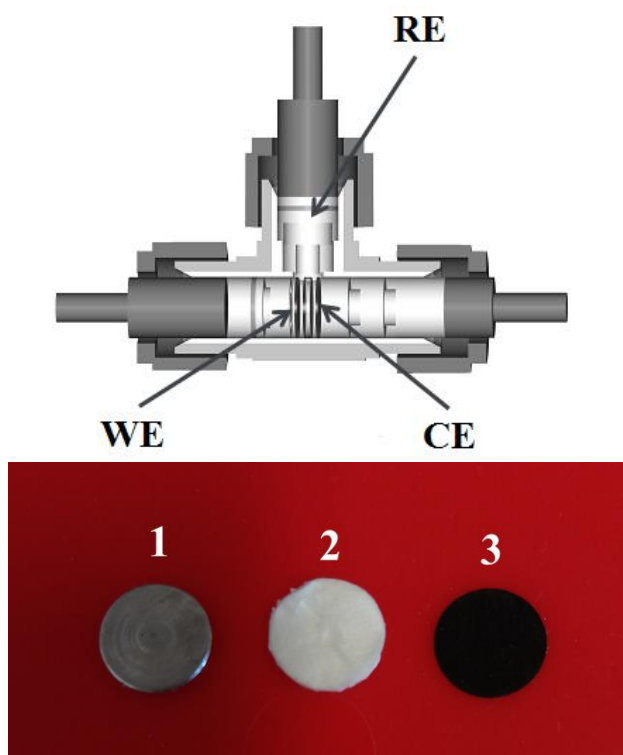
Кептіру кезінде температура мәндерін бақылау еріткіштің булануының оңтайлы кинетикасына қол жеткізу үшін өте маңызды, бұл өз кезегінде электродтың жақсы механикалық қасиеттеріне және бөлшектер арасындағы жақсы байланысқа әкеледі.

Сусыз электролиті бар элементтерді құрастыру бойынша барлық операциялар бөлме температурасында қолғапты бокста жүргізілді. Бокстағы оттегі мен судың концентрациясы <5 ppm-тен аспады.



Сурет 23 – Қолғапты бокс

Сусыз электролит негізіндегі барлық ұяшықтар (элементтер) аргон атмосферасымен толтырылған қолғап боксында жиналды (сурет 23). Циклдық қисықтар және гальваностатикалық циклдеу "Swagelok sell" ұяшығында жүргізілді (сурет 24). Жұмыс электроды ретінде висмут электроды қызмет атқарды, салыстыру және қосымша электрод ретінде магний (99,999%) металы қолданылды. Мембрана ретінде "Watmann GF/D" сепараторы алынды (сурет 24). Электролит ретінде AN (ацетонитрил) еріткішіндегі 0,5 моль/л  $Mg(TFSI)_2$  ерітіндісі қолданылды.



Сурет 24 - «Swagelok sell» және электродтар  
1 – Көмекші электрод; 2 – сепаратор; 3 – жұмысшы электрод;



## 2.3 Аппаратура және өлшеу әдістемелері

Сканерлейтін электрондық микроскопия үлгілердің морфологиясы мен бетінің құрамы туралы қорытынды жасауға мүмкіндік береді. Магний электродының үстінгі бетінің микрофотографиясы және үстінгі қабыршақтың құрамы әртүрлі материалдарды диагностикалау және зерттеу үшін интеграцияланған фокустау жүйесі бар Quanta 200i 3D (сурет 25) маркалы көпфункционалды сканерлейтін электронды микроскоптың (СЭМ) көмегімен, энергодисперстік рентгендік спектроскопия (ЭДРС) (FEI Company, АҚШ) (al - Faraby University) әдісімен талдау жасау арқылы алынды.



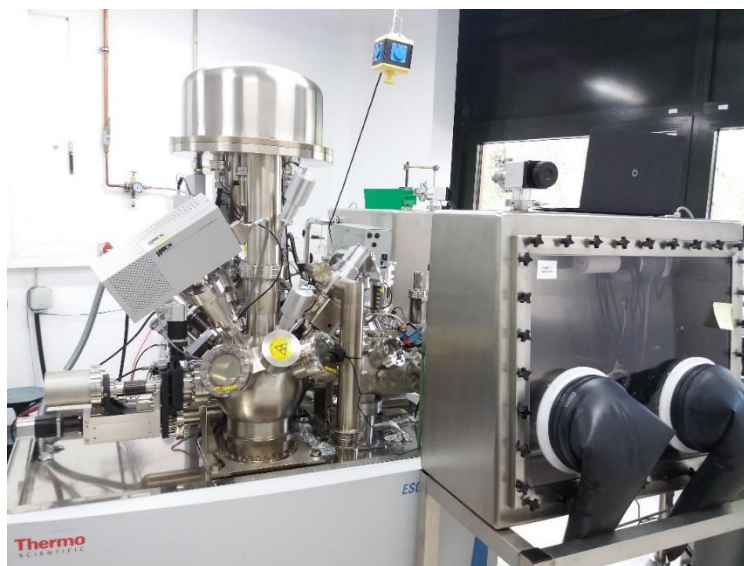
Сурет 25 – Көпфункционалы сканерлеуші электронды микроскоп «Quanta 200i 3D»

Рентген-дифракциялық талдау заттың атомдық құрылымын (элементарлық ұшықтың кеңістіктік тобын, оның өлшемдері, пішінін, сондай-ақ кристалл симметриясының тобын) анықтауға мүмкіндік берді. Рентген-фазалық талдау RigakuMiniflex 600ge (Жапония) рентген-дифрактометрінде жүргізілді. Үлгілер  $1.5406 \text{ \AA}$  толқын ұзындығы бар CuK $\alpha$  сәуле көзі арқылы талданды. Сканерлеу  $0,05 \text{ мин}^{-1}$  жылдамдықпен  $10^\circ$  бұрышынан  $80^\circ$  бұрышымен аяқталатын диапазонда жүргізілді. Рефлекстердің бұрыштық жағдайы мен қарқындылығын анықтау үшін рентгенограммаларды алдын ала өңдеу  $F_{\text{peak}}$  бағдарламасымен жүргізілді.



Сурет 26 - «Empyrean Malvern Panalytical» рентгенді диффрактометр

Магнийге түзілген қабыршақтың әрбір қабатын зерттеу үшін Thermo Fisher Escalab 250XI рентгено-фотоэлектронды спектрометрдің көмегімен Оже - спектроскопия әдісі (жоғары кеңістіктік өлшемдері (разрешение) бар (95 нм кем) растрлы Оже электронды спектроскопия) (Ұлыбритания) пайдаланды. (сурет 27)



Сурет 27 – рентген-фотоэлектронды спектрометр Thermo Fisher Escalab 250XI

Сызықтық вольтамперометрияның көмегімен сульфатты электролиттердегі магний коррозиясының жылдамдығы, сондай-ақ поляризация кедергісі анықталды. Сонымен қатар, сызықтық вольтамперометрия күрделі электродты үдерістерін зерттеуге арналған аса қуатты құрал болып табылады.

Импеданстық спектроскопия металл, металлоксидті электрод/электролиттердің шекарасында жүретін электрхимиялық реакциялардың механизмін орнату үшін, сондай-ақ электрхимиялық батареялардың жағдайын бағалау үшін қолданылды.

Сульфатты су ерітінділеріндегі магнийдің электрхимиялық қасиеті потенциостат - гальваностат AUTOLAB PGSTAT (Нидерланды) көмегімен үш электродты электрхимиялық ұяшықта сызықтық вольтамперометрия әдісімен зерттелді (сурет 28).



Сурет 28 – Потенциостат-гальваностат AUTOLAB PGSTAT

Циклдық вольтамперометрия сусыз жүйелердегі электрод жүйесі туралы сандық немесе жартылай сандық түсінік алу үшін қолданылды. Вольтамметриялық қисықтарды қолдану арқылы электрод жүйесінің қайтымдылығын тексеруге, көп сатылы процестің бар-жоғын білуге және Фарадейлік пен Фарадейлік емес адсорбция-десорбция үдерістерін анықтауға болады. Циклдік қисықтарды алу үшін Solartron Analytical XM MTS потенциостат- гальваностаты (Германия) қолданылды (сурет 29).



Сурет 29 – Потенциостат-гальваностат Solartron Analytical

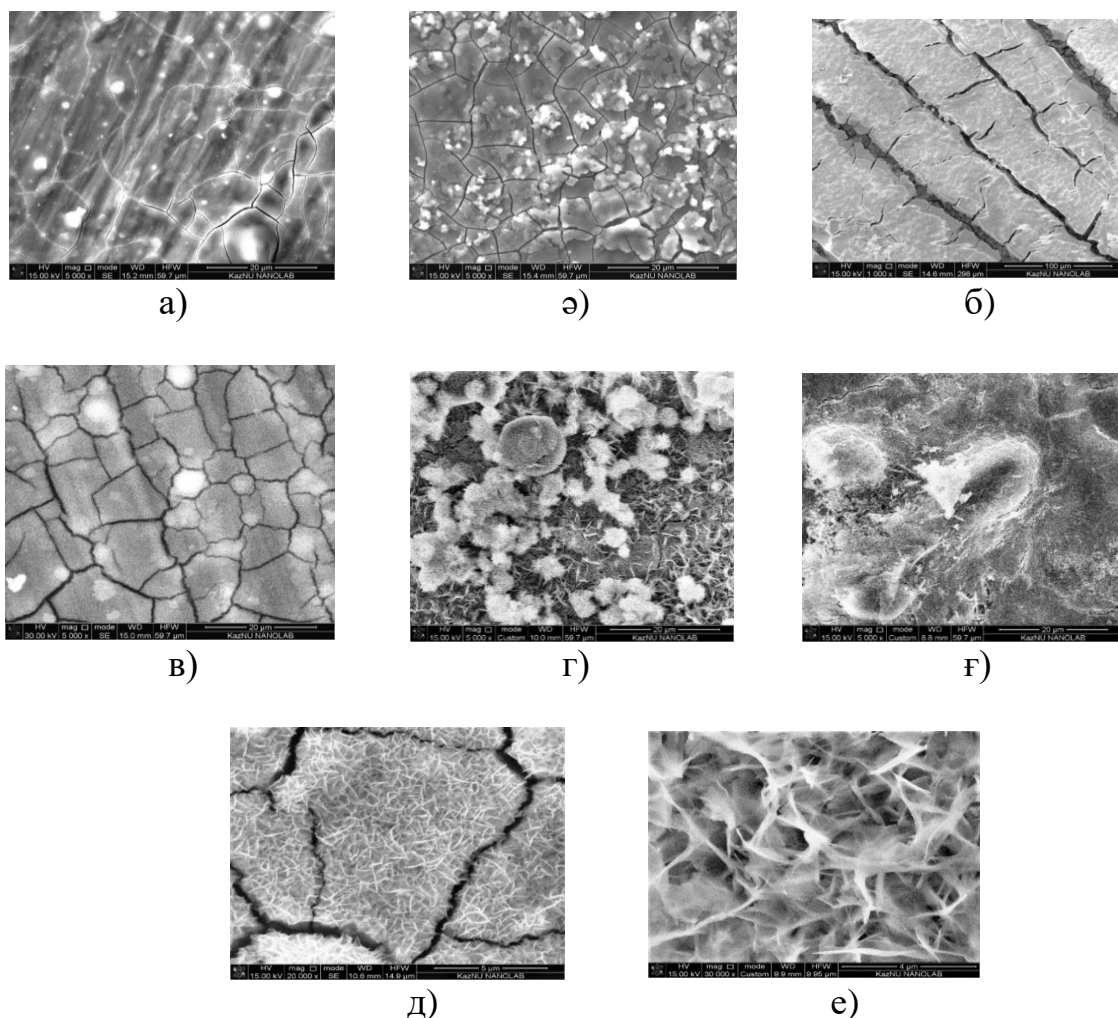


### 3 НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

#### 3.1 Магний бетін гравиметриялық және оптикалық әдістермен талдау

Магний металының сульфатты ерітінділеріндегі коррозия үдерісін зерттеу үшін алдымен үш түрлі электролит ( $MgSO_4$ ,  $Na_2SO_4$  және осы екі тұздың қоспасы) таңдап алынды. Алдыңғы тарауда айтылғандай бірнеше экспозиция уақытында әртүрлі концентрациялы осы электролиттердің ерітінділеріне батырылып түзілген беттік қабыршақтары зерттелді [112].

0,5 моль/л  $MgSO_4$  ерітіндісінде әр түрлі ұстау уақытынан кейін магний бетінің микрофотографиясы 30-шы суретте көрсетілген.



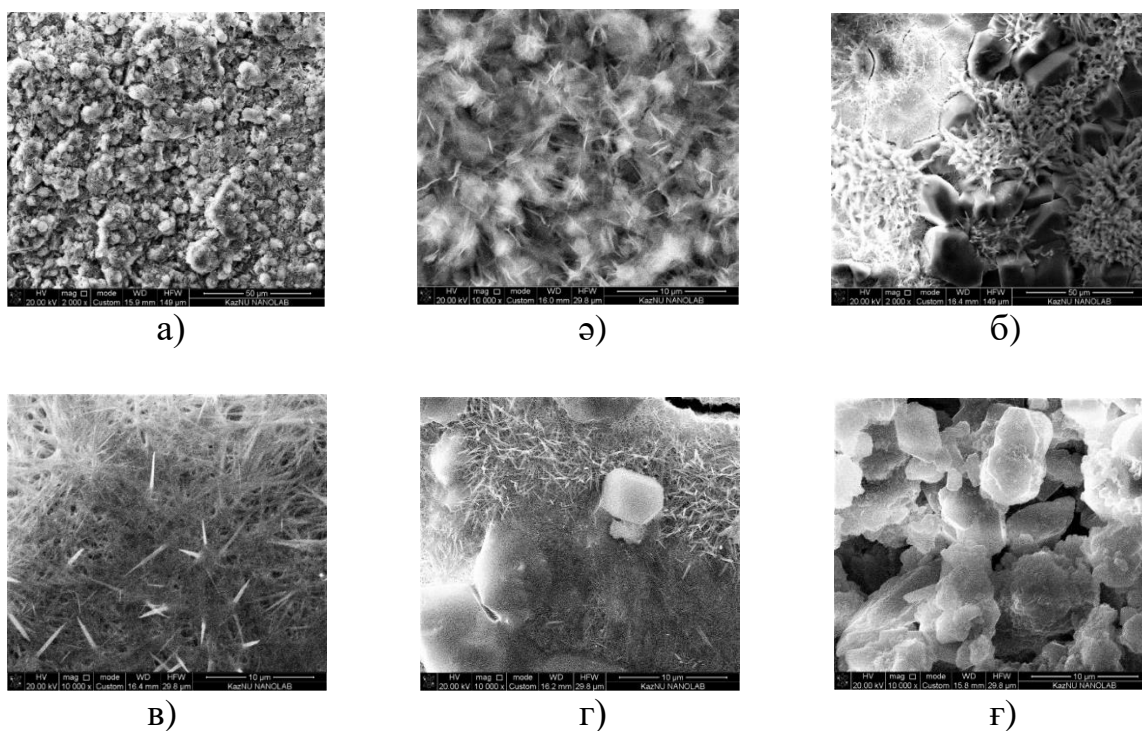
Сурет 30 – 0,5 моль/л  $MgSO_4$  ерітіндісіндегі әр түрлі экспозиция уақытынан кейінгі магний электрод бетінің микрофотографиясы, а) 1 минут; ә) 5 минут; б) 10 минут; в) 30 минут; г, ғ) 12 сағат; д, е) 30 күн

Ерітіндіге батырылғаннан кейін магний электродының беті дәнек тәрізді түзілістер қосылған коррозия өнімдерінің тығыз қабатымен жабылғанын байқадық (сурет 30а). Экспозиция уақыты ұлғайған сайын қабыршақтың өсуі байқалады және оның құрылымы қабыршақтың жарылуының салдарынан

борпылдақ болады. Сонымен қатар, жарылудан басқа, бұл қабыршақтарда кезектесе қалыптасқан әр түрлі құрылымды екі қабатының болуымен сипатталады (сурет 30ә).

Фотосуреттер бойынша, ерітіндідегі экспозицияның шамамен 10 минутында қабыршақтарда айқын ірі микрожарықтардың түзілуі жүреді (сурет 30б). [113] жұмысында мұндай әсер кубтық құрылымға ие MgO гексогональді Mg(OH)<sub>2</sub>-не ауысуы кезінде кристалдық тор көлемінің ұлғаюымен түсіндіріледі. Алайда, жарылу сипаты қабыршақтың тығыздалуымен бірге жүретін ішкі сығылуды көрсетеді, бұл әсіресе 10 минут экспозиция кезінде айқын байқалады. Экспозицияның 30-шы минутында магний гидроксидінің бетінде түзілген қабыршақтағы жарықтар жабыла бастайды (сурет 30в). 12 сағаттық экспозицияда электрод бетінде ұсақ инелердің жиналуына ұқсас айқын жаңа түзілістер өседі (сурет 30г). 30 күндік экспозициядан кейін қабыршақ бірыңғай борпылдақ түзілімге ұқсайды (сурет 30ғ). Коррозияның 30-шы минутынан бастап, қабыршақ бетінің жұқа құрылымы наноөлшемді қалыңдықтағы ине тәрізді кристалдарымен бейнеленеді (сурет 30д), олар кейіннен ұлғайып, тұрақты құрылымдарға айналады (сурет 30е). Коррозияның соңғы өнімі магний гидроксиді болып табылады, ол ерітіндіден қабыршақтың негізгі бөлігіне қарағанда мүлдем басқа морфологиясымен дәлелденетін басқа механизм арқылы түзіледі.

31-суретте 1 моль/л және 2 моль/л концентрациядағы магний сульфатының ерітінділерінде коррозияға ұшыраған магний бетінің микрофотографиясы көрсетілген.

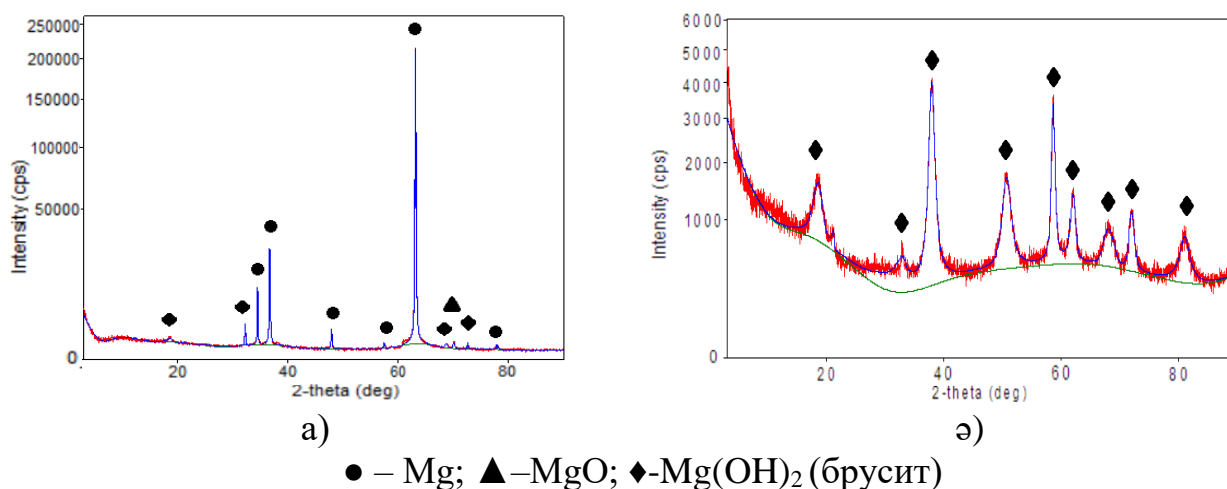


Сурет 31 – 1 моль/л MgSO<sub>4</sub> ерітіндісіндегі әр түрлі экспозиция уақытынан кейінгі магний электрод бетінің микрофотографиясы, а, ә) 1 минут; б, в) 30 минут; 2 моль/л MgSO<sub>4</sub>: г) 1 минут; ф) 10 минут;

Ерітіндінің концентрациясы артқан сайын магнийдің тотығу жылдамдығы күрт өседі. 1 моль/л ерітіндіде бір минут экспозиция уақытында магний бетінде көлемді борпылдақ қабыршақ пайда болады (сурет 31а). Әрі бұл қабыршақтың беті дәл 0,5 моль/л ерітінділерде экспозицияланған беттегідей наноөлшемді қалыңдықтағы ине кристалдарынан тұратын түкті болып келеді (сурет 31ә). 30 минут ішіндегі коррозия кезінде (сурет 31 б, в), бетінде инелі түзілімдері бар ірі кристалды жабын қалыптасады. 2 моль/л магний сульфатының ерітінділерінде қабыршақтың өсуі одан да тез жүретінін байқаймыз (сурет 31 г, ғ), мұнда ерітіндіде металды ұстау экспозициясының алғашқы минуттарында коррозиялық қабыршақ біртекті, массивті, және кристалдары үлкенірек болады.

Бұл ретте беттік ине құрылымы жекелеген кристалдардың өсуі есебінен торға айналады, бұл ұзақ коррозия кезінде неғұрлым тығыз тұтас қабыршақтың қалыптасуына сәйкес келеді.

Осы электролиттерге батыралған магний электродының бетінің рентген-фазалық талдауы (РФА) (сурет 32) 0,5 моль/л магний сульфаты электролитінде құрамында магний оксиді және брусит құрылымындағы магний гидроксиді бар қабыршақ пайда болатынын көрсетті. Сонымен қатар, төсеніш болып табылатын магний металы да көрсетілген. 1 моль/л магний сульфатында батырылған металдың беті тұтастай магний гидроксидімен (брусит) қапталған, ол аморфты фазаның елеулі көлемі ретінде спектрлерде анық көрініп тұр (сурет 32ә), және ол ине тәрізді түзіліс түрінде микрофотографияларда да расталған (сурет 31 б, в).



Сурет 32 – Электролиттерде 30 мин ұсталынған магний үлгілерінің рентген-фазалық талдауы: а) 0,5 моль/л MgSO<sub>4</sub>; ә) 1 моль/л MgSO<sub>4</sub>;

Магний сульфатының ерітінділеріндегі магний электродының үстіңгі бетінің рентген-спектральды микроанализінің (PCM) нәтижелері 5-кестеде келтірілген. Олардың негізінде компоненттердің арақатынасы бойынша қабыршақ құрамы есептелді. Қабыршақ құрамында табылған күкірт оттегі мен магнийдің тиісті мөлшерімен бірге сульфат ионына жатады деп болжам жасалды. Қабыршақ құрамындағы оксид пен гидроксидтің құрамдық мөлшері, сульфат иондарын ескермей, оттегі мен магний атомдарының қатынасымен

есептелінді.

0,5 моль/л магний сульфат ерітіндісіндегі магнийдің бір минуттық коррозиясынан кейін қабыршақтағы оттегі мен магний қатынасы 1:1 шамасынан да аз, он минуттан кейін оксид мөлшері 36% - ға жетеді және уақыт өте келе артады. (кесте 5).

Кесте 5 – Әр түрлі концентрациядағы  $MgSO_4$  ерітіндісіндегі магний анодының үстіңгі қабатының әр түрлі экспозиция уақытындағы электродтың рентгендік-спектралды микроанализі

Электролит	$\tau$ , мин	O, %	Mg, %	S, %	MgO есептік мөлшері, %
0,5 моль/л $MgSO_4$	1	48,1	50,7	1,19	100
	10	62,8	34,5	2,60	35,6
	30	61,4	37,7	0,89	42,9
	60	60,8	38,4	0,77	46,6
	720	61,4	35,9	1,95	42,1
	10080	60,9	35,6	1,61	39,8
	43200	63,3	33,4	2,27	25,8
1 моль/л $MgSO_4$	1	63,5	34,1	1,92	26,5
	10	64,7	33,1	1,82	16,4
	30	66,7	29,6	3,26	0
2 моль/л $MgSO_4$	1	66,1	29,1	4,42	3,8
	10	73,8	18,7	6,92	0
	30	70,8	23,8	5,08	0

Бұл тәжірибеде бірінші нәтижені микроанализдің біршама қалыңдықтарда жасалуына байланысты нақты мәлімет деп есептемеген дұрыс. Себебі, жұқа қабыршақта талданатын аймаққа магний төсенішінің түсуіне және магний құрамының артуына әкелуі мүмкін. Коррозиялық қабыршақтағы бірінші нүктені алып тастағанда магний оксидінің құрамы заңды түрде өседі, платоға шығып, содан кейін баяу төмендейді.

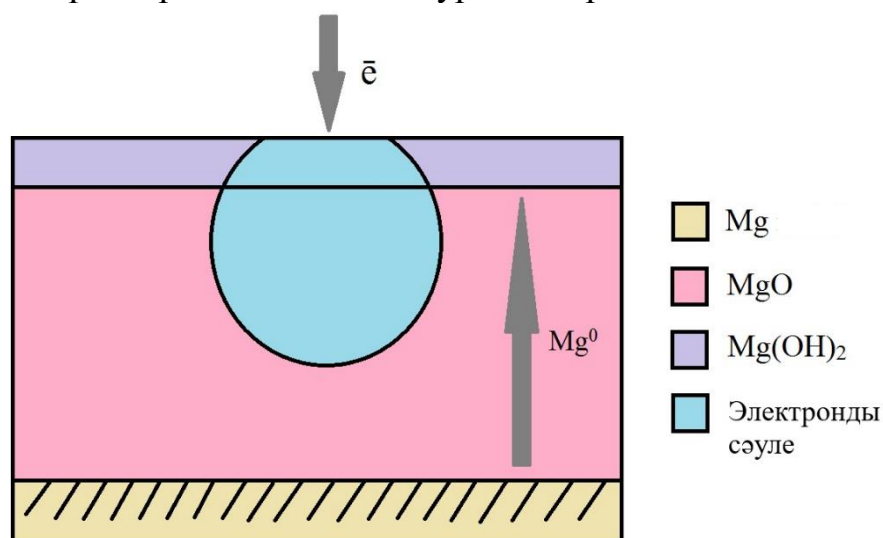
Ерітіндідегі магний сульфатының концентрациясы ұлғайған кезде коррозия жылдамдығының артуы салдарынан, қабыршақтағы магний оксиді құрамының төмендеуін байқаймыз. Сонымен, 1 моль/л ерітінділердегі бір минуттық коррозиядан кейін магний оксиді мөлшері 26,5% құрайды және экспозиция уақыты артқан сайын азаяды, жарты сағаттан кейін қабыршақта магний оксидінің толық жойылуын көрсетеді. 2 моль/л концентрациясындағы магний сульфатының ерітіндіде 1 минуттан кейін қабыршақта магний оксидінің тек 3,8% -ы анықталады, ал ұзақ экспозиция кезінде магний оксиді жоғалады.

Бұл деректерді интерпретациялау кезінде қабыршақтың құрамын оның бетінің белгілі бір тереңдікте ғана талдайтынымызды ескеру қажет. Сондықтан

осы деректер бойынша қабыршақтың өсу шамасына қарай микрондтың электрондық шоғырының ену тереңдігіне сәйкес келетін белгілі қалыңдықтың үстіңгі қабат құрамының өзгеруі туралы айта аламыз. Әдістің теориясына сәйкес микронд шоғырының ену тереңдігі Канайя-Окаяма (тендеу 46) формуласымен анықталады және біздің жағдайда ол 3 мкм жуық шаманы құрайды.

$$R = 0,0276 \frac{AZ^{-8/9}}{\rho \left(\frac{r}{\text{см}^3}\right)} E_0^{5/3} \quad (46)$$

мұндағы, R - электронның ортадағы ең үлкен жүрісі (мкм), A- төсеніштегі негізгі элементтің атомдық массасы, Z – материал элементтерінің орташа реттік нөмері,  $\rho$  - тығыздығы,  $E_0$  – қозу энергиясы (кэВ). Талданатын аймақ геометриясының түсіндірме схемасы 33-суретте көрсетілген.



Сурет 33 – Талданатын аймақ геометриясының схемасы және электронды сәуленің ену тереңдігі

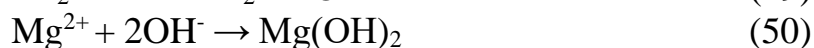
Талдау нәтижелері бойынша (бет 60, кесте 5), тереңдігі 3 мкм болатын қабыршақтың беткі қабатында алдымен магний оксиді мөлшері артады, уақыт өте келе гидроксид мөлшері де артады, ал ерітіндідегі магний сульфаты концентрациясының жоғарылауы қабыршақтың гидроксид бөлігінің өсу қарқынының жылдамдауына әкеледі.

Осының бәрі қабыршақтың өсуі, бетінде гидроксидке дейін гидролизденетін магний оксидінің пайда болуы арқылы жүреді деген қорытындыға әкеледі. Сонымен қатар, оксидтің пайда болуы Кабрер-Мотта механизмі бойынша металл магниймен ішкі шекарада жүруі мүмкін, оны су ерітінділерінде магний коррозиясы кезінде байқалатынын [114] жұмыста авторлары мәлімдеген. Бұл жағдайда магний оксидінің түзілуі қабыршақтың ішкі жағында жүреді, ал оның бетінде гидроксид түзіліп, гидратация жүреді. Алайда, бұл қабыршақтың оксидті бөлігінің үстіңгі бөліміндегі (предповерхностный слой) үлесінің ұлғаюын түсіндіре алмайды, себебі ол үшін оның гидроксидті бөлігі асау керек.

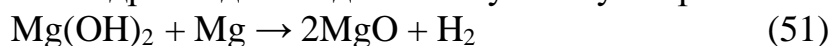
Магнийдің таза бетінде әрдайым ауада пайда болатын магний оксидінің аз

мөлшері бар (алғашқы қабыршақ) [69,70]. Егер коррозия кезінде металдан жасалған магний атомы магний оксидінің қабыршақсы арқылы беткейдегі су молекулаларымен әрекет ете отырып диффузияланса, магний гидроксиді түзіледі. Сонымен қатар магний гидроксиді  $MgO$  гидратациясы есебінен де түзіледі [105].

Коррозия кезінде сутектің бөлінуі  $OH^-$  иондардың жиналуын тудырады, бұл магний бетінде  $Mg(OH)_2$  түзілуіне әкеліп соқтырады [113,116]:



Мұндай механизм да гидроксидтің пайда болуына алып келуі және оның қабыршақ бетіндегі құрамын арттыруы тиіс. Бұл үдеріс неғұрлым кейінгі кезеңдерде және электролиттің жоғары концентрацияларында шындыққа сәйкес келеді. Сонымен қатар, магнийдің 0,5 моль/л магний сульфатындағы 1 сағатқа дейін экспозициясы кезінде 3 микрон тереңдікте магний оксиді құрамының тұрақты өсуі байқалады, оны бетіндегі магний гидроксиді құрамының азаюымен түсіндіруге болады. Мұндай әрекеттің себебі келтірілген реакцияға сәйкес (51) оксид-гидроксид шекарасындағы қабыршақ арқылы диффузияланған магний ионымен әрекеттескенде магний гидроксиді оксидке айналуы болуы мүмкін.



Коррозиялық процесте бөлімнің сыртқы шекарасында түзілетін магний оксиді магний гидроксидін түзе отырып гидратацияға ұшырауы тиіс. Осы процестің заңдылықтары су электролиттеріндегі магний коррозиясының заңдылықтарына әсер етуі тиіс. Себебі, өзінің морфологиялық ерекшеліктері бар жаңа фаза пайда болады. Әрі қарай бұл үдерістер, гидратация процесін жалғастыру үшін осы қабат арқылы су молекулаларын тасымалдаумен сипатталады. Магний оксидінің гидратациясын зерттеу жұмыстары жайлы біраз жұмыстар бар [117–120]. Осылайша, Смитсон соавторлармен бірге [117], магний оксиді гидратациясының кинетикасын зерттеп, бұл үдеріс бөлім шекарасындағы айналу кинетикасымен анықталады және  $MgO$  жеке бөлшектеріндегі қысылатын ядроның моделімен сипатталады деп болжады. Материал кеуектігінің әсерін ескере отырып [118] авторлары да осыған ұқсас қорытындыға келді. Осы ретте магний гидроксидінің қалыңдығы едәуір артқан кезде диффузиялық шектеудің пайда болуы көрсетілді. Электролиттердің әртүрлі тұздарының қатысуымен гидратация процесін зерттеу кезінде, магний сульфаты болған жағдайда гидратация жылдамдығы едәуір артатыны анықталды. Бұл магний гидроксидінің судағы ерігіштігінің 0,012 г/л-не қарағанда, магний сульфаты ерітіндісінде ерігіштіктің 5,2 г/л-ге дейін ұлғаюымен корреляцияланады [119]. Осыған байланысты магний сульфатының концентрациясы ұлғайған кезде коррозия жылдамдығының күрт өсуі түсінікті болады. Бұған түзілген гидрооксидтің еруіне байланысты, магний оксидінің гидратация үдерісінің жылдамдығының артуы себеп болады. Бұл зерттеулерде магний оксиді бетінде магний гидроксиді (брусит) тәрізді кристалдардың да пайда болуы көрсетілген.

Осыған сәйкес магний сульфатының ерітінділеріндегі магний бетінің электрондық суреттерінде көрсетілген ине тәрізді және тұтас немесе ірі

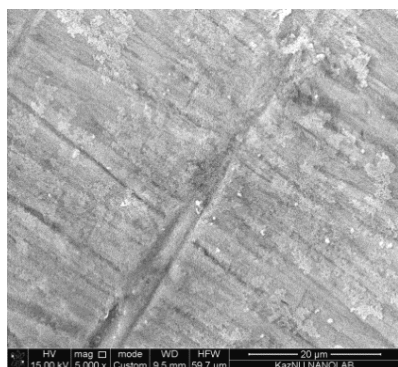


кристалды түзілімдердің қалыптасуы түсінікті болады.

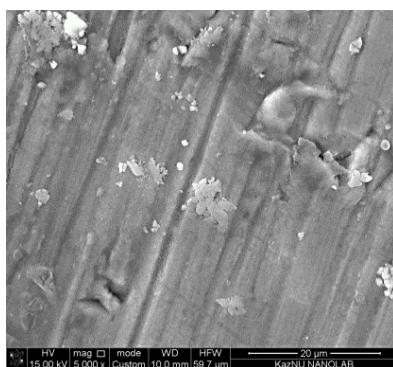
Магний сульфатының ерітінділерінде гидратация үдерісі кезінде қатты ерітінді түзе отырып, магний гидроксидіне сульфат енгізіледі. Мысалы, 5%  $MgSO_4$  ерітіндісінде  $[Mg(OH)_{1,86} \cdot (SO_4)_{0,07}] \cdot 0,23H_2O$  [120] құрамынан тұратын қатты ерітінді түзіледі. Сондай-ақ, қатты ерітінділердің түзілуімен қатар жаппай массивтердің түзілуімен бірге жүретін гидратация өнімдерінің аморфизациясы да орын алады.

Шамасы, бұл өнімдер магний оксиді қабыршағының гидратациясы нәтижесінде еруінен пайда болғанға ұқсайды. Уақыт өте жоғарыда келтірілген морфологиясы бруситке ұқсас қатты ерітіндіге кристалданады. Бұл электронды микроскопиялық суреттерде де, талдау нәтижелерінде де көрінеді, бұл, әсіресе экспозицияның ұзақ уақыттарында және магний сульфатының үлкен концентрациясында. Бұл гидроксид ионы шоқырланған беттегі гидроксидтің қабыршаққа айналуын көрсететін талдау нәтижелерінде де, электронды микроскопиялық суреттерде де көрінеді. әсіресе экспозицияның үлкен уақыттарында және магний сульфатының үлкен концентрациясында байқалады..

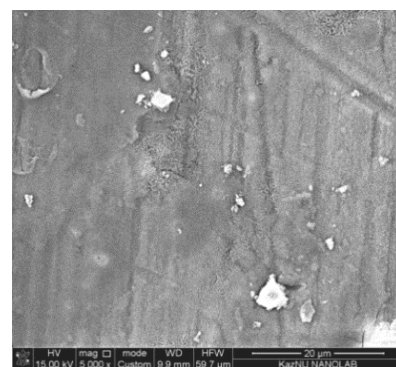
Натрий сульфатының ерітіндісінде магний коррозиясы біршама басқаша жүреді (сурет 34).



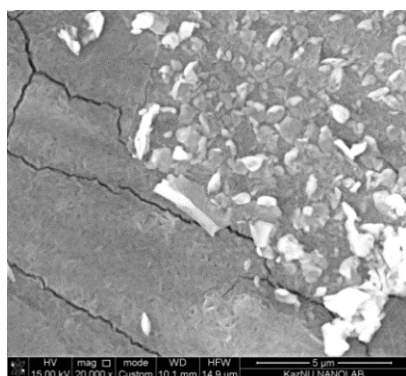
а)



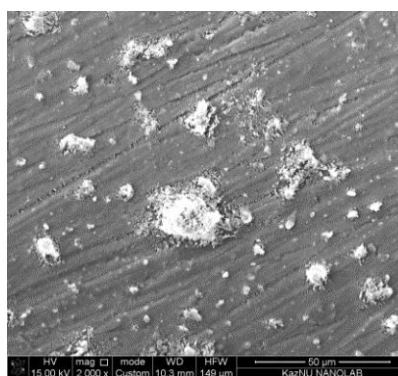
ә)



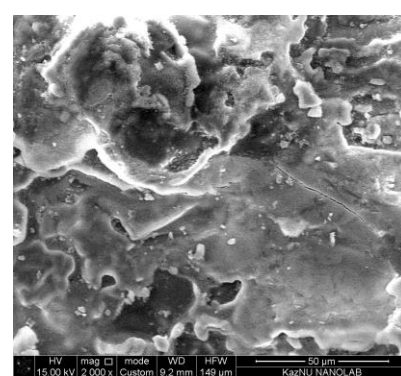
б)



в)



г)



ғ)

Сурет 34 – 0,5 моль/л  $Na_2SO_4$  ерітіндісіндегі әр түрлі экспозиция уақытынан кейінгі магний электрод бетінің микрофотографиясы: а) 1 минут; ә) 5 минут; б) 10 минут; в) 30 минут; г) 12 сағат; ғ) 24 сағат;

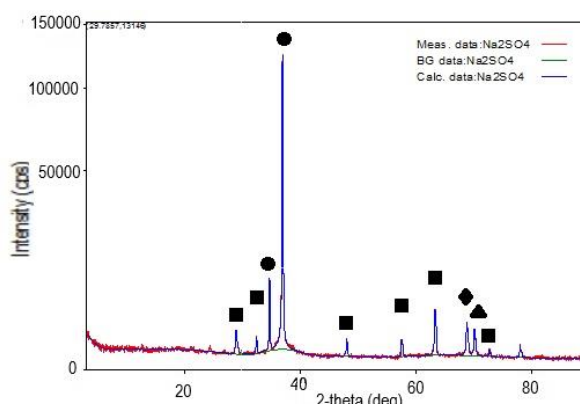
Бұл электролитте магний сульфатының ерітіндісіндегідей, анодтық поляризация кезінде қабыршақтың айқын жарылуы және сутектің қарқынды бөлінуі байқалмайды.

Электролиттегі металдың экспозиция уақытының ұлғаюымен металдың барлық бетінде қабыршақтың салыстырмалы түрде біркелкі өсуі орын алады. РСМ нәтижелері бойынша натрий сульфаты ерітіндісіндегі қабыршақтың құрамына Mg, Na, S, O (кесте 6) кіретінін көрсетті.

Кесте 6 – 0,5 моль/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ерітіндісіндегі магний анодындағы қабыршақ бетінің әр түрлі экспозиция уақытындағы электродтың рентгено-спектральді микроанализі

τ, мин	O, %	Mg, %	Na, %	S, %	MgO есептік мөлшері, %
5	8,2	91,8	0	0	100
10	17,3	82,7	0	0	100
20	23,2	71,0	4,52	1,27	100
30	33,9	61,5	3,38	1,24	100
720	62,0	34,7	1,33	2,17	29,3
1440	60,8	37,5	3,08	0,24	41,6
10080	60,4	33,9	0,7	2,14	38
43200	62,9	33,8	1,95	1,65	23,3

Сонымен қатар Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> – тің (сурет 35) бөлек фазасы бар екенін РФА көрсетті. Қабыршақтың құрамын есептеуде РСМ нәтижелерін ескере отырып, алғашқы жарты сағат ішінде магнийдің мөлшері анық жоғарылағанын көрсетеді, бұл талдау кезінде төсеніш материалды қоса алғанда қабыршақтың қалыңдығының аз екенін көрсетеді. Мұның дәлелін фотосуреттерден көруге болады. Бұл жағдайда құрамның MgO-не жатқызылуы шартты түрде төсеніштің әсерінен нәтиженің қатты бұрмалануына байланысты.



● – Mg; ▲ – MgO; ◆ – Mg(OH)<sub>2</sub>; ■ – Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>;

Сурет 35 – 0,5 моль/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> электролитінде ұсталған магний үлгілерінің рентгенді фазалық анализі

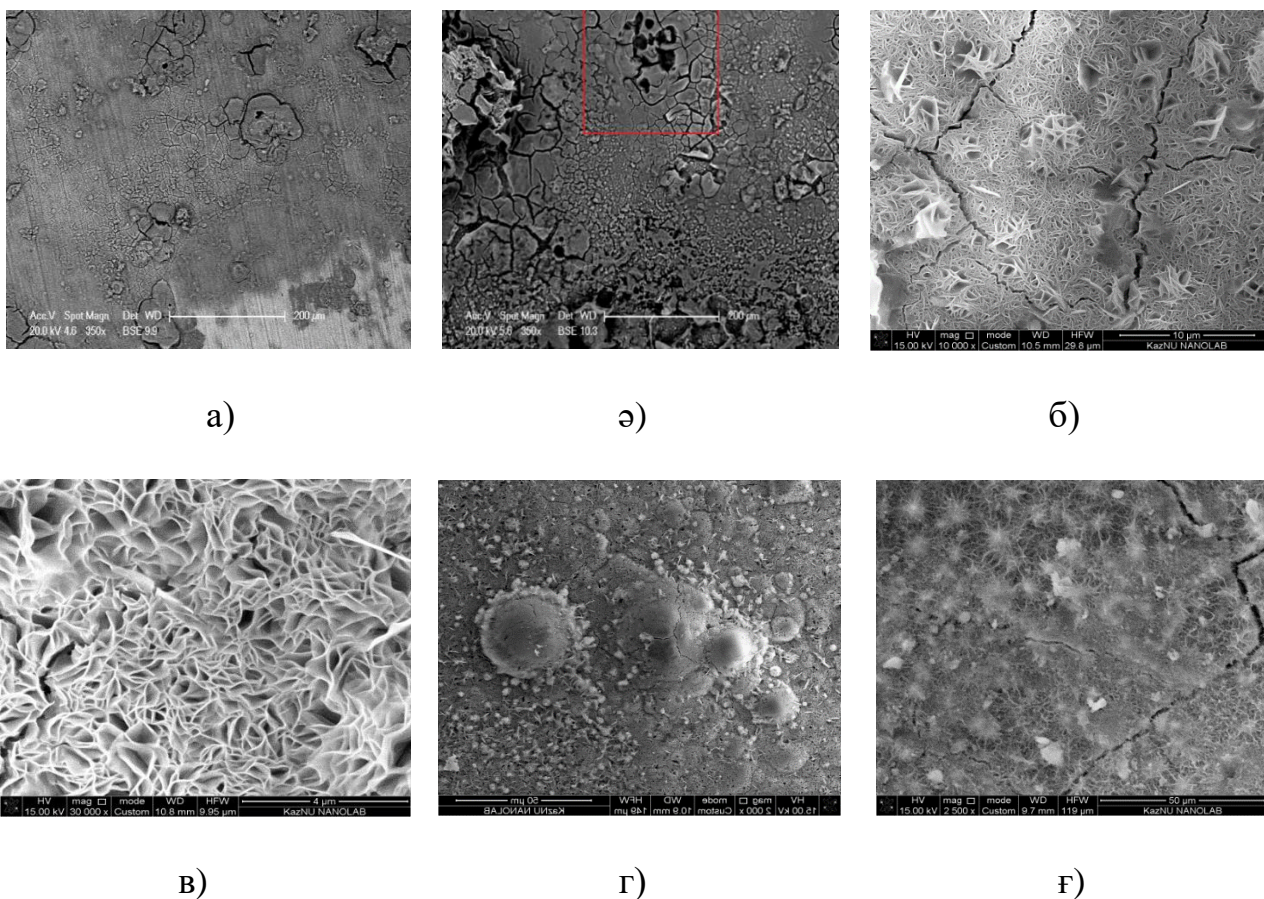


Na және S болуы, ең алдымен, магний сульфатының ерітіндісі үшін жоғарыда көрсетілгенге ұқсас магний гидроксидінде натрий сульфатының қатты ерітінділерінің пайда болуымен түсіндіріледі.

Натрий сульфитінің пайда болуы ерекше қызығушылық тудырады, себебі сульфат ерітінділерде тотықсыздануға өте төзімді және сутегінің бөлінуі сульфат анионының тотықсыздануынан бұрын басталады. Бұндай өзгеру магний гидроксидінің тотықсыздануы кезіндегі қатты фазада жүруі мүмкін.

50% астам қабыршақтағы магний атомының мөлшері 30 минут экспозиция кезінде де аз қалыңдығын (3 мкм-ден кем) және тиісінше коррозиялық қабыршақтың өсуінің аз жылдамдығын көрсетеді. Алайда екі жағдайда да сутегінің бөлінуімен коррозияның әртүрлі жылдамдықта жүруін визуалды бақылауға келмейді.

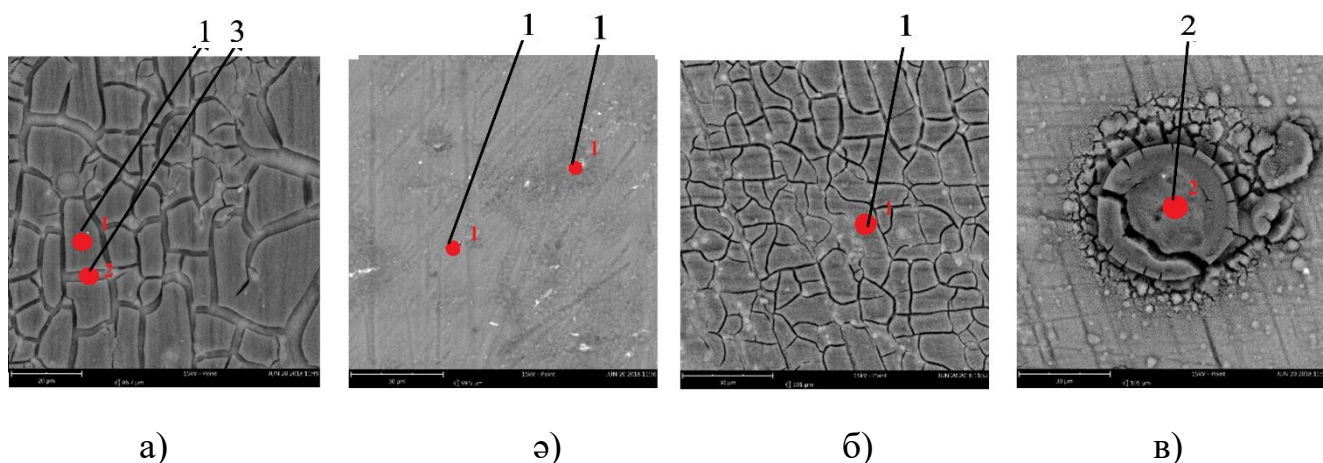
Құрамында 0,5 моль/л  $MgSO_4$  және 0,5 моль/л  $Na_2SO_4$  бар электролиттегі магний коррозиясы 36-суретте көрсетілгендей, магний сульфатындағы коррозияға ұқсас.



Сурет 36 – 0,5 моль/л  $MgSO_4$  + 0,5 моль/л  $Na_2SO_4$  ерітіндісіндегі әр түрлі экспозиция уақытынан кейінгі магний электрод бетінің микрофотографиясы: а) 1 минут; ә) 5 минут; б) 12 сағат; в) және г) 24 сағат; ф) 7 күн

Әртүрлі электролиттердегі коррозия кезінде магний бетіндегі қабыршақтың құрамын салыстыру үшін сол қабыршақтың әртүрлі бөліктерінің рентген-спекральді анализі жүргізілді. Нәтижелері 3-ші кестеде келтірілген.

Анализ: 1- қабыршақтың тегіс бетінде (сурет 37, а, ә, б), 3 – жарылымда (сурет 37 а), 2 – өсінділерде (сурет 37 в) жүргізілді.



Сурет 37 – Электродтердегі  $\tau_{\text{эксп}}=30$  мин кезіндегі магний бетінің микрофотографиясы

PCM нәтижелеріне сүйене отырып (кесте 7), қабыршақтың құрамына ең алдымен коррозиялық қабыршақ аймағының морфологиясы әсер етеді деп қорытынды шығаруға болады. Осылайша, тұтас біркелкі жабындардың аймақтары (1-аймақ) құрамында натрий бар ерітінділерде құрамы магний оксидіне ұқсас беттік қабат түзетіні байқалған, ал магний сульфаты ерітіндісінде қабыршақ құрамы дерлік гидроксидті болып келеді. Мұндай жағдайдың себебі, құрамында натрий тұздары бар электролиттердегі магний гидроксидінің үлкен ерігіштігі болуы мүмкін. Ерітіндіде магний тұздарының болуы тұтас қабыршақтың жарылуына әкеледі және жарылған жерде қабыршақ өте жұқарады, соның нәтижесінде магний мөлшері жоғары болады.

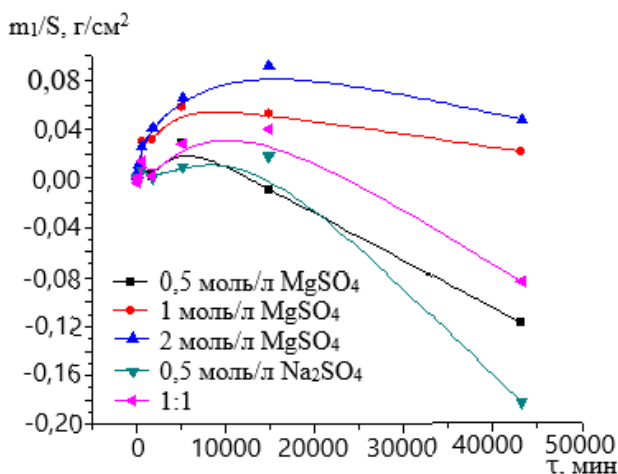
Кесте 7 –  $\tau_{\text{эксп}}=30$  минут кезіндегі әр түрлі электролиттердегі PCM нәтижелері бойынша 1-3 аймақтағы қабыршақтағы магний оксидінің есептелген мөлшері

Электролит	0,5 моль/л $\text{MgSO}_4$		0,5 моль/л $\text{Na}_2\text{SO}_4$		0,5 моль/л $\text{MgSO}_4$ + 0,5 моль/л $\text{Na}_2\text{SO}_4$	
	1	3	1	1	1	2
О, % мөлшері	61,9	27,6	54,5	53,1	53,2	65,2
Mg, % мөлшері	36,4	71,9	45,0	46,5	45,9	34,4
S, % мөлшері	1,62	0,43	0,47	0,35	0,81	0,38
MgO есептелген мөлшері	36	>100	80,8	87,2	87,4	11,7

Аралас электролиттегі анализденген беттік қабаттың питтингке ұқсайтын борпылдақ өсінділері де негізінен магний гидроксидінен тұрады. Егер зерттеліп отырған беттегі қабыршақтың тегіс аймағындағы нүктелердің орташаланған

талдауларын салыстырсақ, ең алдымен тегіс емес, жарықшалары көп аймақтарының құрамында магний оксидінің жоғары болуын байқауға болады. Магний құрамының жоғарылауына жарықшақтардың үлесі магний сульфатының ерітінділері үшін 1% және натрий сульфаты үшін қабыршақтарының қалыңдығының аз болғандығынан 10% - дан астамын құрайды.

Коррозияға ұшыраған металда жеткілікті қалың қабыршақтың болуы үдерісті гравиметриялық әдіспен зерттеуін жүргізуге мүмкіндік берді. Гравиметриялық талдаудың нәтижелері 38 суретте берілген. Нәтижелер бойынша, магнийді барлық зерттелген электролиттерде бір ай көлемінде экспозициялаудан кейін коррозиялық қабыршақ массасының төмендегені байқалды, ал алғашқы бірнеше күнде массаның өсуі болған еді. Нақты айтатын болсақ, натрий сульфатында ең аз және 2 моль/л магний сульфаты ерітіндісінде ең үлкен өзгерістер байқалған болатын. Бұл мәліметтер СЭМ нәтижелерімен салыстырғанда коррозияның алғашқы сағаттарындағы қабыршақтың өсуі туралы деректерімен сәйкес келеді.



Сурет 38 – Коррозия үдерісі кезіндегі әр түрлі электролиттердегі магний коррозиялық қабыршағының массасының өзгеруі.

Коррозия қабаты қалыңдығының ұлғаюы нәтижесінде тасымалдау процестерінде диффузиялық шектеудің пайда болуына байланысты коррозия өнімінің түзілу жылдамдығы баяулауы керек. Алайда, коррозия өнімдерінің пайда болу және еру жылдамдығы теңесіп, яғни қабыршақтың өсуі тежеледі. Бірақ бұл мәлімет коррозиялық қабыршақ массасының кемуін, әсіресе теріс мәндерге дейін азаюын түсіндіре алмайды.

Қабыршақ массасының өзгеруі екі үдеріс (коррозия өнімінің пайда болуын және оның еруін) арасындағы тепе-теңдіктің өзгеруін, яғни осы үдерістердің жылдамдығының уақытқа әр түрлі тәуелді екенін көрсетеді.

Коррозиялық қабыршақ массасының өсуінен коррозия үдерісі барысында оның күрт азаюына ауысуы бұл жағдайда коррозия өнімінің бетіне нашар байланыстың салдарынан шашылуымен түсіндіруге болады. Бұл коррозия үдерісінің дамуының кейінгі кезеңдерінде барлық электролиттер үшін айқын түрде байқалады. Бұл шөгіндінің пайда болу уақыты коррозия қабыршағының



массасының уақытпен тәуелділігінің қисықтарындағы шамамен максимумының нүктесіне сәйкес келеді.

Электродтан шашылған тұнбаның барлық үлгілерін рентген-фазалық талдауы бұл магний кристалды гидроксиді - брусит екенін көрсетті. Шөгінділерді жинау үшін үлгіні инертті полимердің жұқа тор қаптарына салу әдісі қолданылды, содан кейін өнімнің массасы мен құрамы анықталды. Сонымен қатар, тұнба тек магний бетінде шөгу арқылы ғана түзіліп қоймай, сонымен қатар басқа механизм бойынша да түзіледі. Себебі, тұнбалар магний сынамасы бар қапшықтар ілінген электролиті бар стакан түбінде де шөккен, бұл дегеніміз тұнбалар қапшықтан да тыс түзілгенін білдіреді.

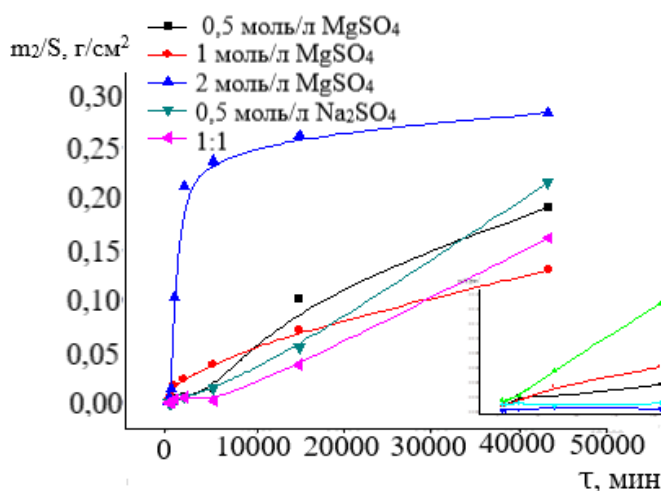
59 беттегі 32 - суретте ұсынылған коррозиялық қабыршақтың рентген-фазалық анализінен және олардың 58 бетте 31 - суреттегі микрофотографияларынан кристалды магний оксидінің және бруситтің, сондай-ақ аморфты фазаның едәуір мөлшерінің болуын көрсетеді. Оксид гидротациясы кезінде түзілген, магний гидроксиді аморфты болуы мүмкін.

Сульфатты электролиттердегі магний оксидінің гидролиз өнімдерінің күшті аморфизациясына және магний сульфаты мен басқа тұздардың ерітінділерінде магний гидроксидінің ерігіштігінің біршама артуы туралы деректер [119] жұмыста көрсетіледі.

[117] жұмысында магний оксиді гидролизінің кинетикасы зерттеліп, лимидтеуші сатысы магний оксидінің бетінен гидроксидтердің еруінің баяулығымен шектелетіндігі туралы қорытынды жасалды. Гидроксид ерігіштігі жоғары тұзды ерітінділерде бұл үдеріс жылдам жүреді.

Барлық зерттелген ерітінділерде коррозия кезіндегі магний бетінде құрылымы ине тәріздес брусит фазасының қалыптасуын ескере отырып, бруситтің кристалдануы ерітіндіде қаныққан аймағында жүреді деп болжауға болады. Бруситтің кристалды фазасына қатысты ерітіндінің қанығуы аморфты магний гидроксидінің еруінің есебінен пайда болуы мүмкін.

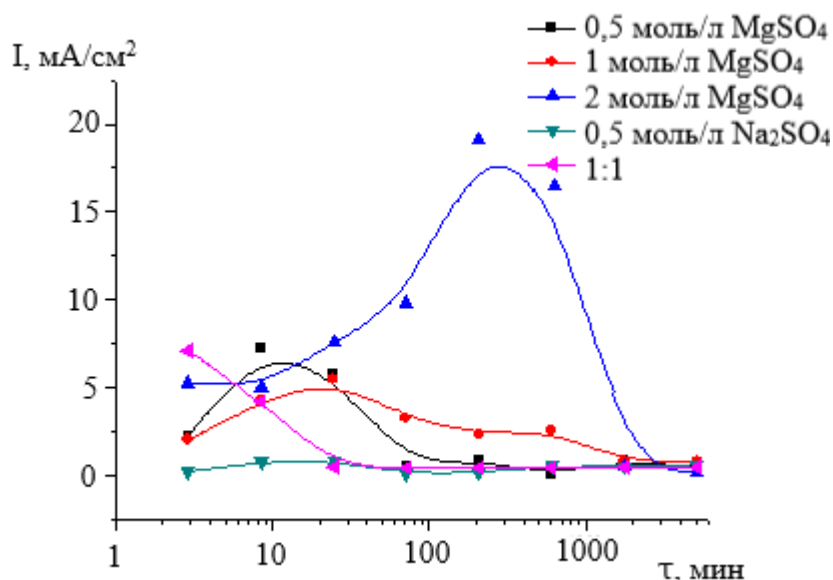
Коррозия жылдамдығын гравиметриялық анықтау үшін, сондай-ақ үстіңгі қабаттан барлық коррозиялық шөгінділерді ұқыпты механикалық алып тастағаннан кейінгі металл үлгілерінің массасының кемуі анықталды (сурет 39).



Сурет 39 – Коррозия кезіндегі металл магний массасының жалпы азаюы

Массаның ең үлкен аралықта кемуі 2 моль/л магний сульфатының ерітіндісінде байқалады. Оның концентрациясының кемуіне байланысты, әсіресе коррозияның бастапқы сатысында, металдың массасы дәл сол заңдылықпен азаяды (сурет 39). Магний сульфаты негізіндегі электролиттерде басында массаның азюының жоғарылауы және оның өсуінің баяулау тенденциясымен ерекшеленеді.

Әр түрлі электролиттердегі магний коррозиясының жылдамдыққа тәуелділігі 40 – ші суретте көрсетілген (сурет 40). Коррозия жылдамдығы ( $dm/dt$ ), масса жоғалтуына уақыттың тәуелділігімен есептелген және коррозия тогы түрінде ұсынылған. Магний сульфаты негізіндегі барлық электролиттерде коррозия жылдамдығының уақыт бойынша тәуелділігі максимуммен сипатталады. Бұл ретте электролит концентрациясы көп болған сайын, соғұрлым кейінірек коррозияның максимум жылдамдығына жетеді. Натрий сульфатының ерітіндісінде және аралас электролиттерде коррозия жылдамдығы бірқалыпты төмендейді, ал бір айдан кейін барлық электролиттерде коррозия жылдамдығы бір біріне жақын болады.



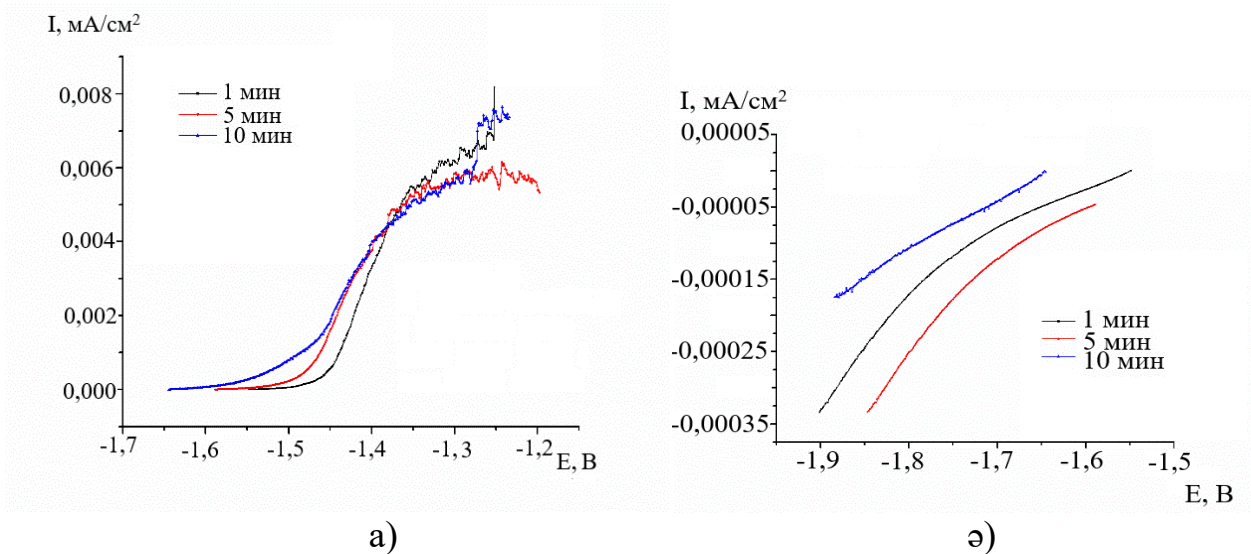
Сурет 40 – Әртүрлі электролиттердегі магний коррозиясы жылдамдығының уақытпен тәуелділігі

Әр түрлі электролиттердегі магний бетінің соңғы нүктелерінің ұқсас болуы, электрод бетінде бруситтің тұтас қабатының қалыптасуымен байланысты, ал максимумның болуы қабыршақтың қопсу және шөгу үдерісінен тығыз қабаттың қалыптасуына өтуімен анықталады.

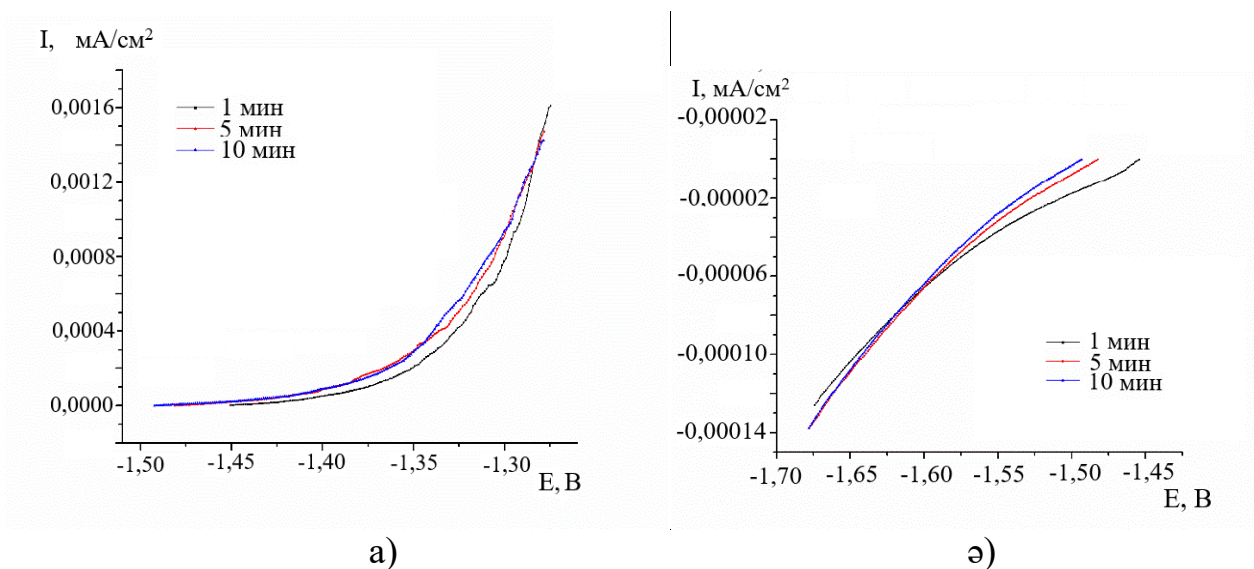
### 3.2 Магний бетін сулы ерітінділерде поляризациялық зерттеу

Жоғарыда келтірілген СЭМ – суреттерден көрініп тұрғандай, магний электродының бетінде қабыршақтың болуы коррозияның алғашқы минутынан байқалады және оның электрхимиялық жағдайына да әсер етуі тиіс. Магнийдегі

анодты поляризациялық қисықтар магний сульфатының ерітінділері үшін шекті ток аймағына ауысқан (сурет 41), ал натрий сульфаты ерітінділерінде экспоненттер түрінде болады (сурет 42). Катодты қисықтарда тоқтың жоғарылауының айқын көрінбеген, дегенмен де тафельді координаттарда анодты және катодты тармақтар түзеледі (сурет 41, 42).



Сурет 41 – 0,5 моль/л MgSO<sub>4</sub> ерітіндісіндегі әртүрлі экспозиция уақытындағы магний электродының анодты а) және катодты ә) поляризациялық қисықтар,  $v=10$  мВ/с



Сурет 42 – 0,5 моль/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ерітіндісіндегі әртүрлі экспозиция уақытындағы магний электродының анодты а) және катодты ә) поляризациялық қисықтар,  $v=10$  мВ/с

Осыған қарамастан, потенциалды-ток логарифмі тәуелділігі магний сульфатының ерітіндісіндегі анодтық поляризация үшін екі немесе тіпті үш бөлімнен тұрады. Стационарлы потенциалдан 20-40 мВ кернеуге дейінгі бірінші

бөлімі сызықтық тәуелділіктен ауытқығаны көрініп тұр. Ол поляризация қисығының компромисс потенциалы аймағындағы коррозия процесінің бұрмалануына байланысты. Магний сульфатындағы анодтық үдеріс үшін оң потенциалдарда сызықтық тәуелділіктен ауытқулары (сурет 41а) тұздың салдарынан анодтық пассивациямен байланысты болуы мүмкін. Магний сульфаты ерітінділерімен салыстырғанда натрий сульфаты ерітінділерінде мұндай пассивацияның болмауы, осы ерітінділерде анодтық еру өнімінің (магний гидроксиді) ерігіштігіне байланысты. Анодты үдерісте моно-валентті магнийдің әсерінен гидрооксид түзіледі [115].

Поляризациялық қисықтар арқылы коррозияның потенциалы есептелді. Классикалық электрхимия тұрғысынан (катод процесі - сутектің бөлінуі, ал анодтық – металдың электрхимиялық ерітілуі кезінде) мұндай поляризациялық тәуелділіктер заряд тасымалдануын Батлер - Фольмер бойынша бөлімдердің шекарасы арқылы сипатталуы тиіс. Алайда бұл экспоненттер тафель коэффициентінің (200мВ) жоғары мәнімен сипатталады. Катод процесінде тафель коэффициентінің жоғары мәні, әдетте, асқын кернеуді жоғарылатуға әкелетін газ көпіршіктерінің қалыптасуымен байланыстырылады [121]. Бірақ бұл түсіндірмені қанағаттандыру мүмкін емес. Себебі, газ көпіршіктерінің электрод бетін экрандау электролиттің қарсылығын арттырады.

Бұл жағдайда асқын кернеу электрхимиялық реакция асқын кернеу мен кернеудің төмендеуінің қосындысына тең болады:

$$E_i = E_{cor} + \eta_f + iR_{el} = E_{cor} + a + b \ln i + iR_{el} \quad (52)$$

$$\frac{\partial E_i}{\partial (\ln i)} = b + R_{el} \frac{\partial i}{\partial (\ln i)} = b + iR_{el} \quad (53)$$

мұндағы,  $E_i$  – потенциалдың ағымдағы мәні,  $E_{cor}$  – коррозия потенциалы,  $\eta$  – заряд тасымалының асқын кернеуі,  $R_{el}$  – электролиттің кедергісі,  $a, b$  – Тафель теңдеуінің коэффициенті.

53 теңдеуі бетті экрандау кезінде қосымша кедергінің пайда болуы Тафель коэффициентінің ұлғаюын емес, Тафель координаталарының сызықсыз тәуелділігіне әкеп соқтыратынын білдіреді.

Коррозия қабыршағындағы кернеудің төмендеуін поляризацияның жалпы кернеуіне қосу туралы осыған ұқсас қорытынды туындайды. Коррозия қабыршағының кедергісі өте маңызды болғандықтан, Тафель координаталарында сызықтық қатынастар байқалмауы керек еді.

Металл бетінде қабыршақ айқын көрініп тұрғандықтан, Батлер-Фольмер қос қабаты арқылы емес, жоғары кернеулі өрістердегі коррозия қабыршағының көлемімен сипатталатын экспоненциалдық тәуелділік тіркелді [121].

Қатты электролит қабыршағы арқылы зарядтың тасымалдануын талдау үшін осы процесті сипаттау үшін ұсынылған теңдеуді қарастырамыз:

$$i = zFr_0vn_+ \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \exp\frac{r_0zFE}{2RT} \quad (54)$$

мұндағы,  $r_0$  – қатты денедегі ақаулар арасындағы қашықтық,  $v$  – тепе-теңдік жағдайындағы ион тербелісінің жиілігі,  $n_+$  - қатты фаза ақауларының концентрациясы,  $W$  – зарядтың жылжуын белсендіру энергиясы,  $z$  – тасымалданатын бөлшектердің заряды,  $E$ -электр өрісінің кернеулігі. Қабыршақтың едәуір қалыңдығы мен кедергісі үдерістің асқын кернеуі қабыршақтағы кернеудің төмендеуіне тең болады. Сонда электр өрісінің кернеулігі үшін мынандай өрнек келтіруге болады:

$$E = \frac{\eta}{L} \quad (55)$$

мұнда,  $\eta$  – үдерістің асқын кернеуі,  $L$  – қабыршақ қалыңдығы. Бұл жағдайда теңдеу келесі көріністі қабылдайды

$$i = zFr_0vn_+ \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \exp\frac{r_0zF\eta}{2RTL} \quad (56)$$

Осы теңдеуді логарифмге келтіріп, барлық тұрақтыларды топтастырсақ, келесі теңдеуді аламыз:

$$lgi = lga + b\eta \quad (57)$$

мұнда,  $a = zFr_0vn_+ \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$  тұрақтысы, ал  $b = \frac{r_0zF}{2RTL}$  коэффициенті қабыршақтың қалыңдығына кері пропорционал болып келеді. Бұл жағдайда  $1/b$  мәні уақыт өте келе  $L$  коррозия қабыршағының қалыңдығының өзгеруін бағалайтын параметр бола алады. Егер 57 теңдеуді Тафель теңдеуінің формасына келтірсек, онда Тафель коэффициенті  $1/b$  сәйкес келетінін көреміз.

$$\eta = -\frac{1}{b}lga + \frac{1}{b}lgi \quad (58)$$

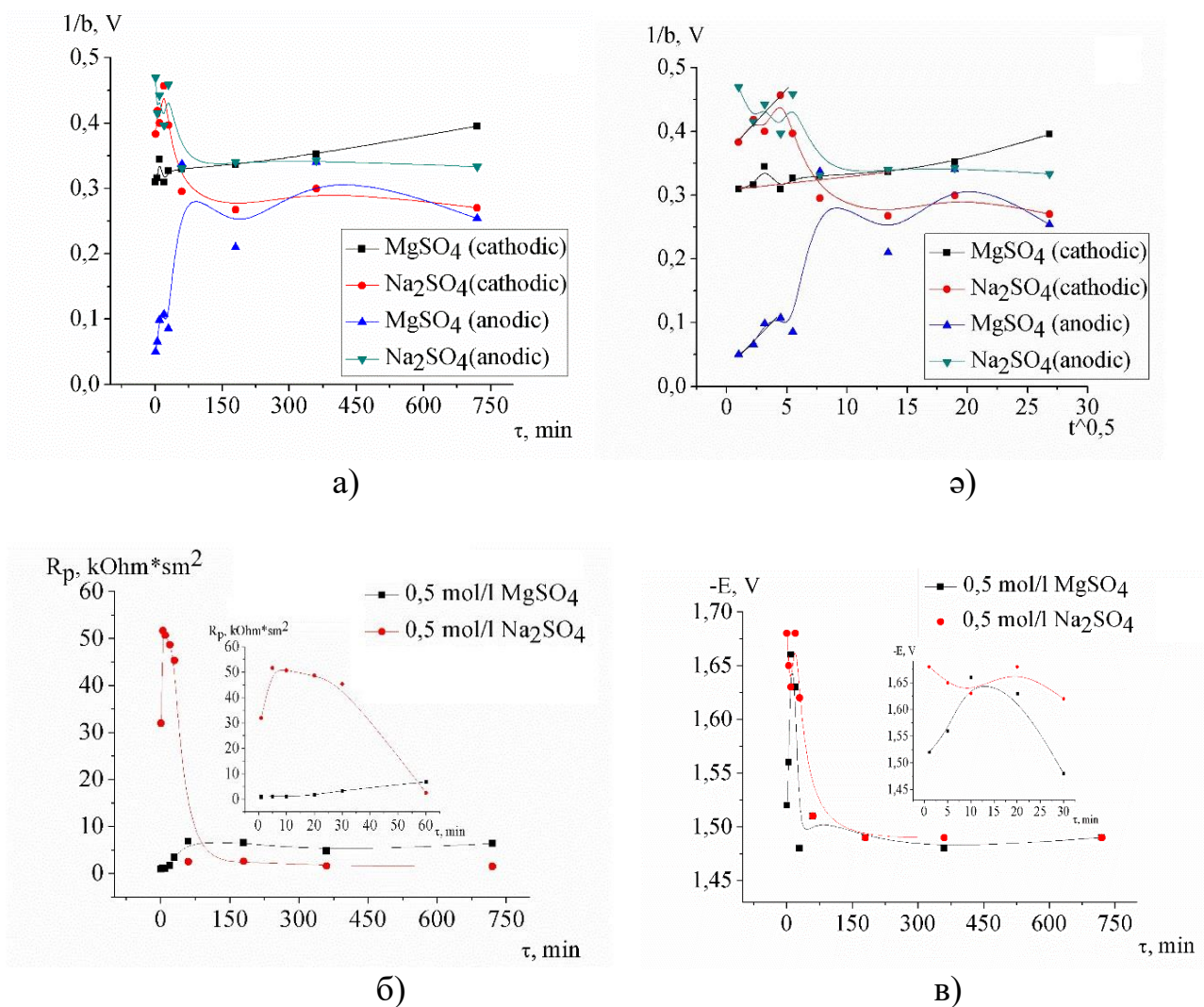
Әртүрлі ерітінділердегі анодтық поляризация қисықтарының әсер ету уақытына тәуелділігі ( $1/b$ ) 43 а, б суреттерінде келтірілген.

Көп жағдайда анодтық поляризациядағы 0,5 моль/л магний сульфатының ерітіндісінде коррозияның бастапқы кезеңін қоспағанда, бұл мән 200 мВ-тан жоғары болады. Ең басында магний сульфатындағы анод үдерісінде Тафель коэффициенті 60 мВ-қа жақын, формальды түрде бір электронды тасымалдауға сәйкес келеді. Алайда, оның 200 минут ішінде 0,3В-қа дейін біркелкі өзгеруі бұл өсіп келе жатқан коррозия қабыршағына тән екендігін көрсетеді. Бұл ретте анықталатын Тафель коэффициенті жоғары кернеулі өрістерде тасымалдау үшін  $1/b$  шамасы бар және коррозия қабыршағының қалыңдығын 5 теңдеуіне сәйкес көрсетеді.

Натрий сульфатының ерітінділерінде Тафель коэффициенті анодтық және катодтық үдерістер үшін коррозия үдерісі басталғаннан бері жоғары мәнге ие. Натрий сульфатының ерітінділеріндегі анодтық қисықтардан басқа барлық дерлік қисықтардың  $1/b$  мәнінің өзгеруі коррозияның алғашқы жарты сағатында



қисық парабодалық түрінде тәуелділікте болады, сондықтан осы қисықтарды  $1/b$  -  $t^{1/2}$  координаталарында ұсындық (сурет 43 б).



Сурет 43 – Табиғаты әртүрлі электролиттердегі электродты ұстау уақытына а, ә)  $1/b$  – Тафель коэффициентіне, б)  $R_p$  коррозиялық қабыршақтың кедергісіне және в)  $E$  коррозия потенциалына тәуелділігі

Осындай түрдегі парабодалық тәуелділік бөлінген сутек мөлшерін өлшеу кезінде жиі байқалады. Парабодалық заңның өзі  $L=(L_0^2+at)^{1/2}$  теңдеуіне сәйкес өсіп келе жатқан өнім қабатының қалыңдығы  $L$  арқылы реагенттің диффузиясымен шектелген коррозия үдерісін көрсетеді. Мұнда  $L_0$  - қабыршақтың бастапқы қалыңдығы,  $t$  - коррозия уақыты.

Осы қисықтарда, 4 сағатқа дейін сызықтық секциясы бар магний сульфатындағы катод коэффициентіне тәуелділікті қоспағанда, бастапқы бөлімдерде Тафель коэффициентінің өзгеруі ( $1/b$ ) шамамен 30 минут ішінде уақыт бойымен сызықты болады. Сонымен қатар, осы координаталардағы барлық сызықтық қималарда түзу сызықтан екі бағытта мерзімді ауытқулар байқалады. Микроскопиялық зерттеулер бойынша қабыршақтың сипатымен пайда болған ауытқуларды салыстыру, олар қабыршақтағы жарықтардың

жарылуы мен бітелуіне, сондай-ақ зарядтың тасымалдау параметрлері сол әсерлердің есебінен күрт өзгертін сутегі бөлінуіне сәйкес келеді.  $1/b-t^{1/2}$  координаталарындағы тәуелділікті түзу сызыққа болуы, коррозия үдерісінің лимидтеуші сатысы өсіп келе жатқан қабыршақтың қалыңдығы арқылы реагенттің диффузиясымен шектелетінін көрсетеді. Қабыршақ өсуінің параболалық заңына негізделген диффузиялық модель металл магнийдің иондық электрон түрінде электролитке коррозияға ұшырайтын өнімдердің қабаты арқылы таралуынан тұрады. Бұл қозғалыс алдымен магний оксидінің бастапқы қабыршағында жүреді, оның бетінде сутегінің бөлінуімен сумен электрон реакциясы жүреді. Магний оксидінің қатты фазасында моновалентті магний түзілуі мүмкін. Ол саңылаулар өткізгіштігін қамтамасыз етеді және сутегі бөле жүріп сумен әрекеттеседі, гидроксидті қабатта тотықсыздандырғыш ретінде жүретін моновалентті магнийдің болуы мүмкін емес.

Анодтық және катодтық үдерістер үшін тафельді сипаттамаларында байқалатын айырмашылық 53-ші теңдеуге сәйкес  $b$  шамасын анықтайтын қабыршақ арқылы тасымалданатын бөлшектердің табиғатымен анықталады. Катод процесінде бұл металдан қабыршақ арқылы ерітіндіге тасымалданатын электрон және кері бағытта қозғалатын магний катионы, ал анод процесінде тек катион ғана тасымалданады. ТДЭ зерттеу мәліметтерінің негізінде, бұл бір зарядты магний катионы деп болжауға болады. 0,5 моль/л магний сульфатының ерітінділеріндегі катодты бөлімдер үшін Тафель коэффициентінің ( $1/b$ ) жоғары мәндері бөлшектердің тасымалдануының қозғалу қашықтығының аз мәнімен анықталады. Натрий сульфатының ерітінділерінде бұл айырмашылық эксперименталды шашыраумен салыстырғанда маңызды емес.

Сонымен қатар, назар аударатын жайт,  $1/b$ -ның уақытқа тәуелдігінде жарты сағат коррозия өткеннен кейін сызықтық бөлімнен кейін қисықтың күрт өзгеруі. Бұл облыста катодты және анодты поляризация үшін Тафель коэффициентінің мәндерінің күрт жақындар, бір сағат коррозиядан кейін бір-біріне сәйкес келе басталады. Бастапқы аймақтарда айырмашылық болған жағдайда да, мұндай құбылыс зарядтың катодтық және анодтық үдерістерде тасымалдануының ұқсастығына әкелетін қабыршақтағы өзгерістерді көрсетеді. СЭМ суреттеріне сүйенсек, коррозияға ұшыраудың алғашқы жарты сағатында электрод беті екіншілік өнімнің кристалды қабатымен толығымен жабылған, бірақ бұл катодтық және анодтық поляризациядағы ауысу параметрлерінің өзгеруін түсіндіруге мүмкіндік бермейді.

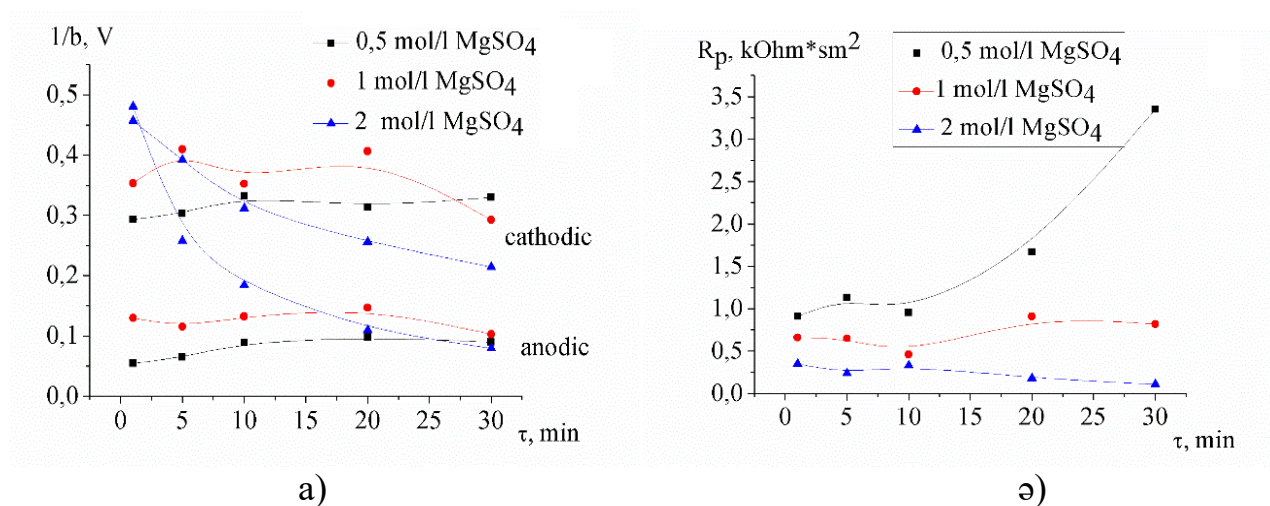
Осы тәжірибеде анықталатын Тафель коэффициенті ( $1/b$ ) қабыршақтың қалыңдығына пропорционал өлшем болғандықтан, натрий сульфатының ерітінділеріндегі қабыршақтың тиімді қалыңдығы төмендейді, ал магний сульфаты үшін өседі. 43б суретте ұсынылған натрий сульфатының ерітіндісіндегі магний электродының поляризациялық кедергісінің тәуелділігі де қабыршақ кедергісінің азаю фактісін растайды. Бұл жағдайда поляризациялық кедергі қабыршақ кедергісі болып табылады және поляризациялық қисықтың бастапқы бөлімінде (10-20мВ) есептелген.

Тафель коэффициентінің уақытқа тәуелділік қисығында, 100 минуттық коррозиядан кейін магний мен натрий сульфатының ерітінділерінде магнийдің

қабыршағының кедергілері бір-біріне жақындайды және тұрақтанады. Олардың өзгеру жылдамдығы айтарлықтай баяулайды, ал шамалардың өздері бір-біріне жақындап, электролиттің табиғатына тәуелсіз екенін көрсетеді. Магний электроды потенциалының уақытқа тәуелділігі қисықтарында да, бірінші жарты сағат ішінде максимумнан өтіп, 100 минуттан кейін ерітінді құрамына қарамастан тұрақтанады, ол әр түрлі ерітінділердің қалпының ұқсастығын көрсетеді. Коррозия кезінде магний электродының потенциалының оң жаққа ығысуы беттің коррозиялық қабыршақпен пассивациялануын сипаттайды.  $MgSO_4$  0,5 моль/л ерітіндісіндегі магний потенциалы алғашқы 15 минутында теріс жаққа ауысуы, бұл осы уақыт аралығындағы, СЭМ микросуреттерінде көрсетілгендей, қабыршақтың жарылу үдерісіне сәйкес келеді (57 бет, 30 сурет).

Параболалық заң бойынша бастапқы қабыршақтың ақырын өсу кезеңі басқа түрге өзгеруімен аяқталады және катодтық/анодтық үдерістердің ауысу параметрлері теңестіріледі. Мұндай түрленудің ең ықтимал нұсқасы - бастапқы қабыршақтағы магний оксидінің гидратациясы және оның гидроксидке айналуы. Зарядтың қабыршақ арқылы тасымалдануы негізінен оның тығыз бөлігімен анықталады. Оған бастапқыда магний оксидінен және аморфты гидроксидтік қабаттың тығыз бөлігінен тұратын тек металға жабысқан бөлігі ғана кіреді. Жоғарғы қабаттары борпылдақ морфологияға ие және поляризацияға әсері аз. Бастапқы уақыт кезеңіндегі электрлік сипаттамалардың қатты өзгеруі және уақыт өте келе бірдей соңғы өнімнің пайда болуы осы үдеріспен байланысты.

Осы жағдайға ұқсас заңдылықтарды магний сульфаты ерітінділерінде коррозия параметрлерінің концентрациялық тәуелділігі көрсетеді (сурет 44).



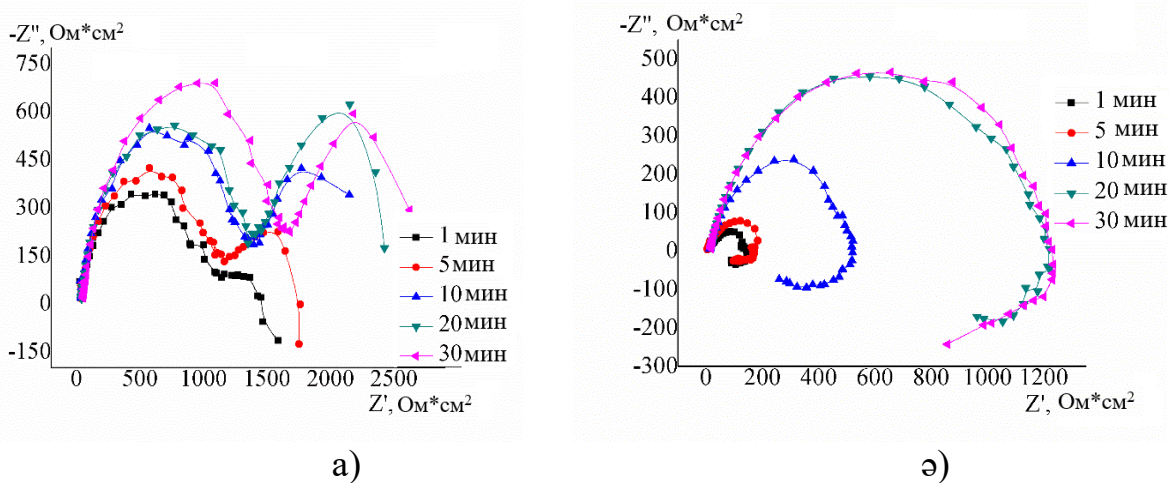
Сурет 44 – әр түрлі концентрациядағы магний сульфаты электролиттеріндегі электродты ұстау уақытына а)  $1/b$  тәуелділігі, ә)  $R_p$  коррозиялық қабыршақсының төзімділігі

Тұз концентрациясы 1 моль/л-ге дейін ұлғайған кезде  $1/b$  коэффициенті 0,5 моль/л-ге қарағанда, шамамен тұрақты мәнді сақтай отырып, іс жүзінде уақытқа тәуелді өспейді. Тұздың 2 моль/л концентрациялы электролиттерінде  $1/b$  мәні процестің басында өте жоғары мәндерден, 30 минуттан кейін кішкене

концентрацияға тең болатын мәндерге дейін төмендейді (73 бет, сурет 43). Коррозия уақытының бастапқы кезеңінде  $1/b$  мәнінің мұндай азаюы да қабыршақ қалыңдығының азаюын сипаттауы тиіс. Бұл, алдыңғы жағдайдағыдай, поляризация кедергісінің уақытқа тәуелділігін растайды (сурет 44ә). Мұнда қабыршақ кедергісінің 0,5 моль/л магний сульфатының ерітіндісінде жоғарылауы, 1 моль/л ерітіндісінде тұрақты жағдайы және 2 моль/л ерітіндісінде азаюын көрсетілген. Сонымен қатар, СЭМ деректері бойынша 0,5 моль/л-ден 2 моль/л-ге дейін магний сульфатының концентрациясының артуымен қабыршақтың қалыңдығы да айтарлықтай артады. Формальды түрде бұл магний сульфатының үлкен концентрациясында және натрий сульфат ерітіндісіндегі тафель коэффициентінің және поляризациялық кедергінің өзгеруіне қайшы келеді. Алайда, түзілген қабыршақ өте борпылдақ болып келеді, бұл әсіресе жоғары концентрациялы магний сульфаты ерітінділерінің мысалында жақсы байқалады. 2 моль/л магний сульфатының ерітіндісіндегі беттің жағдайы еріп жатқан қабыршаққа сәйкес келеді. Бұл жағдайда қабыршақ кедергісінің азаюын тығыздалған бастапқы қабыршақты бос екіншілік қабыршаққа ауысуының салдары ретінде қарау әбден қисынды. Бұл натрий сульфатының ерітінділері және магний сульфатының жоғары концентрациялары үшін айқын көрсетілген. Себебі, оларда бастапқы қабыршақтың еруін қамтамасыз ететін магний гидроксидінің жоғары ерігіштігі байқалады.

#### *Импеданс зерттеулері*

Коррозия қабыршақтары арқылы зарядтың тасымалдануын қосымша талдау үшін электрхимиялық импеданс әдісі де қолданылды. Зерттелген ерітінділерде магний электродына арналған импеданстың годографтары 45-46 суретте көрсетілген. Электрхимиялық импеданстың годографтарында екі жарты айналымның (циркуль) болуын көбінесе [122] авторлар қос электр қабатын және қабыршақтың тығыз бөлігін сипаттайтын RC-контурларға жатқызады, бірақ олардың толық бөлінбеуі керек.

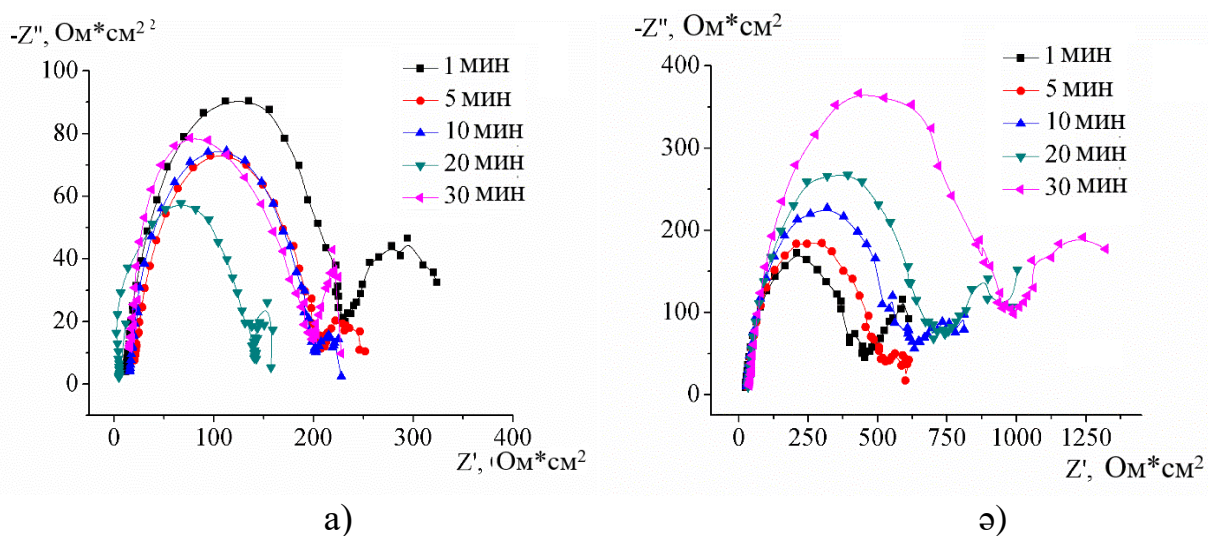


Сурет 45 – а) 0,5 моль/л  $MgSO_4$  ерітіндісінде ә) 0,5 моль/л  $Na_2SO_4$  ерітіндісіндегі экспозициясының әр түрлі уақыттарында магний электродының  $25^{\circ}C$  кезіндегі импеданстың эксперименталды годографтары



45-суретте әр түрлі экспозиция уақытында ашық тізбек потенциалдары кезінде алынған 0,5 моль/л магний сульфатының ерітінділерінде магний электродында беттік қабыршақтың электрхимиялық импеданстың годографтары көрсетілген. Найквист диаграммалары бір ерітінді үшін бір тип формаларын көрсетеді. Электродтың ерітіндіде ұсталу уақытының ұлғаюымен жартылай циркульдің радиусы өседі, бұл RC-контурдың кедергісінің артқанын көрсетеді.

Натрий сульфатының ерітінділеріндегі годографтардың айырмашылығы екінші жартылай циркульдан кейін пайда болатын индуктивті ілмектің болуы болып табылады. Жоғары концентрациялы магний сульфатының ерітінділеріндегі магний электродтарының годографтары 46-суретте көрсетілген.



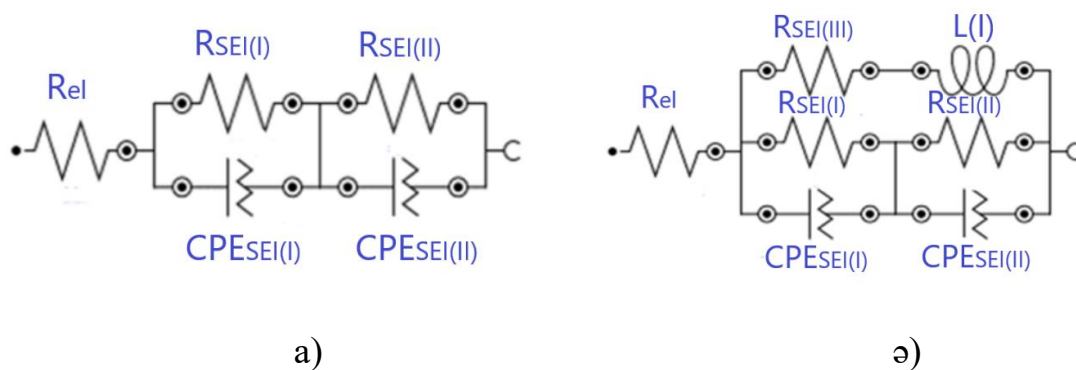
Сурет 46 – а) 1 моль/л  $MgSO_4$  ерітіндісінде ә) 2 моль/л  $MgSO_4$  ерітіндісіндегі экспозицияның әр түрлі уақыттарында магний электродының  $25^0$  С кезіндегі импеданстың эксперименталды годографтары

Магний электродтары үшін электрхимиялық үдерістердің электр эквиваленттерінің ұсынылатын нұсқалары RC контурларының тізбекті қосылуынан тұрады. Мұндағы сыйымдылық CPE параметрлеріне сәйкес элементпен зарядтың қабыршақ және қос электрлік қабат арқылы тасымалдануының күрделі механизмін сипаттау үшін берілген. Тығыз коррозиялық қабыршақпен беттің жартылай жабу жағдайында контурлар бір-біріне параллель қосылады. Схемаларда индуктивтілік ілгекке жауап беретін қосымша элементтерді пайдалану көбінесе эксперименталды деректердің ең жақсы аппроксимациясын алу үшін қиыстырылған элементтер болып табылады [123].

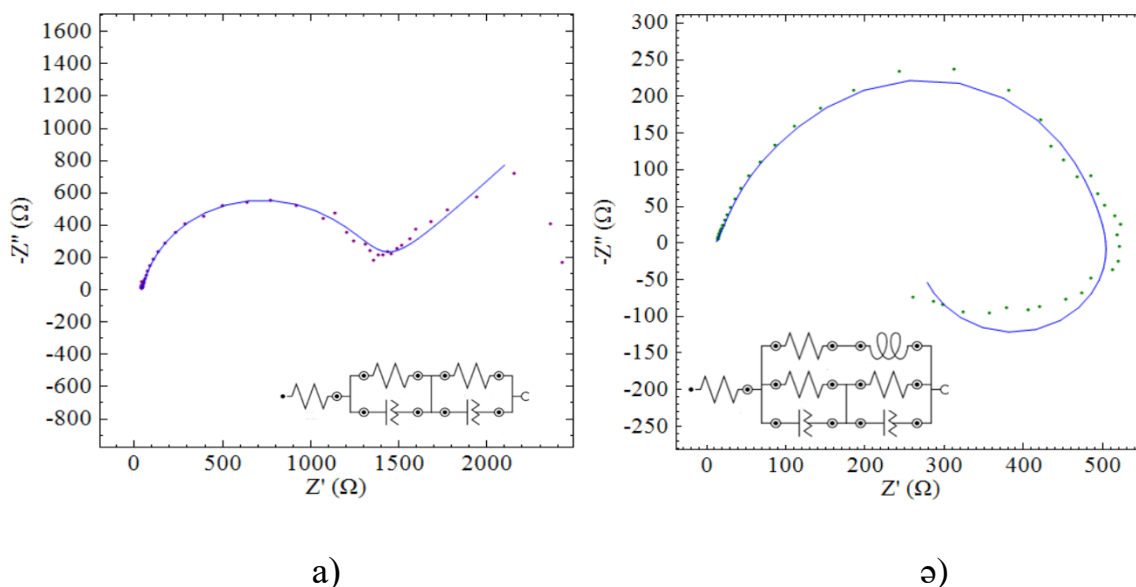
Нақты осы жағдайда эквивалентті схемада жоғарыда айтылған RC - контурлары қабыршақтың екі бөлігін, яғни тығыз оксидті және одан да борпылдақ гидроксидті сипаттайды. Бұл көрініс осы жұмыста көрсетілген зарядты беру үдерісінде қабыршақтың шешуші рөліне және оған бөлім шекараларының қос электрлік қабатының әсер етпейтініне негізделген. Сонымен

қатар, эквиваленттік схема бөлігінде қабыршақтың борпылдақ бөлігін сипаттайтын диффузиялық тасымалды көрсету үшін Варбург элементі енгізілді. Магний және натрий сульфатының ерітінділерінде түзілген коррозиялық қабыршақтарда заряд тасымалдауының электр схемалары 47-суретте көрсетілген. Натрий сульфатының ерітіндісінде индуктивтік ілгек бар болғандықтан, схемаға қабыршақтың барлық көлемі үшін индуктивтік элемент енгізілді.

47-суретте ұсынылған эквивалентті схемалар магний сульфатының ерітінділеріне арналған эксперименталды годографтарды аппроксимациясы жақсы, ал натрий сульфаты үшін төмен жиілікті аймақта біршама нашар (сурет 48).

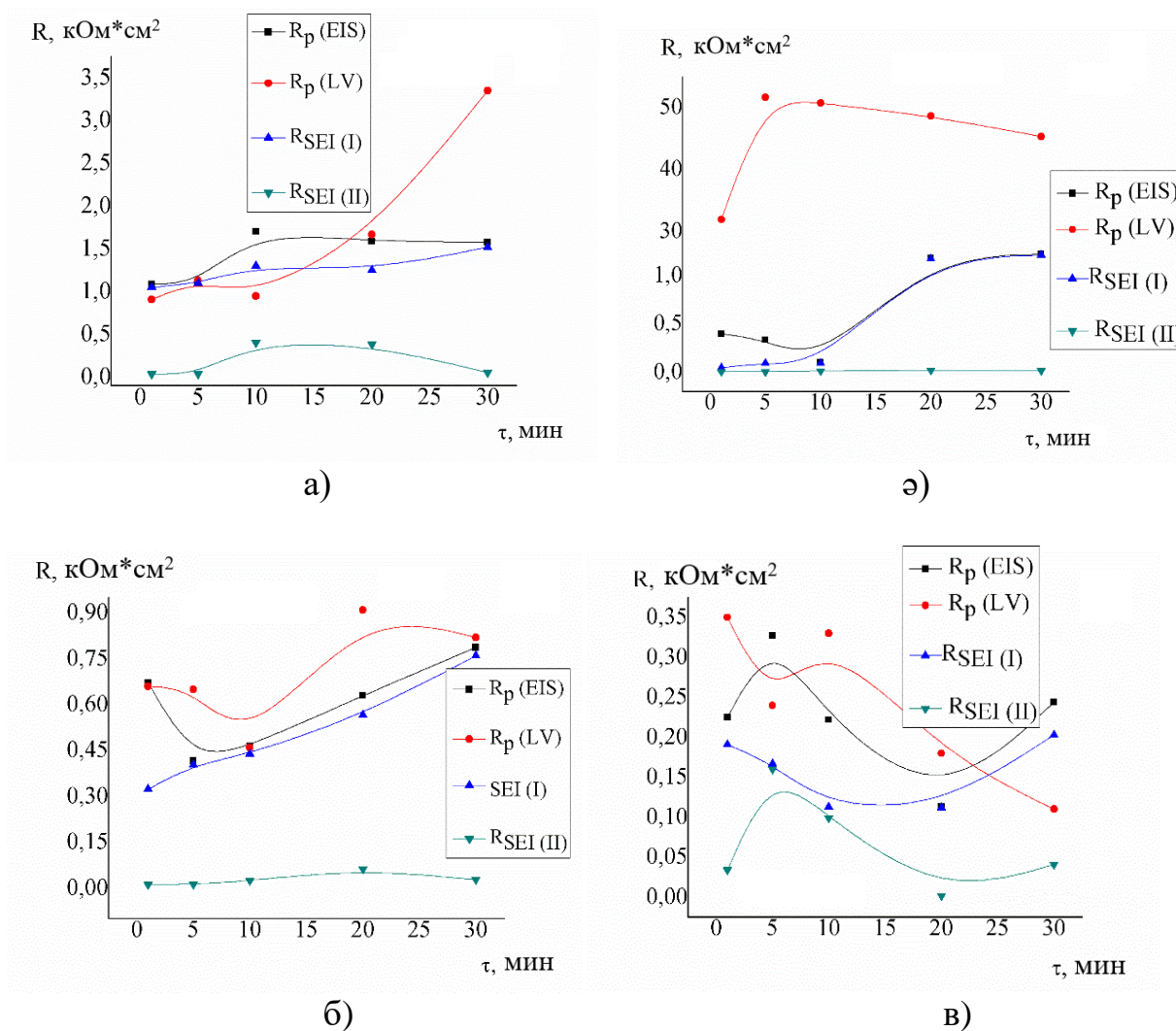


Сурет 47 – а)  $MgSO_4$  б)  $Na_2SO_4$  ерітінділеріндегі магний электродының эквивалентті электрлік сұлбасы



Сурет 48 – а) 0,5 моль/л  $MgSO_4$  б) экспозиция уақыты 10 мин кезінде 0,5 моль/л  $Na_2SO_4$  ерітінділеріндегі магний электродының эксперименталды годографтарының аппроксимация мысалдары және қолданылатын эквивалентті схемалар

Эксперименталды годографтар бойынша есептелген магний және натрий сульфатының ерітінділерінде коррозия кезінде қабыршақтың оксидті және гидроксиді бөліктерінің кедергісі 49-суретте көрсетілген.



Сурет 49 - Импеданстың годографтарынан есептелген а) 0.5 моль/л  $\text{MgSO}_4$  ә) 0.5 моль/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  б) 1 моль/л  $\text{MgSO}_4$  в) 2 моль/л  $\text{MgSO}_4$  электролиттері үшін оксидті қабатының  $R_{\text{SEI(I)}}$  және гидроксидті қабатының  $R_{\text{SEI(II)}}$  кедергі, олардың қосындысы  $R_{\text{P(ИС)}}$  және эксперименталды поляризациялық кедергі  $R_{\text{P(СВ)}}$  мәндерінің коррозия уақытына тәуелділігі

Магний оксидінің қабыршақ кедергісі, кейбір әдебиет көздерінің болжамдары мен тұжырымдарына қарамастан [124], гидроксид қабыршағының кедергісінен әрдайым аз және кішкене максимумға ие. Гидроксидтік қабаттың кедергісі оның еруінен 2 моль/л магний сульфатының ерітіндісін қоспағанда, микросуреттерден көрінгендей салыстырмалы түрде тұрақты өседі (58 бет, сурет 31) және стационарлық потенциалдың мәндері (60 бет, кесте 5) бойынша көрінеді.

Егер лимидтеуші сатысы коррозия қабыршағының заряд тасымалдауы



болса, электродтың қабыршақпен қапталған поляризациялық кедергісі  $R_{PSEI}$  тұрақты ток поляризация жағдайында электролит кедергісінен  $R_{EL}$  магний оксиді қабатының кедергісінен  $r_{SEI}$  және гидроксид қабатының кедергісінен  $R_{SEH}$  тұрады. Ерітінділердің жоғары өткізгіштігіне байланысты электролиттің кедергісі өте аз шаманы көрсетеді және кедергінің қосындысына әсер етпейді ешқандай әсер етпейді.

49 суретте қабыршақ бөліктерінің қосылған кедергісі эксперименталды анықталған  $R_{PCV}$  поляризациялық кедергімен бірге көрсетілген. Электрхимиялық импеданстың және поляризациялық қисықтардың годографтарынан есептелген магний электродының поляризациялық кедергісі мәндерінің өте жақсы сәйкестігін анықтауға болады. Натрий сульфатының ерітінділері үшін есептеулер ерекше болып табылады, бұл жерде сәйкессіздік айқын көрінеді. Соңғысының себебі эксперименталды годографтың аппроксимациясы кезінде натрий сульфаты ерітінділеріне арналған эквивалентті схеманың сәйкессіздігі болып табылады. Импеданстық өлшеулерді талдау негізінде поляризацияға негізгі үлес гидроксидті қабат енгізетіні туралы қорытынды жасауға болады, ал оксидті нүктелер және оның кедергісі бастапқы коррозияда ғана маңызды.

### 3.2 Екіншілік ток көздері үшін интеркаляциялық анод материалына магний иондарын электрхимиялық жолмен енгізу

Алдыңғы бөлімде айтылғандай, магнийдің коррозиялық белсенді металл болғандықтан, металл күйіндегі магнийді магний иондарын қайтымды интеркаляциялай алатын материалдарға ауыстыру ұсынылды. Висмуттың құрылымдық сипаттамаларын ескере отырып, магний ионы үшін матрица қызметін атқаратын перспективті материал ретінде таңдалды. Висмут интрекаляты түрлі формада зерттелді: висмут металы, субстратқа тұндырылған висмут және ұнтақты ұнтақты.

*Металл күйіндегі висмут электродына магний иондарын электрхимиялық жолмен тұндыру*

Магнийді металл висмутқа енгізу хроноамперометрия әдісімен жүргізілді. Висмут электродында магний иондарын қалпына келтіру үшін потенциометрлік режимде берілген күміс хлор салыстыру электродына қатысты потенциалды есептеу кезінде Нернст теңдеуі қолданылды:

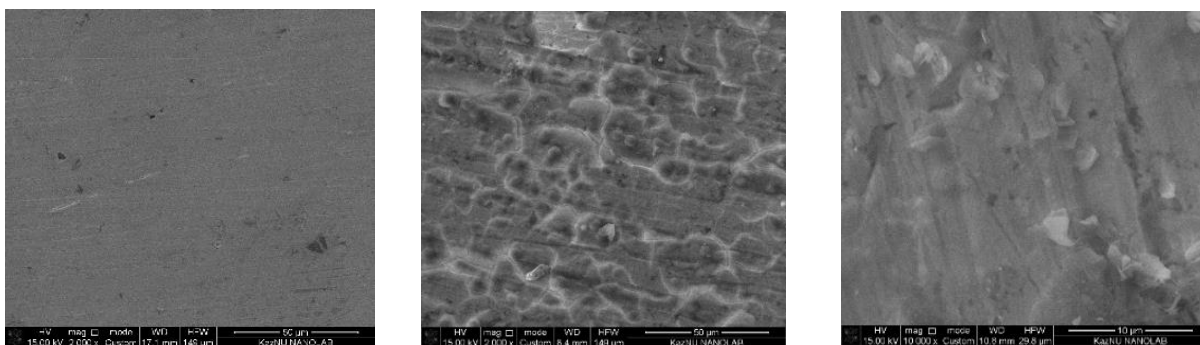
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}} = E^0 + \frac{0.059}{n} \lg \frac{c_{Mg^{2+}}}{1} = -2.37 - 0.02 = -2.39V \quad (60)$$

$$E_{Mg^{2+}/Mg} = -2.4 - \frac{E_{Ag^+}^0}{Ag} = -2.4 - 0.2224 = -2.62V \quad (61)$$

Теориялық есептелген потенциалдың шамасы стандартты жағдайда су ортасы үшін күміс хлор электродына қатысты магний тұрақты потенциалын білдіреді. Алайда, эксперимент сусыз диметилформамидті ортада жүргізілетіндіктен, ықтимал белсенділік еріткіштің табиғатына байланысты

өзгеруі мүмкін. Сондықтан магнийді тұндыру және ерітуге қолайлы жағдайларды табу үшін 0,1 моль/л  $Mg(ClO_4)_2/DMFA$  электролитінде висмут электродының циклдык вольтамперограммалары алынды. Магний иондарының тотықсыздану потенциалы вольтамперограммалар бойынша анықталды. Тұндыру 1 минут және 5 минут ішінде жүргізілді. Хроноамперометриялық қисықтарды алу үшін -1,5 В және -2,6 В потенциалдары таңдалды. Бұл потенциалдар есептік деректерден және циклдык вольтамперограммалардан алынды [125].

Висмут бетінің морфологиялық өзгерістерін анықтау үшін сканерлеуші электрондық микроскоп арқылы микрофотография түсірілді. Сондай-ақ, магнийдің болуын растау үшін беттің элементтік талдауы жасалды. 50а суретте таза висмут бетінің микрофотографиясы көрсетілген. 49ә суретінде, магнийді тұндырғаннан әртүрлі потенциалдар беру кезінде висмут электродтарының беттерінің микрофотографиясы келтірілген. 5 минут бойы -1,5 В және -2,6 В потенциалдарымен катодтық поляризациялау кезінде алынған висмут электродының бетінде біртекті емес беттік түзілудің қалың қабаты байқалады. 50 ә, б суреттерінде қабыршақ түріндегі түзілістер көрсетілген.



а)

ә)

б)

Сурет 50 – а) таза және -1,5 В 2) және -2,6,в) потенциалда 0,1 моль/л  $Mg(ClO_4)_2/DMFA$  ерітіндісінен магний ионын тұндырғаннан кейінгі висмут электроды бетінің микрофотографиясы,  $\tau = 5$  минут

8 кестеде 0,1 моль/л  $Mg(ClO_4)_2/DMFA$ -дан магний иондарын тұндырғаннан кейінгі висмут электродының үстіңгі бетінің рентген-спектральды микроанализінің нәтижелері келтірілген. Рентген-спектроскопия нәтижелері металл висмут бетінде магнийдің тұндырылуынан кейін 12,45% мөлшері бар екендігін көрсетеді (8-кесте).

Рентген-спектралды микроанализіне сәйкес, висмут электродында келесі элементтер бар: Mg, O, Bi. Талдау нәтижелері бойынша қабыршақтың көп үлесі висмут металынан (40-80%) тұрады. Мұны сканерлеу кезінде қабыршақтың астына субстраттың әсерімен түсіндіруге болады. Дегенмен, фотосуреттер қабыршақтың бар-жоғын анық көрсетеді. Біздің пікірімізше, металл төсеніш қабыршақтың құрамына қосылып кетуі мүмкін. Қабыршақтың құрамында оттегінің болуы еріткіштің ыдырауы нәтижесінде магнийдің магний оксидіне

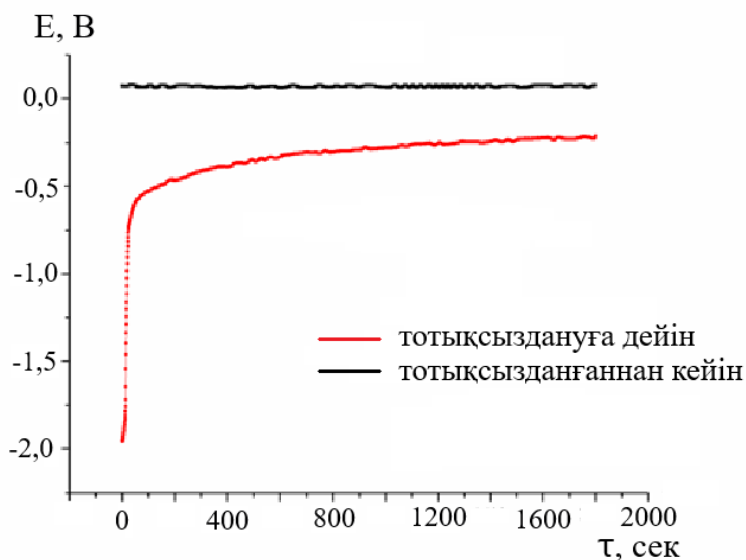
дейін тотығумен түсіндірілуі мүмкін. Магний мөлшерінің көп болуы висмуттың кристалды торы арқылы жақсы өтетінін көрсетеді.

Кесте 8 – 0,1 моль/л  $Mg(ClO_4)_2/DMFA$ -дан магний иондарын тұндырғаннан кейінгі висмут электродының үстіңгі бетінің рентгеноспектральды микроанализінің нәтижелері

Элемент	Массалық үлесі, %			
	-1,5 В		-2,6 В	
	1 минут	5 минут	1 минут	5 минут
Bi	77,05	49,84	81,05	65,50
Mg	2,64	12,45	1,63	6,47
O	17,81	34,05	13,98	24,83

Бұл висмут электроды потенциалына елеулі әсер етеді. Осыны дәлелдеу үшін магний енгенге дейінгі және енгеннен кейінгі висмут электродының потенциалына уақыттың тәуелділігінің қисықтары алынды (51 - сурет).

Су ортасындағы висмут электродының стандартты потенциалы стандартты сутегі электродымен салыстырғанда 0,23 В құрайды. Алайда, зерттеу сусыз диметилформамидті жүйеде жүргізілетінін ескере отырып, қолданылатын күміс хлор салыстырмалы электроды үшін теориялық тұрғыдан есептелген потенциал 0,018 В дейін өзгеруі тиіс. Висмут электродының потенциалының өзгеруі магнийдің шөгуіне дейінгі уақыт ішінде теориялық есептелген потенциалға сәйкес келді. (51 - сурет).

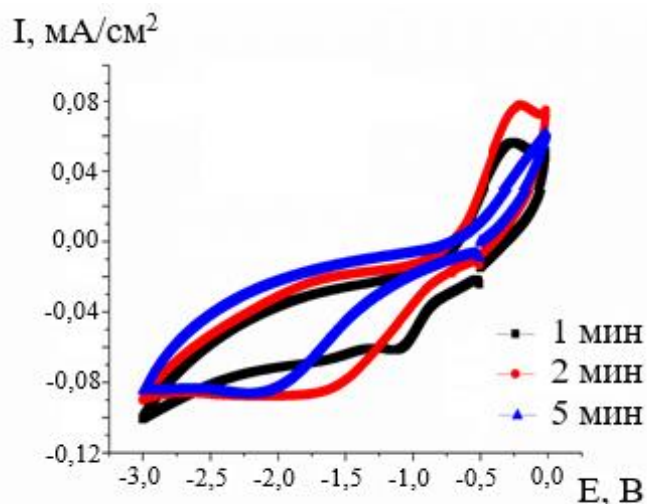


Сурет 51 – Магний тұнғанға дейінгі және кейінгі висмут электродының стационарлық потенциалының уақытқа тәуелділігі

Магний иондары висмут электродының бетіне қонғаннан кейін электродтың потенциалы теріс мәнге ауысады. Висмут бетінде магний

иондарының тұнуы хронопотенциограммада -2,0 В-тан басталды (сурет 51). Яғни металл күйіндегі магнийдің стандартты потенциалына жақындығын висмут электродының бетінің салыстырмалы түрде қабыршақпен толық қамтылуымен түсіндіруге болады. Уақыттың ұлғаюына қарай (400 секундқа дейін) потенциал бірден оң мәнге ауысады. Висмут бетіндегі магний қайта ериді және потенциалдың шамасы таза висмут потенциалына жақындайды. 400 секундтан кейін потенциалдың мәні біртіндеп тұрақтанады және платоға жетеді.

52-суретте әртүрлі сканерлеу жылдамдығында (10-100 мВ/с) 0,1 моль/л  $Mg(ClO_4)_2/DMFA$  ерітіндісіндегі висмут электродының циклдік вольтаммограммасы келтірілген. Қисықтан көрініп тұрғандай, магний металл висмут электродының бетінде -1,2 В потенциалдан бастап тұнады. Сканерлеу жылдамдығының ұлғаюына қарай ток мәні азаяды, ал магнийдің тұну потенциалы теріс аймаққа ығысады. Сонымен қатар, поляризацияның кері бағытында -0,4 В потенциалда магнийдің тотығу шыңын көрсетеді.



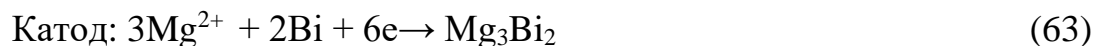
Сурет 52 – 0,1 моль/л  $Mg(ClO_4)_2/DMFA$  ерітіндісіндегі висмут электродының әртүрлі сканерлеу жылдамдығында алынған циклдық вольтамперограммалары (10-100 мВ/с)

Электрхимияның классикалық заңына сәйкес, егер тура және кері бағыттағы потенциалдың шындарының суммасы  $E^0$  тең болса, ал бұл шындағы потенциалдардың айырмасы  $2,2 RT/F$  (56,5 мВ) тең болса, онда бұл аймақ үшін Нернст теңдеуі қолданылады. Жүйедегі реакция қайтымды үдеріс белгілері бар, яғни тура және кері бағыттағы потенциалдар жолдарында шың байқалады. Алайда, біздің жағдайда потенциалдардың айырмашылығы  $25^\circ C$  кезінде 450 мВ-ті құрайды. Бұл жүйеде болып жатқан үдерістердің қайтымсыздығын білдіреді. Сонымен қатар циклдық вольтамперометрия қисықтары түрлі потенциалдарды сканерлеу жылдамдығымен де алынды. Потенциал беру жылдамдығы артқан сайын вольтамперограммалардан тура және кері шындардағы потенциалдардың айырмашылығы артатыны да байқалды. Неғұрлым аз жылдамдықта потенциал берілсе, соғұрлым қайтымды үдеріс жүреді.

Циклдік вольтамперограмма бағытына уақыт пен потенциалды беру

жылдамдығының әсерін талдау катодты және анодты үдерістер үшін потенциал шыңдарының мәндері уақыт пен жылдамдық артқан сайын теріс бағытқа жылжитынын көрсетті. Бұл жүйеде үдерістің қайтымсыз болуына байланысты. Алайда, анодтық шыңның болуына байланысты үдеріс квази-қайтымды болуы да әбден мүмкін.

Циклдік вольтамперограммаларды талдай отырып және басқа зерттеулерге сүйене отырып, жүйеде келесі электрхимиялық үдеріс жүреді деп болжауға болады:



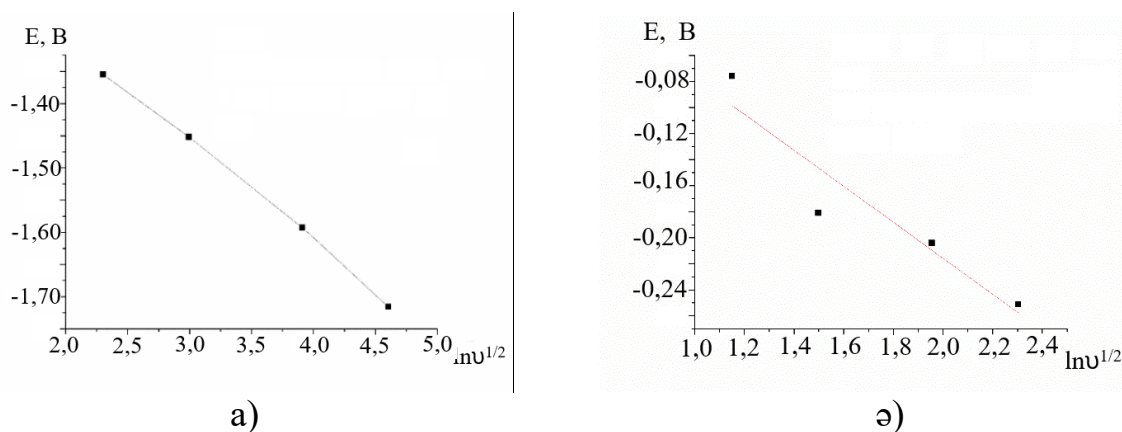
Қайтымды үдерістер үшін тотықсызданудың ең жоғары потенциалы сканерлеу жылдамдығына байланысты емес. Қайтымсыз электрод реакциялары үшін тотығу шыңы потенциалы мен сканерлеу жылдамдығы арасындағы байланыс келесі теңдеумен көрінеді:

$$E_p = E_{\frac{1}{2}} - \left( \frac{RT}{\alpha n_a F} \right) \left[ 0,780 + \ln \left( \frac{D^{\frac{1}{2}}}{k_s} \right) + \ln \left( \frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \right] =$$

$$E_{\frac{1}{2}} - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[ 0,780 + \ln \left( \frac{D^{\frac{1}{2}}}{k_s} \right) + \ln \left( \frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} \right] - \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln v^{\frac{1}{2}} \quad (64)$$

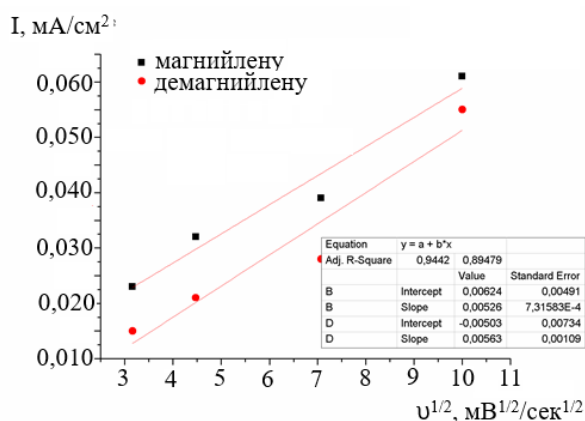
Мұндағы,  $E_{1/2}$  - жартылай толқынды потенциал,  $n_a$  – электрондар саны,  $D_{1/2}$  – диффузия коэффициенті,  $\alpha$  – айырбастау коэффициенті,  $F$  - Фарадея тұрақтысы (С/моль),  $T$  - абсолютті температура (К),  $R$  - газ тұрақтысы (Дж\*моль<sup>-1</sup>\*К<sup>-1</sup>),  $v$  - сканерлеу жылдамдығы (в/с).

(64) теңдеуіне сәйкес,  $E_p$  және  $L_{1/2}$  арасындағы тәуелділік 53 - суретте көрсетілген. Бұл тәуелділік сызықтық тәуелділікті көрсетеді.



Сурет 53 – 0,1 моль/л  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{ДМФА}$  а) анод және ә) катод шыңдарының токтарына сканерлеу жылдамдығының тәуелділігі

53 – ші суретте көрсетілгендей бұл электродтық реакция үшін тотықсыздану ток шыңдарының ( $I_p$ ) потенциал беру жылдамдығының квадрат түбірінің ( $v^{1/2}$ ) мәніне тәуелділігі сызықтық тәуелділік ретінде байқалады. Бірақ сызықтық тәуелділік бастапқы нүктемен қиылыспайды, сондықтан процестің сипаты квази-қайтымды болады деп болжауға болады (сурет 54).



Сурет 54 – 0.1 моль/л  $Mg(ClO_4)_2/DMFA$ -да анодты және катодты токтардың шыңдарынан потенциалды сканерлеу жылдамдығының тәуелділігі

Диффузия үдерісі ретінде магнийді электрхимиялық тотықсыздануын білдіретін квазиқайтымды процестер үшін Рендлс-Шевчик (6) теңдеуін қанағаттандырады:

$$I_p = 2,69 * 10^5 S n_a C_0 D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (65)$$

мұндағы,  $D_0$  - диффузия коэффициенті ( $cm^2/c$ ),  $n_a$  – электрондар саны,  $v$  – сканерлеу жылдамдығы ( $V/c$ ),  $C$  - ерітілген заттың концентрациясы (моль /  $cm^3$ ),  $S$  – электрод ауданы ( $cm^2$ ).

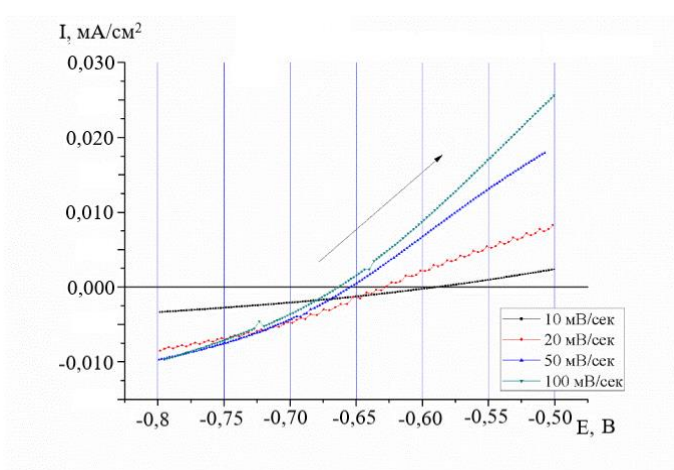
Висмут электродының бетіне қонған магнийдің мөлшеріне әсер ететін факторлардың бірі потенциалды беру жылдамдығы болып табылады (86 бет, сурет 55).

55а суретте циклдік вольтамметриялық қисықтың кері бағыты көрсетілген, мұндағы әр түрлі жылдамдықтағы ток мәні 0 болады. Поляризациядан кейінгі потенциалдың шамасының сканерлеу жылдамдығына тәуелділігі 55б суретте келтірілген.

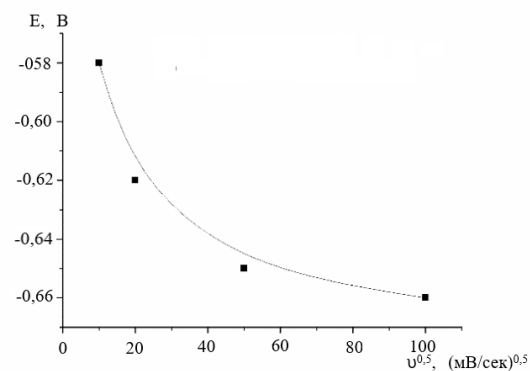
Потенциалды сканерлеу жылдамдығының жоғарылауымен потенциал мәні теріс бағыттан 50 мВ/с-қа өзгереді, содан кейін оның өзгеруі байқалмайды. Сканерлеу жылдамдығы жоғарылаған сайын, анод процесі қысқа уақытты алады. Сондықтан магнийдің тотығу реакциясы бітпейді.

Металл күйіндегі висмут электродына магний иондарының енуінің қиындағанының себебінен кеуекті висмут электродына (электртұндыру әдісі арқылы алынған) магний иондарын енгізу қарастырылды.





а)



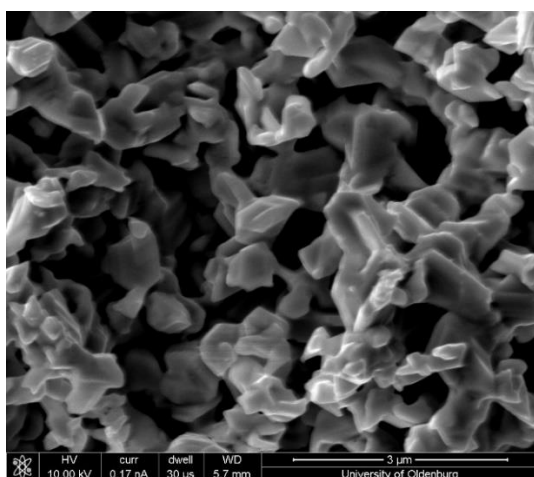
ә)

Сурет 55 – 0,1 моль/л  $Mg(ClO_4)_2/DMFA$  ерітіндісіндегі висмут электродының а) әртүрлі потенциал беру жылдамдығының кері бағыттағы поляризация қисықтары; ә) ток мәні 0-ге тең болғанда кері бағыттағы поляризациялық қисықтардың потенциал мәнінің сканерлеу жылдамдығына тәуелділігі

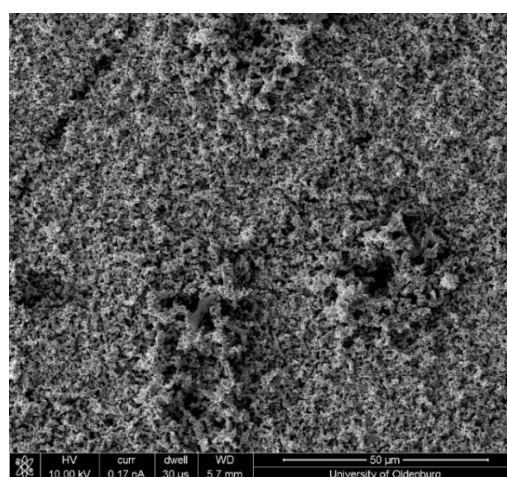
*Электртұндыру әдісі арқылы алынған висмутқа магний ионын енгізу*

Металл висмут электроды процестің толық қайтымдылық көрсетпегендіктен, электр-тұндыру әдісі арқылы алынған висмут электродына магний енгізу ұсынылды.

Висмут электроды 1,0 моль/л  $HNO_3$  қышқылына ерітілген  $Bi(NO_3)_3$ -ның 0,1 моль/л концентрациясында  $Ag/AgCl$  салыстырмалы электродына сәйкес жазық мыс төсеніштерінде -10mA электр тогында гальваностатикалық режимде тотықыздандырып дайындалды. 56 а, ә суреттерінде айқындылығы (разрешение) 3,0 және 50 мкм СЭМ суреттері келтірілген.



а)



ә)

Сурет 56 – Мыс төсенішіне тұндырылған висмут электроды бетінің а) 3мкм ә) 50мкм айқындылықтағы микрофотографиясы



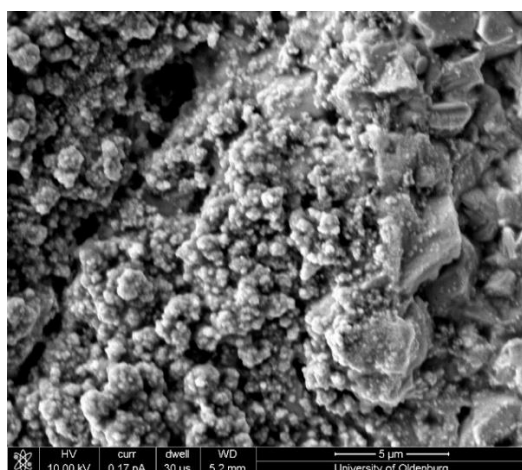
Висмут шөгінділерінің мөлшері  $> 500$  нм және морфологиясы түйін (узловой) тәрізді. 55ә суретте гальваностатикалық шөгілген қабыршақтардың микросуреттері көрсетілген. Мыс төсеніші висмут қабатының астында көрінеді. Cu-Bi бөлімінің шекарасында, күтілгендей, көрінетін реакция жоқ, себебі мыс пен висмуттың арасында шамалы өзара ерігіштігі бар және бұл жүйеде интерметалдық қосылыстар пайда болмайды [126]. Висмут түйіншелерінің шекарасында кішкене қуыстар байқалады. Мүмкін, бұл түйінаралық облыстар толығымен толтырылмаған жағдайында электршөгінділердің тораптық өсуімен байланысты.

Түзілген шөгіндінің құрамын анықтау үшін элементтік талдау жасалды (кесте 9). Рентген-спектральді, сондай-ақ рентген-фазалық талдау нәтижесінен көрініп тұрғандай висмуттың массалық үлесі 97% - ға тең, бұл төсеніштің толық жабылуын көрсетеді.

Кесте 9 – Электрлік қалпына келтірілген висмут қабыршақсының құрамын элементтік талдау

Элемент	Wt, %	At%
O	1.15	12.60
Cu	1.01	2.77
Bi	96.70	81.05

Біздің басты міндетіміз висмут электродына  $Mg(TFSI)_2/AN$  ерітіндісінен магний ионын енгізу болғандықтан, біз циклдық вольтамперометрия әдісімен висмут электродына магнийді енгізуді жүргіздік. 57 а, ә суреттерінде әр түрлі айқындылықта (5 мкм және 50 мкм) магнийді интеркаляциялағаннан кейінгі висмут бетінің микросуреттері келтірілген.



а)

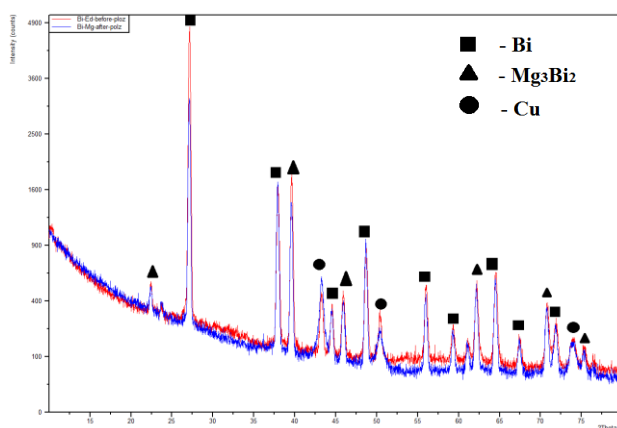


ә)

Сурет 57 - 0,5 моль/л  $Mg(TFSI)_2/AN$  ерітіндісінен магний интеркаляциясынан кейін электр-тұндырылған висмут бетінің а) 5 мкм ә) 50 мкм микрофотографиясы

57-ші суреттен электродты толығымен жабатын түзілісті көреміз.

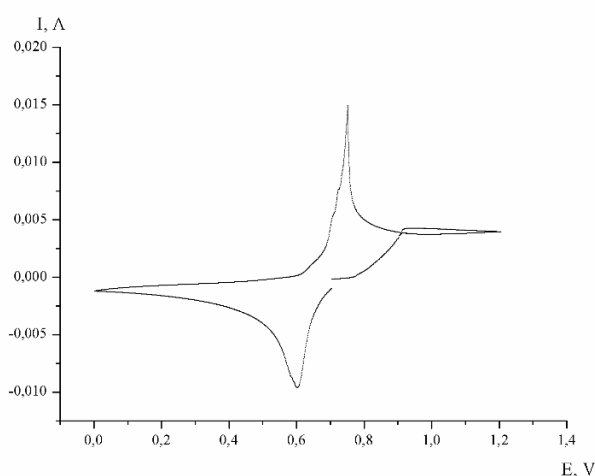
Түзілістің фазалық құрамын анықтау үшін рентген-фазалық талдау жасалды (сурет 58). Талдау нәтижелері болжанған магний висмутиді құймасының түзілуін растады.



Сурет 58 – Магний ионын енгізгеннен кейін висмут электродының беті рентген-фазалық талдауы

Алдыңғы зерттеулер магнийдің басқа р-блок металдарымен иондық байланысы  $Mg_3Bi_2$ -нің байланысынан жоғары екенін және байланыстың беріктігі  $Mg^{2+}$  ионының қайтадан деинтеркаляцияның электрхимиялық қасиеттеріне елеулі әсер ететінін көрсетті [93,127]. Сондықтан магний висмутидінің құймасынан магний иондарын шығару анод ретінде жиі пайдаланылатын басқа құймаларға қарағанда оңай жүреді.

Циклдық вольтамперограмма түрі ұяшықта жүретін электрхимиялық реакциялардың барлық ерекшеліктеріне байланысты болады. 59-ші суретте 1мВ/сек потенциал беру жылдамдығы кезінде 0,5 моль/л  $Mg(TFSI)_2/AN$  ерітіндісіндегі электр-тұндырылған висмут электродының циклдық вольтамперограммасы келтірілген.

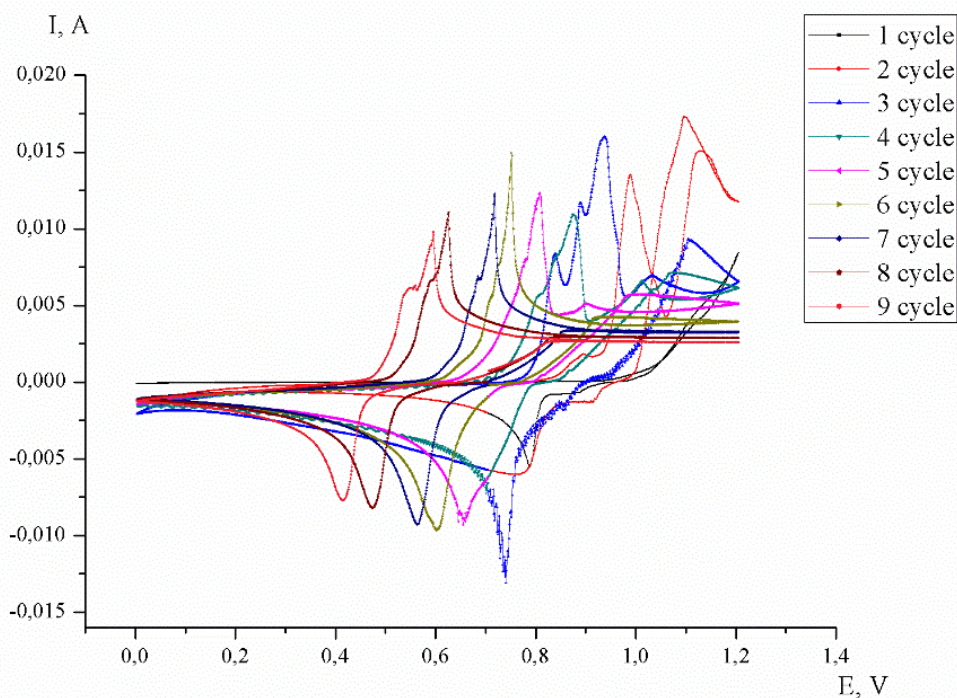


Сурет 59 – 1мВ/сек потенциал беру жылдамдығы кезінде 0,5 моль/л  $Mg(TFSI)_2/AN$  ерітіндісіндегі висмуттың циклдық вольтамперограммасы

Егер электродтардың электрхимиялық айналулар қайтымды болса, онда кернеудің орташа арифметикалық мәні осы элементтің электрод потенциалына тең болады. Егер реакция ішінара немесе толық қайтымсыз болса, онда жоғарыда көрсетілген теңдік орындалмайды және кері бағыттағы ток шыңдары мүлдем болмауы мүмкін. 59-ші суретте көрсетілгендей кері бағытта анод шыңы бар. Тотықсыздану потенциалы 0,6 В-ке тең. Сондай-ақ циклдық вольтамперометрияның кері бағытында тотығу шыңы бар.

Берілген циклдік вольтамперограммалардан есептелінген катод пен анод шыңдарының арасындағы айырмашылық 0,15 В құрайды. Тотықсыздану және тотығу шыңдарының потенциалдарының шамасы электр активті заттың табиғатын, біздің жағдайда магний ионын сипаттайды. Қайтымды электродты үдерістер үшін бұл шамалар потенциал беру жылдамдығына байланысты емес. ( $E_{p[red]} - E_{p[ox]}$ ) айырмашылық  $-0,057/n$  В-ке тең тұрақты шама. Алайда, біздің жағдайда потенциалдар арасындағы айырмашылық  $-0,075/n$  В-ке тең, бұл қайтымды электродтық үдеріске сәйкес келеді.

Циклдаудың тиімділігін есептеу үшін 10 циклға дейінгі вольтамперограммалар түсірілді (сурет 60).



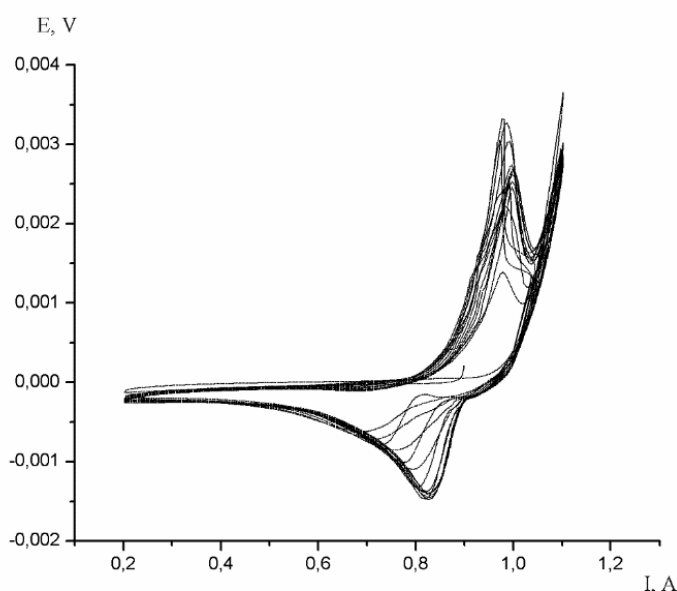
Сурет 60 – 1мВ/сек потенциал беру жылдамдығы кезінде 0,5 моль/л  $Mg(TFSI)_2/AN$  ерітіндісіндегі висмуттың әр түрлі циклдену санына байланысты циклдық вольтамперограммалар

Циклдық вольтамперограммалар бойынша циклдердің ұлғаюына қарай потенциал неғұрлым теріс жаққа жылжиды және анодтық та, катодтық та шыңдар да төмендейтіні көрінеді. Бұл магнийді матрицаның ішіне енуі емес, тұрақсыз қосылыстар құрайтынын, магнийдің тотықсыздануын білдіреді. Мүмкін, бұрын айтылғандай, электр-тұндырылған висмуттың шамадан тыс кеуктілігіне байланысты магний ионы төсенішпен де реакцияға түсіп, басқа да

өнім алынуы мүмкін шығар. Себебі төсеніш те магний ионының енгізу үдерісіне тікелей әсер етеді.

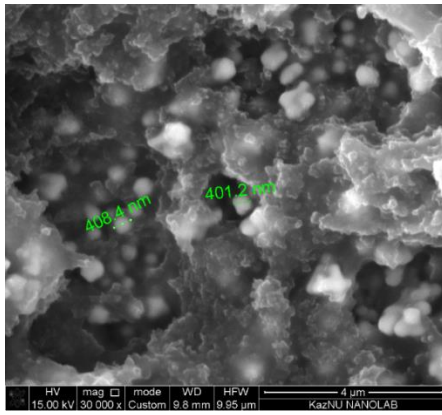
Интеркаляттың тағы бір түрі ретінде, біз ұнтақты висмутты таңдадық. 2-ші бөлімде айтылғандай, электродтың материалын дайындау әдісі ұзақ. Алайда, компоненттердің нақты мөлшерін есептеп алудың арқасында, және субстратқа жағудың технологиясының оптимальді жағдайының арқасында тегіс, біркелкі, саңылаусыз анод дайындап шығу мүмкіндігі зор. Магнийдің висмутқа интеркаляциясы кезінде субстраттың әсерін есептемесе болады.

Дайындап алған ұнтақ висмут электродының циклдену қасиеттерін анықтау үшін 0,5моль/л  $Mg(TFSI)_2/AN$  ерітіндісіндегі анодтың разряд-ионизациясының циклдік вольтамперограммасы түсірілді (сурет 61). Циклдық вольтамперограммалар 0,2-ден 1,1 В-қа дейінгі аралықта 1мВ/сек потенциал беру жылдамдығы кезінде алынды. 60-суретте магнийлену үдерісінде цикл артқан сайын ток шындарының анод аймағына қарай ығысуы байқалады, бірақ демагнийлену үдерісінде ешқандай ығысу байқалмайды. Берілген циклдық қисықтар бойынша айырмашылық ( $E_{p[red]} - E_{p[ox]}$ ) 0,14 В-қа тең, яғни қайтымды реакция туралы нақты айтуға болады.

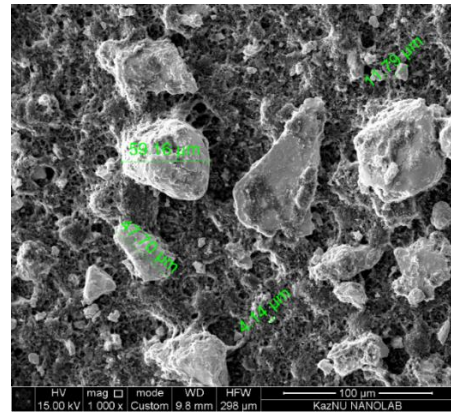


Сурет 61 – 0,5моль/л  $Mg(TFSI)_2/AN$  ерітіндісіндегі ұнтақты висмут анодының разряд-ионизациясының циклдік вольтамперограммасы,  $v=1$  мВ/сек

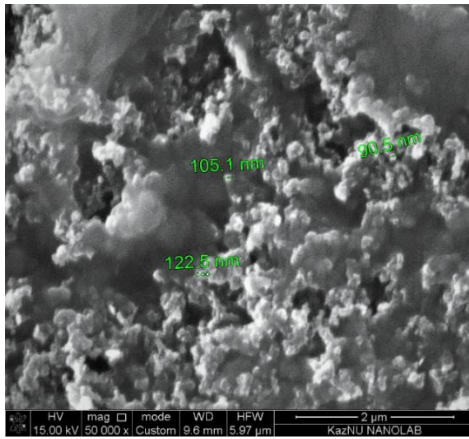
Висмут субстратына магнийдің енуінен кейін СЭМ микросуреттері түсірілді (сурет 62). СЭМ бойынша висмут электродының бетінің суреттерін күңгірт түсті көміртекті күйемен суспензия түрінде араластыру арқылы дайындалған ашық түсті висмут ұнтағының реңін байқауға болады. Шөгінділердің өлшемі интеркаляцияға дейін шамамен 400нм құраса, интеркаляциядан кейін 100 нм құрайды. Ал ол висмут пен магний висмутидінің кристалдық торының теориялық өлшемдеріне сәйкес келеді.



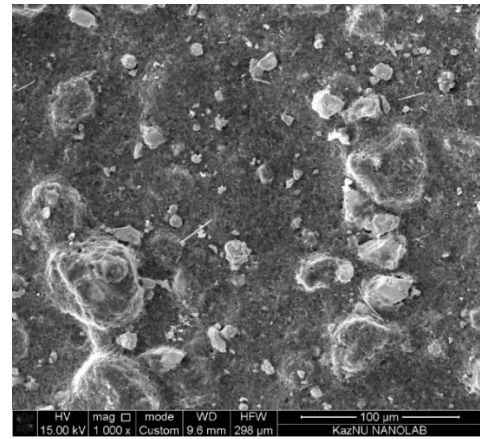
а)



ә)

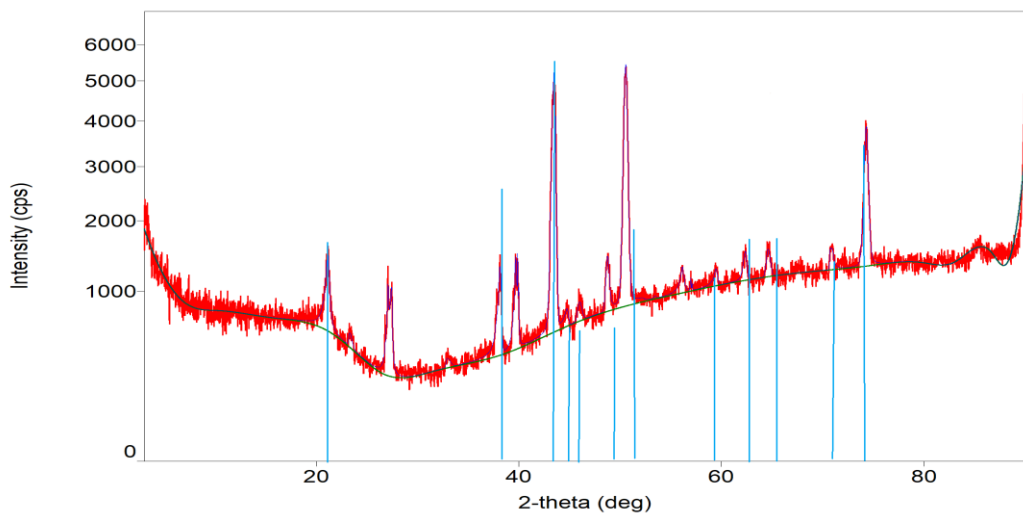


б)



в)

Сурет 62 – Магний иондарын висмут электродына интрекаляциялағанға дейінгі а) 4 мкм ә) 100 мкм айқындықтағы және кейінгі б) 2 мкм в) 100 мкм айқындықтағы беттің микросуреттері



Сурет 63 – Магний иондарын висмут электродына интрекаляциялағаннан кейінгі рентген-фазалық анализі және  $Mg_3Bi_2$  теориялық пик (көк түсті сызықпен) мәндері

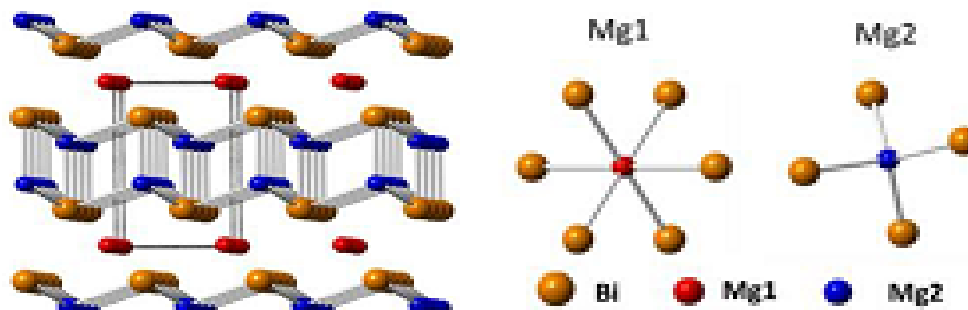


Висмут субстратына магний ионын енгізгеннен кейін алынған РФА деректері  $Mg_3Bi_2$  құймасының түзілуін растайды. 10-кестеде висмут кристалды тор құрылымының бастапқы және соңғы мәндері келтірілген. Торлардың құрылымындағы қабырға ұзындығының мәнінің өзгеруі осы деректерді растайды. Рентген-фазалық талдау нәтижелерінен кристалдық тор пішіні гексоганальды болып табылады, көлемі  $162.1 \text{ \AA}^3$ , құрылымы -  $R-3m1$ . Рентген-фазалық микроталдау нәтижесі бойынша магний висмутидінің кристалдық құрылымы:  $R-3m1$ , пішіні: гексоганальді, көлемі:  $162.1 \text{ \AA}^3$ .

Кесте 10 – Түзілген магний висмутидінің кристалл торының теориялық [100] және эксперименталдық түрде анықталған параметрлері

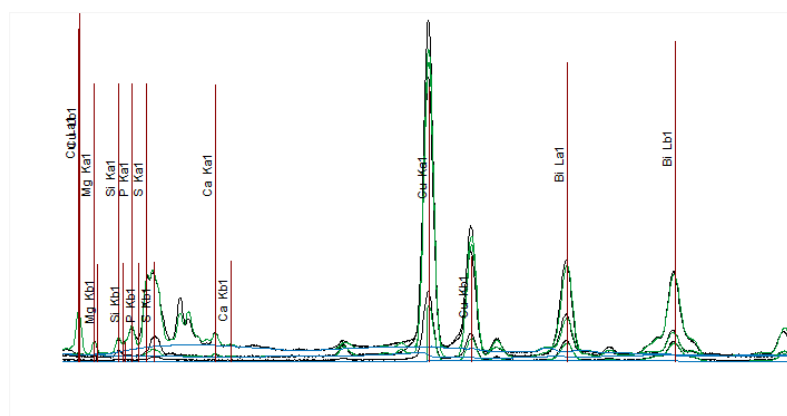
Молекула	Пішіні	Мәндері	Кристалдық торының бүйірлерінің өлшемдері			
			a, $\text{\AA}$	b, $\text{\AA}$	c, $\text{\AA}$	V, $\text{\AA}^3$
Bi	Ромбоэдрлі (R-3m)	Теориялық	4.596	4.596	12.033	254.2
		Эксперименталдық	4.540	4.540	11.844	244.1
$Bi_2Mg_3$	Гексаганальді (R-3m1)	Теориялық	4.720	4.720	7.445	165.8
		Эксперименталдық	4.675	4.675	7.416	162.1

Магний мен висмутидінің кристалдық торының схемасы және ондағы магний атомының орналасуы 64-ші суретте келтірілген [95]. Магний атомы қабатаралық кеңістікте алты висмут атомының ортасына орналасады. Екінші магний атомы диффузиялық атомға жақын болғандықтан, Mg-Mg өзара әрекеттесуі магний диффузиясының әрекетін өзгертеді. Авторлар [100] висмуттағы Mg-Mg өзара әрекеттесу энергиясын есептеген және висмутта Mg-Mg өзара әрекеттесуі әлсіз екенін дәлелдеген. Магний атомын қосқан жағдайда висмутта магний иондарының диффузиясы оңай болатыны анық, сонымен қатар висмутта жоғары заряд жылдамдығы бар. Қысқаша айтқанда, висмут магний иондық батареялары үшін анод материалы ретінде жақсы қолданысқа ие болуы тиіс.



Сурет 64 –  $Bi_2Mg_3$  молекуласының кристалдық торының схемасы және ондағы магнийдің орналасуы

Интеркаляцияланған магнийдің пайыздық құрамын анықтау үшін атомдық-эмиссиялық спектроскопиясымен үлгілердің бетіне талдау жүргізілді (сурет 65) және субстрат құрамы элементтерінің пайыздық құрамы есептелді (кесте 11).



Сурет 65 – Атомды-эмиссиялық спектрометрия әдісімен алынған магний иондарының висмут электродына интеркаляцияланғанда шыққан пиктер

Кестеде келтірілгендей, магний құрамы  $Mg_3Bi_2$  қорытпасының молекуласындағы элементтердің арақатынасына сәйкес келеді.

Кесте 11 – Интеркаляцияға дейін және кейін электрод бетіндегі элементтердің пайыздық құрамы көрсетілген

Интеркаляцияға	Bi, %	Mg, %
Дейін	97,84	2,15
Кейін	83,71	16,28

Магний ионын висмут субстратына интеркаляциялаудан кейінгі нәтижелер қорытпаның түзілуін қосымша дәлелдейді.

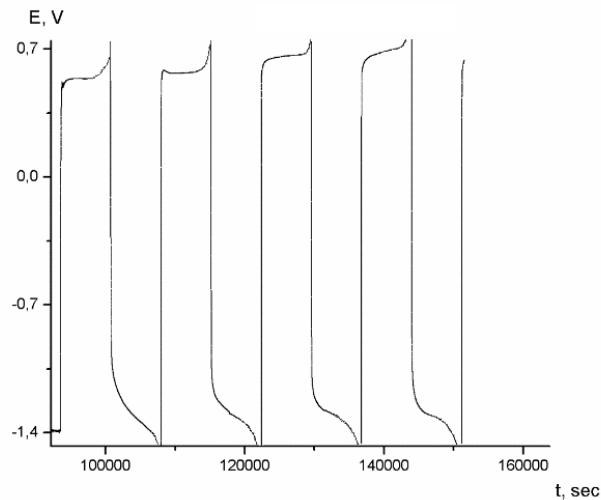
### 3.4 Дайын магний-висмут анодты материалына сынақ жүргізу

Осы материалдың электрхимиялық қасиеттерін анықтау үшін үш электродты "Swage lock" ұяшығы қолданылды. Жұмысшы электрод ретінде - зерттелетін анод материалы және қосымша және салыстырмалы электрод ретінде - магний металы алынды. Электролит ретінде 0,5 моль/л  $Mg(TFSI)_2/AN$  ерітіндісі болды. 94 беттегі 66-суретте 0,1 С ток кезіндегі гальваностатикалық сынақтар көрсетілген.

Гальваникалық қисық бойынша разряд және заряд сыйымдылығы келесі формула бойынша есептелді:



$$C(A \cdot h/g) = I(A) \cdot t(h)/m(g) \quad (66)$$



Сурет 66 – 0,5 моль/л Mg(TFSI)<sub>2</sub>/АН ерітіндісіндегі ұнтақты висмут анодының гальваностатикалық циклдеу қисықтары

Ұнтақты висмут электродының теориялық сыйымдылығы 298 мА\*сағ/г тең, ал гальваностатикалық циклдеу қисықтарынан есептелінген C/1 тогына сәйкес зарядталу сыйымдылығы 120 мА\*сағ/г-ға, разрядталу сыйымдылығы 114 мА\*сағ/г тең. Осы есептеулерді пайдалана отырып Кулондық эффективтілік шығарылды. Ол шамамен ~40% - ға тең.

Электродтың синтезделген материал негізінде алынған электрод циклдену қабілеті жақсы. Алайда, циклдену саны артқан сайын элементтің сыйымдылығы біртіндеп төмендейді, бұл жүйенің біртіндеп тозуын көрсетеді. Элементтің байқалатын тозуы айтарлықтай маңызды. Алайда жеткілікті ұзақ циклдеу мүмкіндігі материалды магний-ионды ток көздерінде қолайлы қолдану үшін оны қосымша модификациялау керек.

Осы элементтегі материалдың сыйымдылығы цикл артқан сайын тұрақты болуы туралы мәселе әлі де ашық күйінде қалды.

Коммерциялық магний-иондық аккумуляторлар өндірісте жоқ, зерттеліп отырған сала әлі де даму деңгейінде. Сондықтан да эффективтілігі орта пайыздан төмен болғанымен, магнийдің висмутқа жақсы интеркаляциялануы және қайтымды циклденуінің өзі жақсы көрсеткіш болып табылады.

## ҚОРЫТЫНДЫ

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 сымдылығы ( $114 \text{ mA} \cdot \text{сағ/г}$ ) есептелді және эффективтілігі ( $\sim 40\%$ ) анықталды.

## ПАЙДАЛАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Saha P., Datta M.K., Velikokhatnyi O.I., Manivannan A., Alman, D., Kumta, P.N. Rechargeable magnesium battery: Current status and key challenges for the future // *Progress in Materials Science*. - 2014. - Vol.66. -P.1–86.
2. Novák p., Imhof R., Haas O. Magnesium insertion electrodes for rechargeable nonaqueous batteries — a competitive alternative to lithium? // *Electrochimica Acta*. -1999. - Vol.45. -P.3561-367.
3. Mohtadi, R.; Mizuno, F. Magnesium batteries: Current state of the art, issues and future perspectives // *Beilstein J. Nanotechnol.* -2014. - Vol.5. -P.1291–1311.
4. Shterenberg I., Salama M., Gofer Y., Levi E., Aurbach D. The challenge of developing rechargeable magnesium batteries // *MRS Bulletin*. -2014. - Vol.39. - P.453-460.
5. Banerjee D., Matsui. Study of the electrochemical deposition of mg in the atomic level: why it prefers the non-dendritic morphology // *Electrochim. Acta*. -2012. - Vol.76. -P. 270-274.
6. Koontz R., Lucero R. Magnesium water-activated batteries. *Handbook Batteries*. -2002, - Vol.17.
7. Mathiyazhagan S., Rani M., Kumar A., Rao V., Ramesh K.V. Effect of flow rate on the discharge characteristics of magnesium sea water activated batteries // *Chemical Technology: An Indian Journal*. -2015. - Vol.10. -P.43–50.
8. Zhao J., Yu K., Hu Y., Li S., Tan X., Chen F., Yu Z. Discharge behavior of Mg–4 wt%Ga–2 wt%Hg alloy as anode for seawater activated battery // *Electrochimica Acta*. - 2011. - Vol.56. -P.8224–8231.
9. Lee K., Sammoura F., Lin L. Water activated disposable and long shelf life microbatteries // *Proceedings of the IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems "Micro Electro Mechanical Systems"*. Kyoto, -2003. -P.387–390.
10. Hasvold O., Lian T., Haakaas E., Storkersen N., Perelman O., Cordier S. CLIPPER: A long-range, autonomous underwater vehicle using magnesium fuel and oxygen from the sea // *Journal of Power Sources*. -2004. - Vol.136. -P.232–239.
11. Shinohara M., Araki E., Mochizuki M., Kanazawa T., Suyehiro K. Practical application of a sea-water battery in deep-sea basin and its performance // *Journal of Power Sources*. -2009. - Vol.187. -P.253–260.
12. Zhang T., Tao. Z., Chen J. Magnesium-air batteries: From principle to application. *Materials Horizons* -2014. - Vol .1. -P.196.
13. Ma J., Wang G., Li Y., Ren F., Volinsky A. Electrochemical performance of Mg-air batteries based on AZ series magnesium alloys // *Ionics*. -2018. -Vol.25(9). doi:10.1007/s11581-018-2705-1.
14. Tong F., Chen X., Wang Q., Wei S., Gao W. Hypoeutectic Mg–Zn binary alloys as anode materials for magnesium-air batteries // *Journal of Alloys and Compounds*. -2020. doi:10.1016/j.jallcom.2020.157579.
15. Hu R.G., Zhang S., Bu J., Lin C., Song G.L. Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings // *Progress in Organic*

- Coatings. -2012. - Vol.73. -P.129–141. doi:10.1016/j.porgcoat.2011.10.011.
16. Medeiros M.G., Bessette R.R., Deschenes C.M., Patrissi C.J., Carreiro L.G., Tucker S.P., Atwater D.W. Magnesium-solution phase catholyte semi-fuel cell for undersea vehicles // *J. Power Sources*. -2004. - Vol.136. -P.226–231. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.03.024.
  17. Medeiros M.G., Patrissi C., Tucker S.P., Carreiro L.G., Dow E.G., Bessette R.R. The development of a magnesium-hydrogen peroxide semi-fuel cell // -2002. - P.51–56.
  18. Medeiros M., Bessette R., Deschenes C., Atwater D. Optimization of the magnesium-solution phase catholyte semi-fuel cell for long duration testing // *Journal of Power Sources*. -2001. - Vol.96. -P.236–239. doi:10.1016/S0378-7753(01)00500-6.
  19. Khalil R. Impedance and modulus spectroscopy of poly(vinyl alcohol)-Mg[ClO<sub>4</sub>]<sub>(2)</sub> salt hybrid films // *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process*. -2017. - Vol.123. -P 422. doi:10.1007/s00339-017-1026-y.
  20. Yang Q., Xu J., Chen L., Gong Y., Sun X., Chen C. The Effects of NaHCO<sub>3</sub> on the Voltage Delay of Mg Cell with AZ31B Magnesium Alloy in Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Electrolytic Solution // *J. Electrochem. Soc*. -2017. - Vol.164. -P.A630–A637. doi:10.1149/2.0391704jes.
  21. Linden D., Reddy T.B. (eds.) Handbook of batteries Available online: // [https://www.studmed.ru/view/linden-d-reddy-tb-eds-handbook-of-batteries\\_d28d60c0a30.html?page=1](https://www.studmed.ru/view/linden-d-reddy-tb-eds-handbook-of-batteries_d28d60c0a30.html?page=1).
  22. Aurbach D., Pour N. Non-aqueous electrochemistry of magnesium (Mg). - Woodhead, -2011. -P.484–515. doi:10.1533/9780857091413.3.484.
  23. Liebenow C. Reversibility of electrochemical magnesium deposition from Grignard solutions // *Journal of Applied Electrochemistry*. -1997. -Vol.27. -P.221-225.
  24. Truong Q., Devaraju M.K., Honma I. Nanocrystalline MgMnSiO<sub>4</sub> and MgCoSiO<sub>4</sub> particles for rechargeable Mg-ion batteries // *Journal of Power Sources*. -2017. - Vol.361. -P.195–202. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.06.084.
  25. Cain T., Bland L. g.; Birbilis N., Scully, J. R. A Compilation of Corrosion Potentials for Magnesium Alloys // *Corrosion*. -2014. - Vol.70. -P.1043–1051.
  26. Ott J.B., Boerio-Goates J. Chemical thermodynamics: advanced applications. Academic Press: London, UK. 2000; ISBN 978-0-12-530985-1.
  27. Perrault G.G. Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements. -1978. - Vol.8. - P.263–319.
  28. Weast R.C. Handbook of Chemistry and Physics (57th) Fifty Seventh Edition; Fifty Seventh Edition.; CRC Press. -1976;
  29. Alves H., Koster U., Aghion E., Eliezer D. Environmental Behavior of Magnesium and Magnesium Alloys // *Materials Technology*. -2001. - Vol.16. - P.110–126. doi:10.1080/10667857.2001.11752920.
  30. Nordlien J.H., Ono S., Masuko N., Nisancioglu K. A TEM investigation of naturally formed oxide films on pure magnesium // *Corrosion Science*. -1997. - Vol.39. -P.1397–1414. doi:10.1016/S0010-938X(97)00037-1.
  31. Song G., Atrens A., Stjohn D., Nairn J., Li Y. The electrochemical corrosion of

- pure magnesium in 1 N NaCl // *Corrosion Science*. -1997. - Vol.39. -P.855–875. doi:10.1016/S0010-938X(96)00172-2.
32. Pourbaix M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. 2d English ed // National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX. -1974.
  33. Avedesian M.M., Baker H. ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys. -ASM International. -1999. ISBN 978-0-87170-657-7.
  34. Ghali E., Corrosion and protection of Magnesium Alloys // *Materials Science*. - 2000. -Vols.350-351. -P.261-272.
  35. Perrault G.G., The potential-pH diagram of the magnesium-water system // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. -1974. - Vol.51. -P.107–119. doi:10.1016/S0022-0728(74)80298-6.
  36. Gusieva K., Davies C.H.J., Scully J.R., Birbilis N. Corrosion of magnesium alloys: the role of alloying // *International Materials Reviews*. -2015. -V.60. -P.169–194. doi:10.1179/1743280414Y.0000000046.
  37. Cabrera N., Mott N.F. Theory of the oxidation of metals // *Reports on Progress in Physics*. -1949. - Vol.12. -P.163–184. doi:10.1088/0034-4885/12/1/308.
  38. Do T., J. Splinter S., Chen C., McIntyre N. The oxidation kinetics of Mg and Al surfaces studied by AES and XPS // *Surface Science*. -1997. -Vol. 387(1). -P.192-198
  39. Mathaudhu S., Luo A., Neelameggham N., Nyberg E., Sillekens W., Eds., Essential Readings in Magnesium Technology. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer International Publishing. -2016. ISBN 978-3-319-48588-1.
  40. Xu C., Gao W. Pilling-Bedworth ratio for oxidation of alloys // *Mat Res Innovat*. -2000. - Vol.3. -P.231–235. doi:10.1007/s100190050008.
  41. Refson, Wogelius, Fraser, Payne, Lee, Milman, Water chemisorption and reconstruction of the MgO surface // *Phys. Rev., B Condens. Matter*. -1995. - Vol.52. -P.10823–10826.
  42. Shaw B.A., Wolfe R.C. Corrosion of magnesium and magnesium-base alloys // *ASM Handbook*. -2005. - Vol.13. -P.205–227.
  43. Yang Y., Scenini F., Curioni M. A study on magnesium corrosion by real-time imaging and electrochemical methods: relationship between local processes and hydrogen evolution // *Electrochimica Acta*. -2016. - Vol.198. -P.174–184 doi:10.1016/j.electacta.2016.03.043.
  44. Maltseva A., Shkirskiy V., Lefèvre G., Volovitch P. Effect of pH on Mg(OH)<sub>2</sub> film evolution on corroding Mg by in situ Kinetic Raman Mapping (KRM) // *Corrosion Science*. -2019. -Vol.153. -P.272-282
  45. He X., Yan Z., Liang H., Wei Y. Study on Corrosion and Stress Corrosion Cracking Behaviors of AZ31 Alloy in Sodium Sulfate Solution // *Journal of Materials Engineering and Performance*. -2017. - Vol.26. -P.1–11. doi:10.1007/s11665-017-2644-4.
  46. Ončák M., Włodarczyk R., Sauer J. Hydration structures of MgO, CaO, and SrO (001) surfaces // *The Journal of Physical Chemistry*. -2016. - Vol.120. -P.24762–24769. doi:10.1021/acs.jpcc.6b07434.
  47. Ončák M., Włodarczyk R., Sauer J. Water on the MgO(001) Surface: Surface Reconstruction and Ion Solvation // *J. Phys. Chem. Lett*. -2015. - Vol.6. -P.2310–

2314. doi:10.1021/acs.jpcllett.5b00885.
48. Balducci. G., Bravo Diaz L., Gregory D. Recent progress in the synthesis of nanostructured magnesium hydroxide // *CrystEngComm*. -2017. - Vol.19. - P.6067-6084. doi:10.1039/C7CE01570D.
  49. Atrens A., Dietzel W. The Negative Difference Effect and Unipositive Mg<sup>+</sup> // *Advanced Engineering Materials*. -2007. - Vol. 9. -P.292-297.
  50. Song G., Atrens A. Understanding Magnesium Corrosion—A Framework for Improved Alloy Performance // *Advanced Engineering Materials*. -2003. - Vol.5. -P.837–858. doi:10.1002/adem.200310405.
  51. Bender S., Goellner J., Heyn A., Schmigalla S. A new theory for the negative difference effect in magnesium corrosion // *Materials and Corrosion*. -2012. - Vol.63. -P.707–712. doi:10.1002/maco.201106225.
  52. Song G.L., Atrens A. Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys // *Advanced Engineering Materials*. -1999. - Vol.1. -P.11–33.
  53. Thomas S., Medhekar N., Frankel G., Birbilis N. Corrosion mechanism and hydrogen evolution on Mg // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. -2014. - Vol.19. -P.85-94. doi:10.1016/j.cossms.2014.09.005.
  54. Gabbardo A., Frankel G. Anomalous Hydrogen Evolution on Magnesium. / *Magnesium Technology*. -2020, -P.215–216. ISBN 978-3-030-36646-9.
  55. Fajardo S., Frankel G.S. Effect of impurities on the enhanced catalytic activity for hydrogen evolution in high purity magnesium // *Electrochimica Acta*. -2015. - Vol.165. -P.255–267. doi:10.1016/j.electacta.2015.03.021.
  56. Fajardo S., Frankel G.S. Effect of impurities on the enhanced catalytic activity for hydrogen evolution in high purity magnesium // *Electrochimica Acta*. -2015. - Vol.165. -P.255–267. doi:10.1016/j.electacta.2015.03.021.
  57. Song G., Atrens A. Recent Insights into the Mechanism of Magnesium Corrosion and Research Suggestions // *Advanced Engineering Materials*. -2007. - Vol.9. - P.177–183. doi:10.1002/adem.200600221.
  58. Liu L.J., Schlesinger M. Corrosion of magnesium and its alloys // *Corrosion Science*. -2009. - Vol.51. -P.1733–1737. doi:10.1016/j.corsci.2009.04.025.
  59. Shi Z., Jia J., Atrens A. Galvanostatic anodic polarisation curves and galvanic corrosion of high purity Mg in 3.5% NaCl saturated with Mg(OH)<sub>2</sub> // *Corrosion Science*. -2012. - Vol.60. -P.296–308. doi:10.1016/j.corsci.2011.12.002.
  60. Song G.L., Atrens A. Corrosion and Passivation of Magnesium Alloys // *Corrosion Science*. -2016. - Vol.111. doi:10.1016/j.corsci.2016.05.041.
  61. Atrens A., Song G.L., Liu M., Shi Z., Cao F., Dargusch M.S. Review of Recent Developments in the Field of Magnesium Corrosion // *Advanced Engineering Materials*. -2015. - Vol.17. -P.400–453. doi:10.1002/adem.201400434.
  62. Petty R., Davidson A., Kleinberg J. The Anodic Oxidation of Magnesium Metal: Evidence for the Existence of Unipositive Magnesium // *Journal of the American Chemical Society*. -1954. - Vol.76. -P. 363-366. doi:10.1021/ja01631a013.
  63. Song G., Atrens A. Understanding Magnesium Corrosion—A Framework for Improved Alloy Performance // *Advanced Engineering Materials*. -2003. - Vol.5. -P.837–858. doi:10.1002/adem.200310405.
  64. Samaniego A., Hurley B.L., Frankel G.S. On the evidence for univalent Mg //



- Journal of Electroanalytical Chemistry. -2015. - Vol.737. -P.123–128. doi:10.1016/j.jelechem.2014.04.013.
65. Cain T., Madden S.B., Birbilis N., Scully J.R. Evidence of the Enrichment of Transition Metal Elements on Corroding Magnesium Surfaces Using Rutherford Backscattering Spectrometry // J. Electrochem. Soc. -2015. - Vol.162. -P.C.228–C237. doi:10.1149/2.0541506jes.
  66. Kirkland. N.T., Williams. G., Birbilis. N. Observations of the galvanostatic dissolution of pure magnesium // Corrosion Science. -2012. - Vol.65. -P.5–9. doi:10.1016/j.corsci.2012.08.029.
  67. Mohamed Salleh S.H., Thomas S., Yuwono J., Venkatesen K., Birbilis N. Enhanced hydrogen evolution on Mg(OH)<sub>2</sub> covered Mg surfaces // Electrochimica Acta. -2015. doi:10.1016/j.electacta.2015.02.079.
  68. Williams G., Birbili, N., McMurray H.N. The source of hydrogen evolved from a magnesium anode // Electrochemistry Communications. -2013. - Vol.36. -P.1–5. doi:10.1016/j.elecom.2013.08.023.
  69. Nordlien J.H., Ono S., Masuko N., Nisancioglu K. A TEM investigation of naturally formed oxide films on pure magnesium // Corrosion Science. -1997. - Vol.39. -P.1397–1414. doi:10.1016/S0010-938X(97)00037-1.
  70. Santamaria M., Di Quarto F., Zanna S., Marcus P. Initial surface film on magnesium metal: A characterization by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photocurrent spectroscopy (PCS) // Electrochimica Acta. -2007. -V.53. - P.1314–1324. doi:10.1016/j.electacta.2007.03.019.
  71. Birbilis N., King A.D., Thomas S., Frankel G.S., Scully. J.R. Evidence for enhanced catalytic activity of magnesium arising from anodic dissolution // Electrochimica Acta. -2014. - Vol.132. -P.277–283. doi:10.1016/j.electacta.2014.03.133.
  72. Curioni M. The behaviour of magnesium during free corrosion and potentiodynamic polarization investigated by real-time hydrogen measurement and optical imaging // Electrochimica Acta. -2014. - Vol.120. -P.284–292. doi:10.1016/j.electacta.2013.12.109.
  73. Curioni M., Scenini F., Monetta T., Bellucci F. Correlation between electrochemical impedance measurements and corrosion rate of magnesium investigated by real-time hydrogen measurement and optical imaging // Electrochimica Acta. -2015. - Vol.166. -P.372–384. doi:10.1016/j.electacta.2015.03.050.
  74. Balbuena P.B., Wang Y. Lithium-ion Batteries: Solid-electrolyte Interphase / Imperial College Press. -2004. ISBN 978-1-86094-644-8.
  75. Lu Z., Schechter A., Moshkovich M., Aurbach D. On the electrochemical behavior of magnesium electrodes in polar aprotic electrolyte solutions // Journal of Electroanalytical Chemistry. -1999. -Vol.466. -P.203–217. doi:10.1016/S0022-0728(99)00146-1.
  76. Gofer. Y., Turgeman R., Cohen H., Aurbach D. XPS investigation of surface chemistry of magnesium electrodes in contact with organic solutions of organochloroaluminate complex salts // Langmuir. -2003. -Vol.19. -P.2344–2348. doi:10.1021/la026642c.

77. Sun X.Q., Duffert V, Mehdi B.I., Nazar L.F. Investigation of the mechanism of mginsertion in birnessit in nonaqueous and aqueous rechargeable mg-ion batteries // *Chemistry Materials*. -2016. -P.534–542.
78. Nam K., Kim S., Lee S., Salama M., Shterenberg I., Gofer Y., Kim J.-S., Yang E., Park C., Kim J.-S. et al. The High Performance of Crystal Water Containing Manganese Birnessite Cathodes for Magnesium Batteries // *Nano letters*. -2015. -Vol.15. doi:10.1021/acs.nanolett.5b01109.
79. Aurbach D., Lu Z., Schechter A., Gofer Y., Gizbar H., Turgeman R., Cohen Y., Moshkovich M., Levi E. Prototype systems for rechargeable magnesium batteries // *Nature*. -2000. -Vol.407. -P.724. doi:10.1038/35037553.
80. NuLi Y., Yang J., Li Y., Wang J. Mesoporous magnesium manganese silicate as cathode materials for rechargeable magnesium batteries // *Chem. Commun*. -2010. -Vol.46. -P.3794. doi:10.1039/c002456b.
81. Liang Y., Feng R., Yang S., Ma H., Liang J., Chen J. Rechargeable Mg Batteries with Graphene-like MoS<sub>2</sub> Cathode and Ultrasmall Mg Nanoparticle Anode // *Advanced Materials*. -2011. -Vol.23. -P.640–643. doi:10.1002/adma.201003560.
82. Kim H.S., Arthur T.S., Allred G.D., Zajicek J., Newman J.G., Rodnyansky A.E., Oliver A.G., Boggess W.C., Muldoon, J. Structure and compatibility of a magnesium electrolyte with a sulphur cathode // *Nature Communications*. -2011. -Vol.2. -P.427. doi:10.1038/ncomms1435.
83. Mesallam M., Sheha E., Kamar E., Sharma N. Graphene and magnesiated graphene as electrodes for magnesium ion batteries // *Materials Letters*. -2018. -Vol.232. -P.103-106. doi:10.1016/j.matlet.2018.08.080.
84. Xia Q., Li W., Miao Z., Chou S., Liu, H. Phosphorus and phosphide nanomaterials for sodium-ion batteries // *Nano Res*. -2017. -Vol.10. -P.4055–4081. doi:10.1007/s12274-017-1671-7.
85. Zhang C., Anderson G., Dharmasena R., Sumanasekera G., Yu M. Phosphorene as an Anode Material for High Performance Lithium-Ion Battery: First Principle Study and Experimental Measurement // -2016. -P.1-52.
86. Sun J., Lee H.-W., Pasta M., Yuan H., Zheng G., Sun Y., Li Y., Cui Y. A phosphorene-graphene hybrid material as a high-capacity anode for sodium-ion batteries // *Nature nanotechnology*. -2015. -Vol.10. -P.980-985. doi:10.1038/nnano.2015.194.
87. Sibari A., Kerrami Z., Kara A., Hamedoun. M., Benyoussef A., Mounkachi O., Benaissa M. Adsorption and diffusion on a phosphorene monolayer: a DFT study // *Journal of Solid State Electrochemistry*. -2018. -Vol.22. -P.11-16. doi:10.1007/s10008-017-3703-3.
88. Hembram. K., Jung H., Yeo B., Pai S., Lee H.J., Lee K.-R., Han S.S. Comparative First-Principles Study of the Lithiation, Sodiation, and Magnesium of Black Phosphorus for Li-, Na-, and Mg-Ion Batteries // *Phys. Chem*. -2016. -Vol.18. doi:10.1039/C6CP02049F.
89. Siegal M., Yelton W., Perdue B., Gallis D., Schwarz H. Nanoporous-Carbon as a Potential Host Material for Reversible Mg Ion Intercalation // *Journal of The Electrochemical Society*. -2016. -Vol.163. -P.A1030–A1035. doi:10.1149/2.0851606jes.

90. Cho H., Son H., Kim D.-H., Lee M., Boateng S., Han H., Kim.K-Vol., Kim S., Choi H., Song T. et al. Impact of Mg-Doping Site Control in the Performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Li-Ion Battery Anode: First-Principles Predictions and Experimental Verifications // *The Journal of Physical Chemistry*. -2017. -Vol.121. -P.14994-15001. doi:10.1021/acs.jpcc.7b01475.
91. Malyi. O., Tan. T., Manzhos S. In search of high performance anode materials for Mg batteries: Computational studies of Mg in Ge, Si, and Sn // *Journal of Power Sources*. -2013. -Vol.233. -P.341-345. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.01.114.
92. Singh N., Arthur T., Ling C., Matsui M., Mizuno F. A high energy-density tin anode for rechargeable magnesium-ion batteries // *Chemical communications (Cambridge, England)*. -2012. -Vol.49. -P.149-151. doi:10.1039/c2cc34673g.
93. Arthur T.S., Singh N., Matsui M. Electrodeposited Bi, Sb and  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  alloys as anodes for Mg-ion batteries // *Electrochemistry Communications*. -2012. -Vol.16. -P.103–106. doi:10.1016/j.elecom.2011.12.010.
94. Shao Y., Meng G., li X., Nie Z., Zuo P., Li G., Liu T., Xiao J., Cheng Y., Wang C., et al. Highly Reversible Mg Insertion in Nanostructured Bi for Mg Ion Batteries // *Nano letters*. -2013. -Vol.14. -P.255-260. doi:10.1021/nl403874y.
95. Liu Z., Lee J., Xiang G., Glass H.F.J., Keyzer E.N., Dutton S.E., Grey C.P. Insights into the electrochemical performances of Bi anodes for Mg ion batteries using  $^{25}\text{Mg}$  solid state NMR spectroscopy // *Chem. Commun.* -2017. -Vol.53. -P.743–746. doi:10.1039/C6CC08430C.
96. Tan Y.-H., Yao W., Zhang T., Ma T., Lu L.-L., Zhou F., Yao H.-B., Yu S.-H. High Voltage Magnesium-ion Battery Enabled by Nanocluster  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  Alloy Anode in Noncorrosive Electrolyte // *ACS Nano*. -2018. -Vol.12. -P.5856-5865. doi:10.1021/acsnano.8b01847.
97. Ramanathan M., Benmayza A., Prakash J., Singh N., Mizuno F. A Porous Electrode Model for the Magnesiumation and Demagnesiumation of a Bismuth Electrode in Rechargeable Magnesium-Ion Cells // *J. Electrochem. Soc.* -2016. -Vol.163. -P.A477–A487. doi:10.1149/2.0581603jes.
98. Penki T.R., Valurouthu G., Shivakumara S., Sethuraman V.A., Munichandraiah N. In situ synthesis of bismuth (Bi)/reduced graphene oxide (RGO) nanocomposites as high-capacity anode materials for a Mg-ion battery // *New J. Chem.* -2018, -Vol.42. -P.5996–6004. doi:10.1039/C7NJ04930G.
99. DiLeo R.A., Zhang Q., Marschilok A.C., Takeuchi K.J., Takeuchi E.S. Composite Anodes for Secondary Magnesium Ion Batteries Prepared via Electrodeposition of Nanostructured Bismuth on Carbon Nanotube Substrates // *ECS Electrochem. Lett.* -2015. -Vol.4. P.A10–A14, doi:10.1149/2.0081501eel.
100. Jin W., Li Z., Wang Z., Fu Y.Q. (Richard) Mg ion dynamics in anode materials of Sn and Bi for Mg-ion batteries // *Materials Chemistry and Physics*. -2016. -Vol.182. -P.167-172. doi:10.1016/j.matchemphys.2016.07.019.
101. Liu M., Rong Z., Malik R., Canepa P., Jain A., Ceder G., Persson K. Spinel Compounds as Multivalent Battery Cathodes: A Systematic Evaluation Based on ab initio Calculations // *Energy Environ. Sci.* -2015. -Vol.964. doi:10.1039/C4EE03389B.
102. Ong S., Chevrier V., Hautier G., Jain A., Moore C., Kim S., Ma X., Ceder G.

- Voltage, Stability and Diffusion Barrier Differences between Sodium-ion and Lithium-ion Intercalation Materials // *Energy Environ. Sci.* -2011. -Vol.4. -P.3680–3688. doi:10.1039/C1EE01782A.
103. Singh N., Arthur T.S., Ling C., Matsui M., Mizuno F. A high energy-density tin anode for rechargeable magnesium-ion batteries // *Chem. Commun.* -2012. -Vol.49. -P.149–151. doi:10.1039/C2CC34673G.
104. Aydinol K., Kohan A., Ceder G. Ab Initio Study of Lithium Intercalation in Metal Oxides and Metal Dichalcogenides // *Physical Review.* -1997. -Vol.56. -P.1353–1365. doi:10.1103/PhysRevB.56.1354.
105. Putungan. D.B., Lin S.-H., Kuo J.-L. Metallic VS<sub>2</sub> Monolayer Polytypes as Potential Sodium-Ion Battery Anode via ab Initio Random Structure Searching // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* -2016. -Vol.8. -P.18754–18762. doi:10.1021/acsami.6b03499.
106. Murgia F., Stievano L., Monconduit L., Berthelot R. Insight into the electrochemical behavior of micrometric Bi and Mg<sub>3</sub>Bi<sub>2</sub> as high performance negative electrodes for Mg batteries // *J. Mater. Chem.* -2015. Vol.3. -P.16478-16485. doi:10.1039/C5TA04077A.
107. Мальчик Ф. Изучение кинетических характеристик процессов жидкофазного окисления и восстановления LiFePO<sub>4</sub>. Диссертация на соискание ученой степени доктора философии (PhD), УДК 541.136/.136.88. КазНУ имени аль-Фараби, -2017. С.26-32.
108. Lee G.-W., Ryu J., Han W., Ahn K., Oh S. Effect of slurry preparation process on electrochemical performances of LiCoO<sub>2</sub> composite electrode // *Journal of Power Sources.* -2010. -Vol.195. -P.6049–6054. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.12.101.
109. Cho K., Kwon Y.; Youn J., Song Y. Interaction analysis between binder and particles in multiphase slurries // *The Analyst.* -2013. -Vol.138. -P.2044-2050. doi:10.1039/c3an36720g.
110. Hawley W.B., Li J. Beneficial rheological properties of lithium-ion battery cathode slurries from elevated mixing and coating temperatures // *Journal of Energy Storage.* -2019. -Vol.26. -P.100994. doi:10.1016/j.est.2019.100994.
111. Lee KY., Liu LD., Ta-Jo L. Minimum wet thickness in extrusion slot coating. *Chem Engineering Science* 1992, 1703–1713.
112. Abildina A.K., Argimbayeva A.M., Kurbatov A., Bakhytzhay Y., Rakhymbay, G., Wark, M., Bottke, P. Study of Polarization Characteristics of Corrosion Films on Magnesium in Sulfate-Containing Electrolytes // *Applied Sciences.* -2020. -Vol.10. -P.1406-1422. doi:10.3390/app10041406.
113. Makar G.L., Kruger, J. Corrosion of magnesium // *International Materials Reviews.* -1993. -Vol.38. -P.138–153. doi:10.1179/imr.1993.38.3.138.
114. Cabrera N., Mott N.F. Theory of the oxidation of metals // *Rep. Prog. Phys.* -1949. -Vol.12. -P.163–184. doi:10.1088/0034-4885/12/1/308.
115. Song G. *Corrosion of Magnesium Alloys.* Woodhead Publishing. -2011.
116. Pardo A. Merino M., Coy A.E., Arrabal R., Viejo F., Matykina E. Corrosion Behaviour of Magnesium/Aluminium Alloys in 3.5wt.% NaCl // *Corrosion Science.* -2008. -Vol.50. -P.823–834. doi:10.1016/j.corsci.2007.11.005.

117. Smithson G.L., Bakhshi N.N. The kinetics and mechanism of the hydration of magnesium oxide in a batch reactor // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. -1969. -Vol.47. -P.508–513. doi:10.1002/cjce.5450470602.
118. Tang X., Guo L., Chen C., Liu Q., Li T., Zhu Y. The analysis of magnesium oxide hydration in three-phase reaction system // *Journal of Solid State Chemistry*. -2014. -Vol.213. doi:10.1016/j.jssc.2014.01.036.
119. Adomavichute B.B., Yanitcki I.V., Viktoris B.N. Learning system MgO-MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O. *Lietuvos TSR Mokslu Akademijos Darbai*. -1961. -Vol.2. -P.219–226.
120. Derevianco V.N., Maksimenko A.A., Begun A., Grishko H.M. Studies of chemical interaction of magnesium oxide and electrolyte salt solution / *Dnieper State Academy of Civil Engineering and Architecture*. -2015. -Vol.7. -P.76–83. doi:eLIBRARY ID: 24504979.
121. Peled E. The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model // *J. Electrochem. Soc.* -1979. 1-Vol.26. -P.2047–2051. doi:10.1149/1.2128859.
122. Wang N., Wang R., Feng Y., Xiong W., Zhang J., Deng M. Discharge and corrosion behaviour of Mg-Li-Al-Ce-Y-Zn alloy as the anode for Mg-air battery // *Corrosion Science*. -2016. -Vol.112. -P.13–24. doi:10.1016/j.corsci.2016.07.002.
123. Chen J., Wang J., Han E., Dong J., Ke W. AC impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of an AZ91 magnesium alloy in 0.1 M sodium sulfate solution // *Electrochimica Acta*. -2007. -Vol.52. -P.3299–3309. doi:10.1016/j.electacta.2006.10.007.
124. Zheng T., Hu Y., Yang S. Effect of grain size on the electrochemical behavior of pure magnesium anode // *Journal of Magnesium and Alloys*. -2017. -Vol.5. -P.404-411. doi:10.1016/j.jma.2017.09.003.
125. Abildina A.K., Agimbayeva A.M., Urazkeldiyeva D.A. Reduction of magnesium on a bismuth substrate in dimethylformamide solution // *Reports of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan*. -2019. -Vol.324. -P.32-38.
127. Shao Y., Meng G., Li X., Nie Z., Zuo P., Li G., Liu T., Xiao J., Cheng Y., Wang C. et al. Highly Reversible Mg Insertion in Nanostructured Bi for Mg Ion Batteries // *Nano letters*. -2013. -Vol.14. -P.255-260. doi:10.1021/nl403874y.